

수질 중 유기인계 농약류, Diazinon과 Parathion의 숙련도 시험용 시료 개발

이정엽 · 최원석 · 정영철 · 최재원 · 김윤석[†]

K-water융합연구원 수질연구센터

Development of Standard Materials for Proficiency Testing of Diazinon and Parathion in Water

Jeong-Yeop Lee, Won-Seok Choi, Young-Cheol Jeong, Jaewon Choi, and Yun S. Kim[†]

Water Quality Analysis Center, K-water Convergence Institute, Daejeon 34350, Korea

Received February 24, 2017/Revised April 1, 2017/Accepted April 28, 2017

Proficiency testing is one of means to assess the facility management and analytical technology of chemicals in each field. In this study, diazinon and parathion, which are primary items among the compounds of drinking water criteria in Korea, will be tested to check the homogeneity and stability of proficiency testing conducted by the Drinking Water Division in accordance with ISO 13528:2015 Annex B. The homogeneity of the prepared samples, including two pesticides, was assessed for 12 samples, which were selected at random, by using the statistical analysis of variance (one-way layout design). For the stability of the two pesticides, they were tested at three different temperatures, cool, room level, and hot, in this study. As a statistic result of diazinon, the F ratio (1.086) was smaller than the F critical value (2.717), and for parathion, the F ratio (1.371) was smaller than the F critical value (2.717). Also, for the assessment on stability, since the homogeneity test result is 0.3 times smaller than the standard deviation, the stability of the proficiency testing samples were carefully secured in accordance with KS Q ISO 13528 in this study.

Key words: Proficiency testing, Diazinon, Parathion, Water, Statistical analysis

1. 서 론

숙련도 시험은 시험자 및 시험기관의 시험능력 평가 외에 시험결과의 품질관리 보증 수단 중 하나이다. 한국 인정기구(KOLAS)의 경우 “공인기관인정제도 운영요령”에 공인시험기관들이 숙련도 시험을 최소 3년에 1회 이상 참가하도록 규정하고 있다.¹⁾ 근년, 국내의 공인기관들은 숙련도시험이 필수적이거나, 국내 시험 프로그램 부족으로 대부분 해외에 의존하고 있는 실정이다. 특히 수질분야 숙련도 프로그램은 국내에서 유일하게 K-water의 수질연구센터가 운영하고 있다.

최근, 한국수자원공사(K-water)에서 수년간 설문조사

한 결과, 수질 품질 향상에 있어서 수질 중 먹는물 항목의 분석수요가 급증하고 있으며, 수질 중 유기물 항목의 숙련도시험 프로그램 운영요청이 늘어나고 있는 추세이다(K-water 수질연구센터 2015년 공인기관 경영평가 설문조사자료, 2015). 따라서 수질 중 Diazinon 및 Parathion 항목에 대한 숙련도용 시료를 제조하여 안정성과 균질성이 확보된 수질 중 유기인계 농약류 표준시료로써 제조방법 및 국제적 소급성이 확보된 수질 숙련도시료 개발을 목표로 하였다.

유기인계 농약류 중 다이아지논(Diazinon)과 파라티온(Parathion)은 국내에서 먹는물 수질기준항목으로서 말라티온(Malathion)과 페니트로티온(Fenitrothion)과 함께

[†]To whom correspondence should be addressed.

1991년 법정항목으로 추가되었다. 본 유기인계 농약류는 일반적으로 가스크로마토그래프-질소인검출기(GC-NPD)를 이용한 분석법²⁾이 주로 사용되고 있으며, 그 외 가스 크로마토그래프-질질량분석기(GC-MS)와 액체크로마토그래프-질량분석기(LC-MS) 등 여러 가지 분석법들이 적용되어 분석되고 있다. 또한 전처리 방법으로는 기존의 고체상 추출법과 액액 추출법보다는 막대교반추출자(SBSE)를 이용한 가열탈착 가스크로마토그래프 질량분석기법(TD-GC-MS)이 최근 연구되고 있다. 국내 수질공정시험기준에 의하면, 이 두 항목의 정량한계는 0.000 5 mg/L이며 정확도는 75~125% 수준으로 분석되고 있다.²⁾ 수질에서 이들 항목을 검출하기 위해서는 전처리법과 농축단계에서 일정한 조건을 유지해야하는 숙련된 기술들이 필요한 실정이다. 따라서 숙련도용 시료 조제에 있어서 시료의 높은 균질성과 안정성이 요구되고 있으며 국제법 ISO 13528을 기준으로 평가되어진다.^{3,4)}

Diazinon과 Parathion의 수질기준에 대하여 외국의 기준과 비교하였을 때, 국내는 각각 0.02 mg/L와 0.06 mg/L이나, 일본은 Diazinon이 0.005 mg/L로 설정되어있으며, 호주는 각각 0.003 mg/L와 0.01 mg/L이고, 캐나다는 0.02 mg/L와 0.05 mg/L로 설정되어 있다.⁵⁾ 이는 일본과 호주의 경우, 우리나라보다 매우 높은 기준을 유지하고 있으며 캐나다는 국내 기준과 유사한 수준인 것으로 나타났다. 이와 같은 기준의 관점에서 고려할 때, 국제적으로 유기인계 농약류의 분석신뢰도 향상이 필요하며 유기인계 농약류 숙련도 시험 시 요구되는 높은 시료 조제 기술의 개발이 필요할 것이다. 국내에서는 유일하게 수질 중 유기인계 농약류에 대해서 처음으로 숙련도 시료 개발을 검토하였고 국제기준에 기반을 둔 국제적 동등성과 과학적 타당성을 확보할 필요가 있다.

본 연구는 수질 중 Diazinon 및 Parathion의 숙련도 프로그램 개발에 대한 내용으로 숙련도 시료의 조제, 그리고 시료의 균질성과 안정성 평가에 대한 내용을 자세

히 보고하고자 하며, 본 연구의 내용이 수질 중 유기인계 농약류 숙련도시험에 효과적으로 기여될 수 있을 것으로 판단한다. 향후 국제규격이 요구하는 수질의 특성을 반영한 숙련도 표준시료를 공급함으로써 분석능력 평가의 질적 개선을 향상시키고 국제적 적합성 확보가 가능한 숙련도 운영을 하기 위한 중요한 자료가 될 것으로 판단한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 수질 중 유기인계 농약류 시료

숙련도용 시료 제조를 위하여 인증 표준물질(CRM)급으로 Diazinon 및 Parathion 표준원액(1000 mg/L in ACN)을 Restek 사(USA)로부터 구매하여 사용하였다. 순도는 두 항목 모두 99.8% 이상의 것을 사용하였고, 조제 농도 범위는 0.01~1 mg/L 수준에서 조제하여 10 mL를 숙련도용 시료로 사용하였다.

2.2. 기기 분석

수질 중 유기인계 농약(Diazinon, Parathion) 분석은 질소인 검출기(NPD, nitrogen phosphorus detector) 부착의 가스크로마토그래프 분석기 (GC-NPD)로 분석하였다. 숙련도 시료 분석에 따른 기기분석조건은 Table 1에 나타내었다. 컬럼은 안지름 0.20 mm, 필름두께 0.33 μ m, 길이 30 m의 cross-linked 5% polymethylsiloxane (Ultra-2)를 사용하였고, 운반기체는 부피백분율 99.999% 이상의 헬륨을 사용하여 유량은 1.0 mL/min, 시료도입부 온도는 300°C, 오븐 온도는 50~300°C로 사용하였다(Table 1).

2.3. 숙련도용 시료 조제

숙련도 시료 조제는 먹는물 수질오염공정시험기준 및 Standard Method를 적용하여 숙련도시험용 시료로 조제

Table 1. The analytical conditions of GC-NPD

Items	Contents					
Column	Ultra-2 (cross-linked 5% polydimethylsiloxane, 30 m length \times 0.20 mm i.d. \times 0.33 μ m thickness)					
Carrier gas (flow)	He (1.0 mL/min)					
Split ratio	1/10					
Injector temp.	300°C					
Detector temp.	280°C					
Oven temp.	Temp. (°C)	Hold time (min)	Rapid (°C/min)	Temp. (°C)	Hold time (min)	
	50	3	10	300	5	

하였다⁶⁻¹²⁾. 숙련도 시료는 균질도와 안정도 평가를 위한 10배 희석 농도를 감안하여, 메탄올(HPLC grade급)을 1/2정도 채운 2 L 부피플라스크에 Diazinon과 Parathion의 표준물질을 각각 1 mL와 2 mL를 시린지로 정밀하게 취한 다음, 2 L 플라스크의 눈금까지 정확히 메탄올을 채우고, 천천히 흔들어 섞은 후 미리 세척된 2 L 유리병에 옮긴다. 조제된 표준용액은 잘 세척된 피펫으로 10 mL씩 취하여, 숙련도 시료 보관용 갈색애플(10 mL)에 넣는다. 그 후 전용토치로 애플을 밀봉 후 애플 별로 번호(#1~#198)를 부여한다. 마지막 단계로 번호를 부여한 애플 중 무작위로 균질성 확인용 시료 12개와 안정성 확인용 시료 72개를 무작위로 선정하여, 즉시 균질성(1차 안정도) 확인 시험을 실시하였다(Fig. 1).

정량범위 내의 5개의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25% 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하였다. 본 숙련도시험에서는 Diazinon, Parathion 표준용액을 1 mg/L로 희석하여, 단계별로 5, 10, 20, 50, 100, 200 $\mu\text{g/L}$ 로 희석하여 검정곡선의 직

선성을 검증하였으며, Diazinon과 Parathion 모두 0.99 이상으로 검정곡선의 유효성이 확인되었다.

방법검출한계(MDL, method of detection limit) 및 정량한계(LOQ, limit of quantitation)는 표준용액을 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 분석하여, 표준편차를 구하고, 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타내었다. 본 숙련도 시험의 Diazinon과 Parathion의 MDL은 각각, 0.05 $\mu\text{g/L}$ 와 0.04 $\mu\text{g/L}$ 로 양호하게 평가되었으며, LOQ 역시 각각 0.15 $\mu\text{g/L}$ 와 0.13 $\mu\text{g/L}$ 으로 매우 우수하게 나타내었다. 정확도는 첨가시료를 분석한 농도와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도와의 차이에 대한 첨가농도의 상대백분율로서 나타냈으며 본 숙련도 시험의 Diazinon, Parathion의 정확도는 각각 96.29와 97.43%로 정도관리 목표값을 만족하였으며, 정밀도 역시 각각 3.04%와 2.57%로 목표값인 25% 이내를 만족시켰다 (Table 2).

2.4. 균질성과 안정성

숙련도시료는 K-water에서 직접 자체 조제하였고, 국제 규격 ISO 13528에 의해서 균질성 및 안정성 등 시

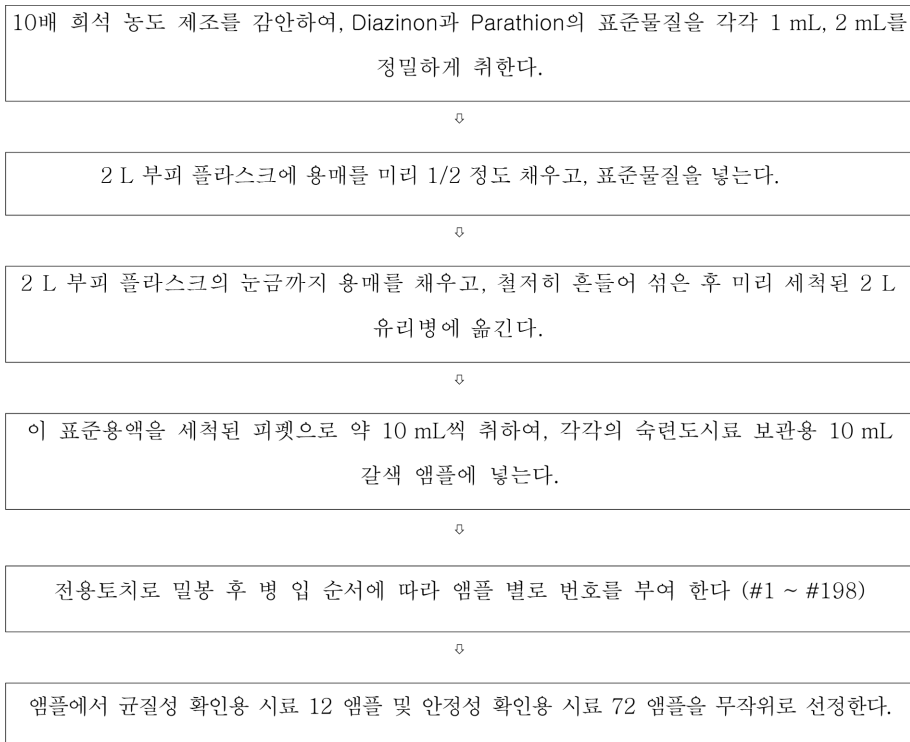


Fig. 1. The process of measurement for proficiency testing sample.

Table 2. The QA/QC of diazinon and parathion for proficiency testing

	Diazinon	Parathion	Required value
MDL* ($\mu\text{g/L}$)	0.05	0.04	
LOQ** ($\mu\text{g/L}$)	0.15	0.13	0.5
Recovery (%)	96.3	97.4	(75~125)
Precision (%)	3.04	2.57	25 >

*MDL: method of detection limit, **LOQ: limit of quantitation.

료의 유효성 평가를 하였다. 인증 표준물질(CRM)을 각각 목표 농도에 맞추어 조제하여 균질성과 안정성을 평가하였다. 객관적인 신뢰성 검증을 위하여 사용된 통계 방법은 ISO 13528 부속서 B 및 F-검증의 분산분석(ANOVA)에 규정된 절차에 따라 실시하였다^{3,4)}.

3. 결과 및 고찰

3.1. 균질성 평가

균질성 평가는 숙련도 시험을 위해 제조되어진 최종 표준시료(198개 앰플) 중 무작위로 12개의 앰플을 선정한 후, 각 앰플마다 상하로 2회 분취한 총 24개의 시료를 10배 희석하여 질소인 검출기를 사용한 가스 크로마

토그래프 분석기(GC-NPD)로 분석하였다(Fig. 2).

각 시료당 2개(상층부, 하층부)를 준비하여 반복성 조건 하에서 측정하여 평균, 시료 내 표준편차, 시료 간 표준편차를 계산하였다. 시료 간 표준편차(S_S)를 숙련도 측정에 대한 표준편차(σ_{pt})와 비교하여 다음 (1) 식과 같다면 시료는 적당히 균질하다고 본다(ISO 13528)³⁾.

$$S_S \leq 0.3\sigma_{pt} \quad (1)$$

F-검증은 비교집단이 두 개 이상일 때 사용되는 분석 방법으로, 집단 분산(variance)을 이용해서 집단 간의 차이를 검정하는 방법이다. 특정집단의 분산은 그 집단을 구성하고 있는 표본들의 특성이 이질적(heterogene-

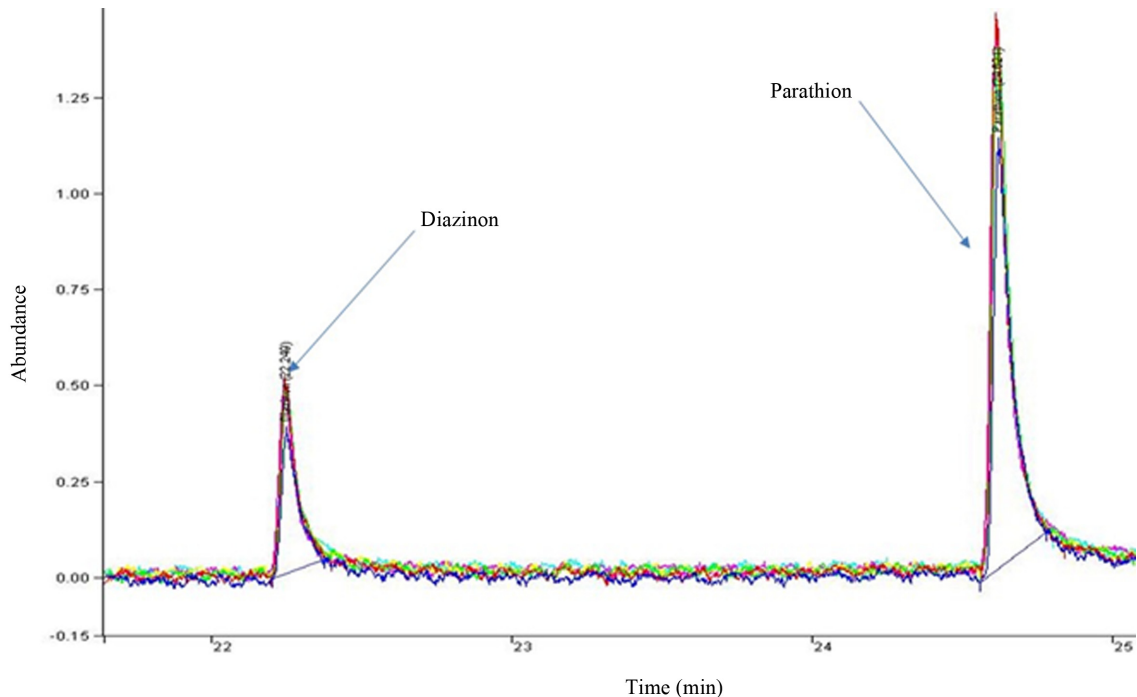


Fig. 2. The chromatograms of diazinon and parathion as a standard material for the proficiency testing.

ous) 또는 동질적(homogeneous)인지를 추정할 수 있다. 분산분석(ANOVA; analysis of variance)은 두 개 혹은 그 이상의 모집단 사이의 한 개의 검증변수(종속변수 또는 결과변수)에 대한 통계적 유의성을 검증하는 분석기법으로, 명목척도로 구해진 독립변수(혹은 처치변수; treatment variable)와 등간 척도 혹은 비율척도로 얻어진 종속변수(결과변수) 사이의 관계를 규명하게 된다. ANOVA를 통해 얻은 결과를 바탕으로 각 표본들이 동일한 평균을 보유하고 있는 모집단에서 추출되었는지의 여부를 추정할 수 있으며, 분산분석에서는 F검증 통계량이 이용된다. ANOVA는 오차에 비해 영향이 큰 요인을 찾아낸다. F-검증의 일원배치법 분산분석(one way ANOVA)을 이용한 숙련도 시료의 균질성을 평가한(유의수준 0.05) 결과, Diazinon은 F비가 1.086이고, F 기각치는 2.717으로 나타났으며, Parathion은 F비가 1.372, F 기각치가 2.717로, 두 항목 모두 F비가 F 기각치보다 작으므로 숙련도 시료의 균질성이 확보된 것으로 판단되었다(Table 3).

숙련도 표준편차(σ_{pt})의 결정은 ISO 13528에서는 여러 가지 방법을 제시하고 있으며, 여기에는 규정값, 인지에

의한 방법, 일반모델로부터 유도된 값, 정밀 실험의 결과로부터 얻은 값 또는 한 라운드의 숙련도 시험에서 얻은 자료로부터 값을 도출할 수 있다^{3,4)}. 본 연구에서는 수질분야 숙련도 운영에 맞는 “일반모델로부터 유도된 값”을 사용하였고, THOMPSON 방정식(2)을 이용하였다⁷⁾.

$$\sigma = 0.22 c, \text{ when } c < 1.2 \times 10^{-7} \quad (2)$$

Diazinon은 시료 간 균질도(S_S , 0.000 131)가 이 σ_{pt} (0.003 281)보다 작으므로 숙련도 시료의 균질성이 확보되었다는 것을 확인할 수 있었다. Parathion도 S_S (0.000 298)가 σ_{pt} (0.006 614)보다 작으므로 숙련도 시료의 균질성이 확보되었다는 것을 확인할 수 있었다(Table 4).

3.2. 안정성 평가

숙련도용 시료의 안정성 평가는 시료 운송기간 등을 감안하여 시료 제조 후 약 4주동안 5시점에서 냉장, 실온 그리고 가혹 조건에서 보관한 시료들 중 각각 6개씩을 선별하여 경과일수 및 온도변화에 따른 시료의 안정성을 평가하였다. 안정성 점검에 대한 측정 기준은 균질

Table 3. The single factor of variance (ANOVA)

Compounds	Factor	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Diazinon	Between groups	9.45833E-06	11	8.5985E-07	1.086 1	0.442 1	2.717 3
	Within groups	9.5E-06	12	7.9167E-07			
	Total	1.89583E-05	23				
Parathion	Between groups	1.45E-05	11	1.3E-06	1.371 5	0.297 2	2.717 3
	Within groups	1.15E-05	12	9.6E-07			
	Total	2.6E-05	23				

Table 4. The homogeneity of diazinon and parathion based on ISO 13528

Definition	Unit	Formular	Value	
			Diazinon	Parathion
Within-bottle homogeneity	s_w	$\sqrt{(M_{within})}$	0.000 890	0.000 979
Between-bottle homogeneity	S_S	$\sqrt{((M_{among} - M_{within})/n_0)}$	0.000 131	0.000 298
Standard deviation	σ	$0.22 \times c$	0.010 936	0.022 046
PT standard deviation	σ_{pt}	$0.3 \times \sigma$	0.003 281	0.006 614

Table 5. The stability of diazinon and parathion

	Formular	Compounds	
		Diazinon	Parathion
Ave. of homogeneity	$\bar{x}...$	0.049 71	0.100 21
Ave. of stability	$\bar{y}...$	0.049 60	0.099 76
difference	$ \bar{x}... - \bar{y}... $	0.000 11	0.000 45
σ_{PT}		0.010 94	0.022 05
$0.3\sigma_{PT}$		0.003 28	0.006 61

성 점검에서 얻어진 측정의 일반 평균과 안정성 점검에서 얻어진 결과의 일반평균과 비교하여 $0.3\sigma_{pt}$ 보다 작으면 적절히 안정하다 판단하고, 관계식은 (3)과 같다⁸⁾.

$$|\bar{x}\dots-\bar{y}\dots| < 0.3\sigma_{pt} \quad (3)$$

Diazinon과 Parathion의 안정성 측정결과를 균질성 평균과 비교하였다(Table 5). 관계식과 비교한 결과, 이 두 항목의 균질성 평균과 안정성 평균 차이값이 $0.3\sigma_{pt}$ 보다 작으므로 시료의 안정성은 숙련도 시료로서의 조건을 만족한다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에 의해서 수질 중 Diazinon 및 Parathion 숙련도시료에 대한 균질성과 안정성이 평가되었다. 일반적 분석방법에 따라 수질 중 유기인계농약 분석에 사용하는 NPD 검출기 부착의 가스크로마토그래프 분석기(GC-NPD)로 분석하였고, 균질성 및 안정성은 국제 표준에 준한 기준을 만족하는 것으로 나타났다. 균질성의 경우 통계적 분석법인 분산분석(일원배치법)결과 균질성이 확보되었다. 즉, 균질도 검증은 $S_s \leq 0.3\sigma_{pt}$ 이므로 병간 균질도가 숙련도 표준편차보다 작으므로 숙련도 시료의 균질성은 만족된 것으로 판단하였다. 안정성의 경우, 시료 운송기간 등을 감안하여 시료 제조 후 약 4주간 5시점에서 냉장, 실온 그리고 가혹 조건에서 안정성을 평가한 결과, Diazinon과 Parathion 두 항목 모두 평균 차이값이 $0.3\sigma_{pt}$ 보다 작으므로 제조 시료의 안정성은 숙련도 시료로서의 조건을 만족한 것으로 판단되었다. 따라서 본 연구에서는 제조한 수질 중 유기인계 농약류 시료가 숙련도시험을 운영함에 있어서 적합한 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 국가기술표준원의 적합성정책분야의 학술 연구용역사업의 일환으로 수행되었습니다(제2016-169호).

참고문헌

1. 한국교정시험인정기구, “숙련도시험 운영기준”, **2015**.
2. 수질공정시험기준, **2015**, 2015-76.
3. ISO 13528, “Statistical methods for use in proficiency testing inter laboratory comparisons”, **2015**.
4. 김명옥, 정인영, 이혜리, 김금희, 최성현, 이두희, 이원석, 최종우, 권오상, *한국환경분석학회지*, **2015**, 59-66.
5. 국립환경과학원, “각국의 수질관련 기준 비교분석”, **2000**.
6. ISO Guide 35, “Reference materials - General and statistical principle for Certification”, **2006**.
7. M. Thompson, “Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing”, *Analyst*, **2000**, 125, 385-386.
8. ISO/IEC 17043, “Conformity assessment-General requirements for proficiency testing”, **2010**.
9. ISO/IEC Guide 43-2, “Proficiency testing by inter laboratory comparisons-Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies”, **1997**.
10. ISO/IEC 5725-2, “Accuracy of measurement methods and results-part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method”, **2002**.
11. ISO/CEI/Suppl. 1 Guide 98-3, “Uncertainty of Measurement, Part 3: Guide to the expression of Uncertainty in Measurement”, **2008**.
12. IUPAC, “The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories”, *Pure and Applied Chemistry*, **2006**, 78, 145-196.