

Research Article

Open Access

불확도 추정을 통한 토마토 페이스트에서 카드뮴 및 납 분석의 오차 발생 요인 규명

김지영, 김영준,¹ 류지혁, 이지호, 김민지, 강대원, 임건재, 홍무기, 신영재,² 김원일*

국립농업과학원 농산물안전성부, ¹서울대학교 농생명공학부 WCU바이오모듈레이션전공, ²단국대학교 환경원예학과

A Study on the Factors Causing Analytical Errors through the Estimation of Uncertainty for Cadmium and Lead Analysis in Tomato Paste

Ji-Young Kim, Young-Jun Kim¹, Ji-Hyock Yoo, Ji-Ho Lee, Min-Ji Kim, Dae-Won Kang, Geon-Jae Im, Moo-Ki Hong, Young-Jae Shin² and Won-Il Kim* (Department of Agro-Food Safety, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Suwon 441-707, Korea, ¹WCU Biomodulation Major, Department of Agricultural Biotechnology, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea, ²Department of Environmental Horticulture, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea)

Received: 12 May 2011 / Accepted: 17 June 2011
© The Korean Society of Environmental Agriculture

Abstract

BACKGROUND: This study aimed to estimate the measurement uncertainty associated with determination of cadmium and lead from tomato paste by ICP/MS. The sources of measurement uncertainty (i.e. sample weight, final volume, standard weight, purity, molecular weight, working standard solution, calibration curve, recovery and repeatability) in associated with the analysis of cadmium and lead were evaluated.

METHODS AND RESULTS: The guide to the expression of uncertainty was used for the GUM (Guide to the expression of Uncertainty in Measurement) and Draft EURACHEM/CITAC (EURACHEM: A network of organization for analytical chemistry in Europe/Co-Operation on International Traceability in Analytical Chemistry) Guide with mathematical calculation and statistical analysis. The uncertainty components were evaluated by either Type A or Type B methods and the combined standard uncertainty were calculated by

statistical analysis using several factors. Expected uncertainty of cadmium and lead was 0.106 ± 0.015 mg/kg ($k=2.09$) and 0.302 ± 0.029 mg/kg ($k=2.16$), on basis of 95% confidence of Certified Reference Material (CRM) which was within certification range of 0.112 ± 0.007 mg/kg for cadmium ($k=2.03$) and 0.316 ± 0.021 mg/kg for lead ($k=2.01$), respectively.

CONCLUSION(s): The most influential components in the uncertainty of heavy metals analysis were confirmed as recovery, standard calibration curve and standard solution were identified as the most influential components causing uncertainty of heavy metal analysis. Therefore, more careful consideration is required in these steps to reduce uncertainty of heavy metals analysis in tomato paste.

Key Words: Cadmium, Lead, Measurement, Uncertainty, Tomato paste

서론

농산물 중 중금속은 오염원의 분포가 광범위하고 농산물은 미량 존재하고 있지만(Lee et al., 1996; Huang et al.,

*교신저자(Corresponding author):
Tel: +82-31-290-0527 Fax: +82-31-290-0506
E-mail: wikim721@korea.kr

2007), 사람에게 이행되었을 때 쉽게 분해되지 않고 축적되기 쉽다(Suh *et al.*, 1982). 따라서, 카드뮴과 납에 대한 기준 규격 설정도 지속적으로 이루어지고 있으며 중금속이 함유된 식품 등에 많은 관심이 증가하고 있다(Lee *et al.*, 2005). 최근 농산물을 포함한 식품의 국제 무역이 급증하는 추세이므로 중금속 기준치 초과 여부 및 기준치 근처에서 발생하는 오차에 대한 적부 판정 시 불확도는 매우 중대한 사항으로 여겨지고 있으므로 신뢰성 있는 분석능력이 요구되고 있다(Ok *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2009). 특히, 농산물 중 중금속 등과 같이 미량 함유되어있는 화합물의 분석 시 오차로 인하여 결과의 차이가 발생할 수 있으므로 측정 결과의 신뢰도는 매우 중요하다. 숙련된 시험원이 공인된 실험방법에 의한 농산물 중 중금속 분석 시, 매년 동일한 결과를 산출하기는 현실적으로 어렵다. 따라서, 측정에 있어서 시료 전처리, 기기분석, 결과해석 등은 시험기관 또는 시험원마다 상이하므로 이를 최소화 하기 위한 연구가 수행되고 있다(Jun *et al.*, 2004). 실질적으로 불확도가 표현되지 않는 분석결과는 신뢰도에 관한 지표가 없으므로 신뢰성여부에 대한 의문이 생기게 되기 때문에 이러한 일련의 과정을 측정불확도를 통해 추정할 수 있다. 측정불확도는 측정 대상으로부터 합리적으로 추정된 값들의 분산된 상태를 규정하는 측정 결과와 관련된 매개변수를 의미하며, 결과값의 불확실성 정도, 분석결과가 참값에 얼마나 근접하느냐에 따른 의심과 타당성으로 정의한다(Kim and Kim, 2003).

정확한 분석 결과 및 측정불확도를 산출하기 위해서 시험 분석 및 교정결과의 품질에 대한 척도(Lee *et al.*, 2008)로 측정불확도 표현지침인 GUM(Guide to the expression of Uncertainty in Measurement)과 EURACHEM에 근거하여 수학적 처리 및 통계방법을 이용할 수 있다(ISO, 1995, Ellison *et al.*, 2000). GUM에 의한 측정불확도 계산은 결과값의 함수, 표준불확도의 계산, 합성표준불확도, 확장불확도의 계산을 통하여 통계적 추정을 제시하고 있으며(Ok *et al.*, 2009), 이 지침은 국제도량형위원회(CIPM)가 중심이 되어 측정불확도 평가와 표현에 있어 세계적으로 널리 채택되어 확대 적용되고 있다(NIST, 1993).

KOLAS(Korea Laboratory Accreditation Scheme) 국제공인시험기관에서의 경우, 한국표준과학원으로부터 발간된 1998년 측정불확도 표현지침을 근거로 측정불확도 산출 및 평가를 의무화하고 있다. 또한, 최근 FAO/WHO 합동 식품규격위원회(The Joint FAO/WHO Codex Alimentarius Commission) 시료채취분과에서도 분석 결과에 대한 신뢰성 향상을 위해 측정불확도에 대한 논의가 진행 중이다(Codex, 2011).

그 외에도 옥수수유 중 pp'-DDE에 대한 측정불확도 평가(Kim *et al.*, 1999), 야채유료 중 비타민 C 불확도 산출(Kim and Kim, 2003), 성장기용 조제식 중 비타민 C 분석(Jun *et al.*, 2005), 밀에서 데옥시니발레놀 분석의 측정불확도 산정(Ok *et al.*, 2009), 조제분유 중 비타민 A 분석의 측정불확도 비교산정(Lee *et al.*, 2008) 연구 등 측정불확도와 관련한 많은 연구가 있었다. 그러나, 농산물 중 중금속 분석과 관련된

다양한 시험방법 및 성분에 있어서 정확한 불확도 인자 선정이나 합리적인 오차 발생 원인 규명에 대해서는 연구가 부족한 실정이다.

본 연구에서는 토마토 페이스트를 대상으로 카드뮴 및 납을 분석할 때 오차 원인을 파악함에 있어 시료 양, 표준물질, 분석방법, 분석기기, 시험원, 검정곡선, 희석배수, 재현성, 반복성 등 분석 시 영향을 줄 수 있는 요인들을 알아보고 이들을 수치화하여 최종 실험결과 및 측정불확도에 미치는 영향을 산출하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에서 사용된 농산물 시료는 국내 농산물 중 카드뮴 및 납의 규격과 유사한 카드뮴 0.112 ± 0.007 ($k=2.03$) mg/kg, 납 0.316 ± 0.021 ($k=2.01$) mg/kg의 인증값을 가지고 있는 인증표준물질(CRM: Certified Reference Material) 토마토 페이스트(BC084a, LGC, Teddington, UK)를 사용하였으며, 표준품은 Merck (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)에서 구입하여 사용하였다. 전처리에 사용한 70% HNO₃ (Dong Woo Fine Chem. Co. Ltd., Iksan, Korea)와 H₂O₂ (Dong Woo Fine Chem. Co. Ltd., Iksan, Korea)는 Electronic grade를 사용하였다. 모든 실험기구는 파이렉스, 폴리테트라플로로에틸렌 재질을 사용하였으며, 초순수는 Millipore water purification system (Le Montsur-Lausanne, Switzerland)에 의해 18.0 MΩ 수준으로 정제된 물을 사용하였다. 표준품 및 시료 무게 측정을 위한 저울 (Precisa, XT220A, Swiss) 및 피펫은 교정기관에서 교정하여 불확도를 추정하였다.

시료 전처리 및 분석조건

카드뮴 및 납의 분석은 식품공전(KFDA, 2010)과 AOAC Method(AOAC, 2000)의 시험방법을 이용하여 분석하였다. 분석을 위해서 마이크로웨이브 분해는 시료 약 2.0 g을 HNO₃ 7 mL와 H₂O₂ 1~2 mL를 가한 후, Microwave Digestion System (ETHOS, Milestone, Italy)을 사용하였으며, 1,000 W에서 15분간 80°C 까지 상승시킨 후, 5분간 온도를 유지하고 1분간 150°C까지 상승시킨 후, 5분간 유지하고 다시 5분간 180°C까지 상승시킨 후 20분 간 유지하여 분해하였다. 카드뮴 및 납 함량 분석을 위해 표준원액 5.0 mg/L stock solution을 만든 후, 2% HNO₃ 용액으로 희석하여 5~50 µg/L 농도범위로 조제하였고, ICP/MS (Agilent 7500a, Tokyo, Japan)를 이용하여 측정하였다(Table 1).

불확도 추정방법

GUM(ISO, 1995)과 EURACHEM(Ellison *et al.*, 2000)에 근거하여 모델 관계식을 설정하고, 각각의 불확도 요인들로부터 불확도를 추정하였다.

Table 1. The Conditions of ICP-MS measurement

Parameter	Value
RF Power	1150W
Neublizer	0.98 L/min
Auxillary	1.3 L/min
Plasma	16 L/min
Lens voltage	7.75 V
Lead, Cadmium Ion monitored	Cd 111, Pb 208

모델 관계식 설정

토마토 페이스트 중 카드뮴 및 납의 함량을 산출하기 위한 식은 식 (1)과 같이 설정하였고, 농도 산출 단계에서 불확도 산출 관계식은 식 (2)로 설정하였다. 또한, 전체적인 불확도 요인 및 인자들에 대한 세부내용을 Fig. 1에 나타내었다.

$$C_{spl} = \frac{(A_j - B_0)}{B_1} \tag{1}$$

A_j : j^{th} measurement of the area of the calibration standard

B_0 : Intercept of the calibration curve

B_1 : Slope of calibration curve

C_{spl} : Concentration of sample

$$C_{spl} = \frac{C_{spl} \times FW_{spl}}{W_{spl}} = \frac{(A_j - B_0) \times FW_{spl}}{W_{spl} \times B_1} \tag{2}$$

FW_{spl} : Final weight of sample (g)

W_{spl} : Weight of sample (g)

요인별 측정값과 표준불확도

여러 번 측정하여 평균값을 측정값으로 사용할 경우, 무게

측정 시 저울 및 기기의 안정성 등과 같은 불확도는 평균 값의 표준불확도를 적용하여 A Type 표준불확도로 평가하였으며, 저울, 플라스크, 피펫 등의 교정성적서 상의 결과를 사용하는 경우나 반복 측정하지 않는 경우는 B Type 표준 불확도로 평가하였다(ISO, 1995). 자유도는 KOLAS에서 발간한 측정 결과의 불확도 산정 및 표현을 위한 지침에 따라 구하였으며 (KOLAS, 2000), 반복 측정 시 자유도를 n-1로 계산하였고 직선의 절편과 기울기는 n-2로 계산하여 불확도를 산출하였다.

검정곡선의 불확도

검정곡선의 경우, 표준 용액을 여러 농도로 희석하여 작성하였으며, 1차 회귀식 (3)을 사용하였으며, 상대 표준불확도는 식 (4-6)을 이용하여 산출하였다.

$$A_j = C_i \times B_1 + B_0 \tag{3}$$

$$u(C_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{Sxx}} \tag{4}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 C_j)]^2}{n-2}} \tag{5}$$

$$Sxx = \sum_{i=1}^n (C_j - \bar{C})^2 \tag{6}$$

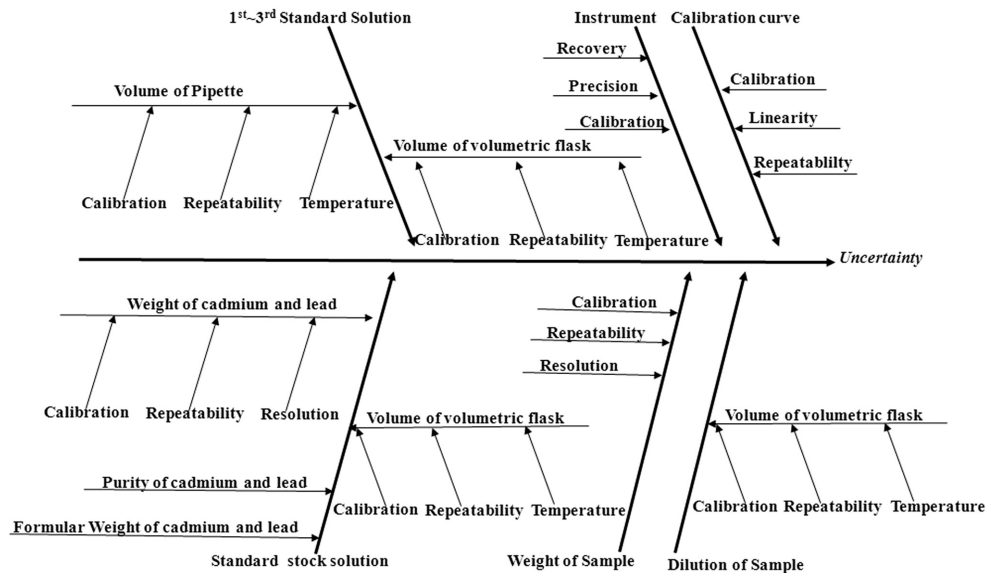


Fig. 1. Fish bone diagram of uncertainty sources in cadmium and lead analysis.

- A_j : j^{th} measurement of the area of the calibration standard
- C_j : Concentration of the j^{th} calibration standard
- B_j : Slope of the calibration curve
- B_0 : Intercept of the calibration curve
- P : Number of measurement to determination C_0
- n : Number of measurement for the calibration
- C_0 : Concentration of cadmium and lead for the calibration

감응계수

감응계수는 각 측정량의 불확도 인자가 전체 결과 값에 영향을 미치는 정도를 나타내는 것으로 식 (7)과 같이 나타내었다.

$$c_i \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i} \approx \frac{(\Delta y)_i}{\Delta x_i} \tag{7}$$

합성표준불확도

측정 결과가 여러 개의 다른 입력량으로부터 구해질 때 이 측정 결과의 표준 불확도를 합성표준불확도로 표현하였으며, 이는 식 (8)에 준하여, ISO guide에 따라 감응 계수를 이용하여 산출하였다.

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)} \tag{8}$$

포함인자

포함인자(k)는 합성표준불확도의 유효자유도(V_{eff})를 추정하고, Welch-Satterthwaite 공식 (9)를 이용하여 산출하였다.

$$V_{eff} = \frac{u^c(y)}{\sum_{i=1}^n \frac{[c_i u(x_i)]^4}{v_i}} \tag{9}$$

확장 불확도

확장 불확도는 감응계수와 유효자유도를 구한 후 신뢰수준을 고려하여 t 분포도에서 값을 확인하였다. 산출된 합성표준 불확도에 신뢰수준에 상당하는 포함인자 k 를 곱하여 확장 불확도는 식 (10)을 이용하여 산출하였다.

$$U = k u_c(y) \tag{10}$$

소급성 확인방법

측정기관의 소급성 유지를 위한 지침서에 의거하여 (KOLAS-R-008:2008) 분석기기 및 장비에 대하여 공인 교정 기관으로부터 시험 또는 교정을 받아 측정불확도 계산에 사용

하였으며, 외부 공인교정기관의 결과를 바탕으로, 시험소에서는 분석기기 및 장비에 대한 내부 교정을 시행하여 실험에 사용하였다. 또한, 분석 결과에 대한 신뢰도를 국제적으로 인정받기 위해 (Ting *et al.*, 2006) 영국 환경식품부(Department for Environment Food and Rural Affairs)의 CSL (Central Science Laboratory)에서 운영하는 FAPAS(Food Analysis Performance Assessment Scheme) 국제 비교측런도 프로그램에 참여하여 카드뮴 및 납 등 중금속 분석에서 우수한 결과를 얻었다.

결과 및 고찰

표준용액의 무게 측정 시 불확도

토마토 페이스트의 카드뮴 및 납 분석을 위하여 표준용액 1,000 mg/L를 0.125 g의 무게 측정 시, 저울에 대한 교정성적서 상의 불확도, 저울의 분해능이 불확도 요인으로 고려되어야 한다. 본 실험에서는 저울의 교정 성적서 상의 불확도는 95% 신뢰 수준에서 0.0009 g의 불확도를 가지고 있으므로 표준불확도는 0.00045(0.0009/2)가 된다. 저울의 안정성은 분동을 이용하여 10회 반복 측정된 값의 표준편차 0.0002 g을 불확도로 산출하였다. 저울의 분해능은 0.0001 g이며, 분해능에 대한 표준 불확도는 0.00007이었다. 저울의 합성표준불확도는 각 표준 불확도($u(W_{cd,pb})$)에 대한 제곱합의 제곱근으로 0.00024이며, 상대표준불확도($u(W_{cd,pb})/W_{cd,pb}$)는 0.00196 (0.00024/0.125) g 이었다.

표준용액의 순도 및 분자량의 불확도

표준용액의 순도에 대한 불확도를 산출하기 위해서 시약 제조사의 규격에서 카드뮴 및 납 모두 1,000±2 mg/kg으로 성적서상에 기재되어있으므로 순도에 대한 표준불확도는($u(P_{cd,pb})$) 2이고 상대표준불확도는($u(P_{cd,pb})/P_{cd,pb}$) 0.002(2/ 1,000) mg/kg이다.

카드뮴의 분자량은 112.4110이고 IUPAC(IUPAC, 1997)에서 발표한 불확도는 0.008이므로 직사각형 분포를 가정하여 $\sqrt{3}$ 으로 나누면 0.004618이며, 상대합성표준불확도는 0.000041(0.004618/112.4110)으로 산출되었다. 그리고 납의 분자량은 207.2이고 IUPAC에서 발표한 불확도는 0.1이므로 직사각형 분포를 가정하여 $\sqrt{3}$ 으로 나누면 0.057735이며, 합성표준불확도 0.057735, 상대합성표준불확도는 0.000278 (0.057735/207.2000)으로 산출되었다.

표준용액 제조과정의 불확도

카드뮴 및 납 표준용액 조제 시, 표준품 0.125 g를 25 mL volumetric flask에 정용 후 5 mg/L로 만든 후, 2% HNO₃로 5, 10, 50 µg/L의 표준용액을 제조하였다. 표준품 제조 시 부피 측정에 대한 불확도를 확인하기 위해서 플라스크의 교정 성적서 상에 나타난 불확도, 눈금읽기에 대한 시험원의 재현성에 대한 불확도, 피펫의 편차에 대한 불확도를 합성하여 표준 불확도를 계산하였다.

25 mL volumetric flask의 교정성적서 상의 불확도는 95% 신뢰수준에서 ± 0.013 mL로 나타났으며, 포함인자 k 의 값이 2이므로 2를 나누어 줌으로써 표준불확도는 0.00065 mL가 된다. volumetric flask의 표선 맞추기에 따른 시험원의 불확도를 측정하기 위하여 10회 반복하여 측정된 결과 25 mL의 표준편차는 각각 0.0074이므로 A type 불확도로 계산하면 표준불확도는 $0.00232(0.0074 / \sqrt{10})$ 로 나타났으며, 측정횟수가 10이므로 자유도는 9이다. 또한 실험실 온도 변화가 ± 4 C이고, 물의 부피 팽창계수는 $0.00021 / C$ 이다. 따라서 온도 변화에 따른 부피의 불확도는 직사각형 분포로 간주하여 계산하면 0.02100 mL이며 표준불확도는 0.01212 mL가 된다. 플라스크의 합성 표준 불확도($u(STD0_v)$)는 각 표준불확도에 대한 제곱합의 제곱근으로 0.01560이 된다. 따라서 카드뮴 및 납의 표준용액 제조에 사용된 25 mL volumetric flask에 대한 상대 표준 불확도는 ($u(STD0_v)/STD0_v$)는 0.0006 (0.01560/25)가 된다. 또한, 피펫을 사용하여 희석 조제하였으므로 1 mL, 5 mL 피펫의 교정성적서 상의 불확도는 95% 신뢰수준에서 각각 ± 0.006 , 0.015 mL로 나타났으며, 포함인자 k 의 값이 2이므로 표준불확도($u(STD5.0_p)$)는 0.003, 0.0075 mL가 된다. 모 표준용액(5.0 mg/L)으로부터 1 mL 피펫을 이용하여 50 μ g/L(STD1)을 제조하고, 다시 희석하여 10 μ g/L(STD2), 5 μ g/L(STD3)의 표준용액을 제조하였으므로 피펫에 대한 부피 팽창 및 시험원의 반복성, 피펫의 편차 지지값을 감안하여 1 mL, 5 mL의 합성 표준 불확도를 계산하면 각각 0.0030, 0.0090 mL이 되므로 상대 표준 불확도는 ($u(STD1\sim 3_v)/STD1\sim 3_v$)는 0.003(0.0030/1) mL, 0.0018(0.0090/5) mL이 되며, 측정 횟수가 10이므로 자유도는 각각 9이다.

시료 전처리 시 불확도

토마토 페이스트 중 카드뮴 및 납을 정량 분석하기 위하여 시료 2.05 g을 취하여 HNO₃ 7 mL와 H₂O₂ 1~2 mL를 사용하여 Microwave 분해과정을 거쳐서 3차 증류수로 희석하여 최종 28.0742 g으로 정용하였다. 앞서 표준품 무게 측정 시와 같은 방법으로 시료의 무게(W_{spl})와 희석용매를 넣은 최종 무

게(FW_{spl})의 합성 표준 불확도($u(W_{spl}), u(FW_{spl})$)는 시료 무게 0.00045 g, 희석한 최종시료무게는 0.00045로 산출되었으며, 상대 표준불확도($(u(W_{spl})/W_{spl}, u(FW_{spl})/(FW_{spl}))$)은 각각 0.00022(0.00045/2.05), 0.000016(0.00045/ 28.0742) g이 된다.

검정곡선 불확도

검정곡선의 비직선성은 측정결과 값의 주요한 불확도 요인이 된다. 본 연구에서는 검정곡선의 불확도 측정을 위하여 검정곡선은 모 표준용액으로부터 희석된 3개의 표준용액 농도를 3회씩 반복하여 ICP/MS로 측정하여 작성하였으며, 상관성 (Δ_{cal})은 카드뮴, 납 모두 0.999로 높은 상관성을 나타내었다. 검정곡선은 선형 최소제곱법을 이용하여 산출하였으며, 검정곡선의 불확도($u(\Delta_{cal})$)는 (3)~(6)의 식을 사용하여 불확도를 계산하면, 카드뮴은 0.034, 납은 0.012이며, 이때 상대 표준불확도($u(\Delta_{cal})/\Delta_{cal}$)는 카드뮴 0.034(0.034/0.999), 납 0.012(0.012/0.999) g/100g이 되며, 이때 자유도는 측정횟수가 9회이므로 2를 빼면 7로 나타났다.

시료 측정 시 불확도

ICP/MS를 이용하여 시료를 8회 반복 분석한 결과 카드뮴 및 납의 평균값(C_{spl}) 및 표준편차는 각각 0.0077 ± 0.0006 (mg/kg), 0.0221 ± 0.0006 (mg/kg)이며, A type의 표준오차로 산출된 표준불확도($u(C_{spl})$)는 카드뮴 0.00023, 납 0.00061이며 상대 표준불확도($u(C_{spl})/C_{spl}$)는 각각 0.0294 (0.00023/0.0077), 0.0099(0.00021/0.0221) mg/kg가 되며 이때 자유도는 측정횟수가 8이므로 7이다.

회수율 및 정밀성의 불확도

시료의 기질에 대한 불확도는 반복 측정과 회수율 불확도의 상대 불확도를 합성하여 구하였다. 회수율 시험을 10회 반복 측정된 결과 카드뮴 및 납의 평균(R_{matrix}) 및 표준편차는 각각 $102.46 \pm 4.76\%$, $98.65 \pm 3.89\%$ 이었으며, 이에 대한 표준 불확도($u(R_{matrix})$)는 표준편차와 같으므로 카드뮴 0.049, 납 0.039로 나타났다. 따라서 회수율 및 정밀성의 상대표준불확

Table 2. Uncertainty sources of cadmium and lead analysis by ICP/MS

Description (Parameter)	Uncertainty source
Weight of cadmium and lead ($W_{cd,pb}$)	Calibration Repeatability Resolution
Purity of cadmium and lead ($P_{cd,pb}$)	Purity
Formular weight of cadmium and lead ($F_{cd,pb}$)	Calibration Repeatability Temperature
Dilution of cadmium and lead ($STD0\sim 3_v$)	Calibration Repeatability
Weight of cadmium and lead (W_{spl})	Reproducibility
Final Weight of cadmium and lead (FW_{spl})	Calibration Repeatability
Calibration Linearity (Δ_{cal})	Reproducibility
Concentration of sample in the extraction solution (C_{spl})	Calibration
Recovery and Repeatability of matrix (R_{matrix})	Repeatability
	Recovery Repeatability

도($u(R_{matrix})/(R_{matrix})$)을 산출하면 카드뮴은 0.0481(0.049/1.025) g/100g이며, 납은 0.0399(0.039/0.986) g/100g이 되며, 자유도는 측정횟수가 10회이므로 9회로 산출되었다.

합성표준불확도

각 불확도 요인들의 합성 상대 표준불확도 값을 불확도 전파의 법칙에 따라 제곱합의 제곱근으로 산출하였다. 즉, Table 3,4와 같이 각 불확도 인자들의 상대표준 불확도들을 합성하여 상대합성표준불확도($u(C_s)/(C_s)$)를 계산하면 토마토 페이스트 중 카드뮴은 0.067, 납은 0.045으로 산정되었다. 따라서 시료의 회석배수를 곱한 분석결과는 카드뮴 0.106 mg/kg, 납은 0.302 mg/kg으로 나타났으므로 토마토 페이스트의 합성 표준불확도는 카드뮴 0.007(0.106/0.067) mg/kg이 납은 0.014(0.302/0.045) mg/kg로 산출되었다.

확장불확도

확장불확도는 합성표준불확도에서 계산된 값에 포함인자(k)를 곱하여 계산되므로 포함인자(k)를 구하기 위해서는 Welch-Satterthwaite 공식을 이용하여 추정하였다. 카드뮴의 유효자유도는 20.61, 납의 유효자유도는 13.47로 95% 신뢰수

준에서 포함인자(k)의 값은 카드뮴 2.09, 납 2.16이다. 따라서 확장불확도(U)는 카드뮴 0.0148, 납 0.0291로 최종결과값은 각각 0.11 ± 0.01 mg/kg, 0.30 ± 0.03 mg/kg (95% 신뢰도 구간)으로 표현하였다. EU에서 화학적 분석에 있어서 실험결과의 확장 불확도는 표시된 범위에 포함된다면 결과 값을 수용하도록 하였기 때문에 본 연구에서 산출된 카드뮴 및 납의 확장불확도 값은 모두 1 mg/kg 이하 농도에서 계산된 값이므로 적합하였다(EU, 2004).

불확도 인자의 상대기여도

토마토 페이스트의 카드뮴 및 납을 분석결과 값과 비교할 때 카드뮴은 13.96%(=0.0148/0.106 100), 납은 9.63%(=0.0291/0.302 100)가 불확도인 것으로 산출되었다. 각 요인이 전체 불확도에 끼치는 영향은 Table 3, 4와 같으며, 각 불확도 인자의 % 값으로 표현하였다. 불확도 인자의 상대불확도가 최종 실험 결과 값에 미치는 영향을 살펴보면 카드뮴의 경우, 회수율과 반복성에 따른 불확도(36.2%) > 분석 시의 검정곡선 (25.6%) > 샘플 농도(22.1%) > 표준용액 희석(12.9%) 순으로 나타났고, 납의 경우, 회수율과 반복성에 따른 불확도 (47.8%) > 표준품 조제과정(20.6%) > 분석 시의 검정곡선 (14.4%) > 샘플

Table 3. Uncertainty values of cadmium determination

Parameter	Value	Standard uncertainty	Sensitivity-coefficient	Degree of freedom	Relative standard uncertainty	Effective degree of freedom	Type of uncertainty	
(x_i)	x_i	$u(x_i)$	$c_i/(\partial c_x/\partial i)$	v	$u(x_i)/x_i$	%	$[c_i u(x_i)]^4/v_i$	A or B
W_{cd}	0.125	0.000	0.85	9	0.00196	1.47	2.1E-16	B
P_{cd}	1,000	2.000	0.00	-	0.00200	1.50	0.0E+00	B
F_{cd}	112.41	0.005	0.00	-	0.00004	0.03	0.0E+00	B
$STD0_V$	25.00	0.016	0.00	9	0.00062	0.47	2.1E-18	B
$STD1_P$	0.25	0.003	0.42	9	0.01216	9.15	3.1E-13	B
$STD1_V$	25.00	0.016	0.00	9	0.00062	0.47	2.1E-18	B
$STD2_P$	5	0.009	0.02	9	0.00181	1.36	1.5E-16	B
$STD2_V$	25.00	0.016	0.00	9	0.00062	0.47	2.1E-18	B
$STD3_P$	12.5	0.009	0.01	9	0.00072	0.54	3.8E-18	B
$STD3_V$	25.00	0.016	0.00	9	0.00062	0.47	2.1E-18	B
W_{spl}	2.05	0.000	0.05	9	0.00022	0.17	3.4E-20	B
FW_{spl}	28.07	0.000	0.00	9	0.00002	0.01	9.7E-25	B
Δ_{cal}	1.00	0.034	0.11	7	0.03402	25.59	2.4E-11	B
C_{spl}	0.01	0.000	13.69	7	0.02942	22.13	2.4E-11	A
R_{matrix}	1.02	0.049	0.10	9	0.04808	36.16	7.5E-11	B

W_{cd} : weight of cadmium, P_{cd} : purity of cadmium, F_{cd} : formular weight of cadmium, STD : dilution of standard solution, W_{spl} : weight of sample, FW_{spl} : final weight of sample, Δ_{cal} : linearity of calibration curve, C_{spl} : concentration of sample in the final solution, R_{matrix} : recovery and repeatability of matrix

Table 4. Uncertainty values of lead determination

Parameter	Value	Standard uncertainty	Sensitivity-coefficient	Degree of freedom	Relative standard uncertainty		Effective degree of freedom	Type of uncertainty
(x_i)	x_i	$u(x_i)$	$c_i / (\partial c_x / \partial i)$	v	$u(x_i) / x_i$	%	$[cu(x_i)]^4 / v_i$	A or B
W_{pb}	0.125	0.000	2.42	9	0.00196	2.34	1.4E-14	B
P_{pb}	1,000	2.000	0.00	-	0.00200	2.39	0.0E+00	B
F_{pb}	207.2	0.058	0.00	-	0.00028	0.33	0.0E+00	B
$STD0_V$	25.00	0.016	0.01	9	0.00062	0.75	5.5E-11	B
$STD1_P$	0.25	0.003	0.30	9	0.01216	14.56	2.0E-19	B
$STD1_V$	25.00	0.016	0.01	9	0.00062	0.75	8.8E-14	B
$STD2_P$	5.00	0.009	0.06	9	0.00181	2.16	1.6E-17	B
$STD2_V$	25.00	0.016	0.01	9	0.00062	0.75	8.8E-14	B
$STD3_P$	12.50	0.009	0.06	9	0.00072	0.86	1.6E-17	B
$STD3_V$	25.00	0.016	0.01	9	0.00062	0.75	3.1E-12	B
W_{spl}	2.05	0.000	0.15	9	0.00022	0.27	2.2E-18	B
FW_{spl}	28.07	0.000	0.01	9	0.00002	0.02	6.4E-23	B
Δ_{cal}	1.00	0.012	0.30	7	0.01206	14.43	2.5E-11	B
C_{spl}	0.02	0.001	13.69	7	0.00991	11.86	2.5E-11	A
R_{matrix}	0.99	0.039	0.31	9	0.03993	47.79	2.4E-09	B

W_{pb} : weight of lead, P_{pb} : purity of lead, F_{pb} : formular weight of lead, STD : dilution of standard solution, W_{spl} : weight of sample, FW_{spl} : final weight of sample, Δ_{cal} : linearity of calibration curve, C_{spl} : concentration of sample in the final solution, R_{matrix} : recovery and repeatability of matrix

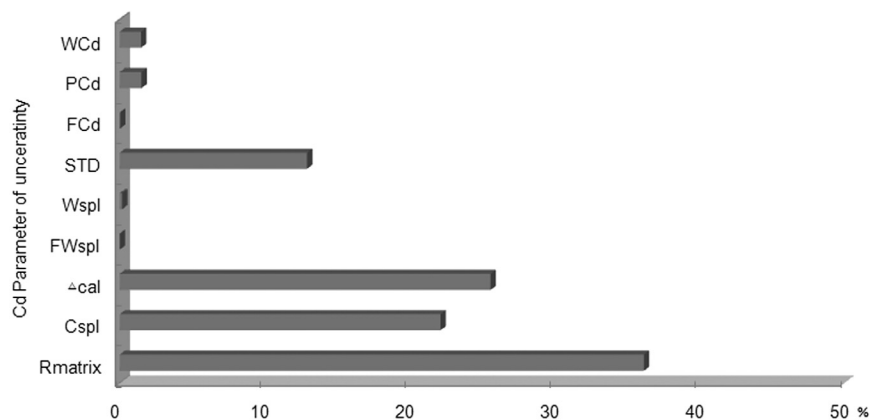


Fig. 2. Uncertainty contributions in cadmium analysis of Certified Reference Material (CRM).

농도(11.9%) > 순도로 나타났으며, 표준품 분자량과 시료의 무게측정에는 영향이 적은 것으로 나타났다 (Fig. 2, 3). 매질에 의한 불확도는 회수율의 재현성 불확도와 회수율의 상대불확도를 합성한 것으로, 매질에 따른 불확도 차이가 있을 것으로 판단되므로 실험자는 회수율 재현성 및 반복성을 높이는 데 주의를 기울여야 한다(Ok et al., 2009). 시험원들은 분석 과정 중 불확도가 높게 산출된 항목에 대해서 좀더 주의를 기울일 필요가 있으며, 순도가 높은 표준품 사용, 검증된 Volumetric

flask, 저울, 피펫 등을 사용하여야 하며 저울 및 분석기기의 경우 불확도가 낮고, 분해능이 높은 분석기기를 사용하여야 불확도를 최소화 할 수 있을 것으로 판단된다(Hund et al., 2003). 측정 불확도 추정시 불확도 인자의 기여도가 높은 인자는 회수율 및 재현성, 표준용액 조제, 검정곡선 등으로 나타났다(Jun et al., 2004; Ok et al., 2009; Lee et al., 2008).

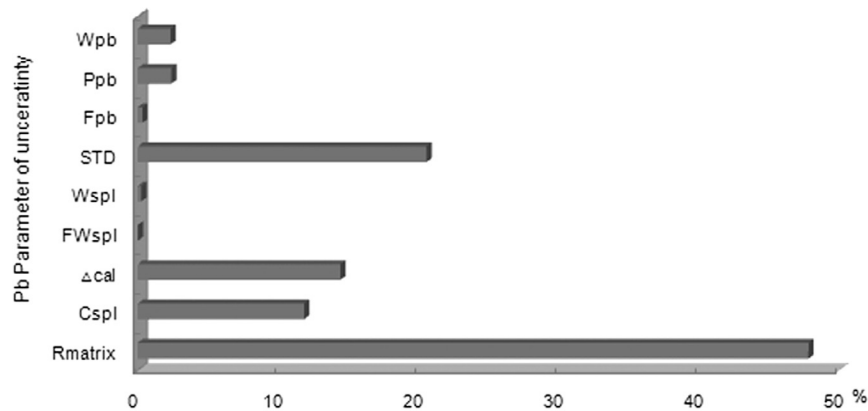


Fig. 3. Uncertainty contributions in lead analysis of Certified Reference Material (CRM).

Table 5. Results and uncertainty of cadmium and lead in tomato paste

	LOD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Certified Value (mg/kg)	Analysis result (mg/kg)
Cd	0.005	0.017	0.112 ± 0.007 ($k=2.03$)	0.106 ± 0.015 ($k=2.09$)
Pb	0.01	0.033	0.316 ± 0.021 ($k=2.01$)	0.302 ± 0.029 ($k=2.16$)

시험결과의 소급성

시험결과의 소급성을 위하여 시료를 인증표준물질(CRM)인 ERM-BC084a 토마토 페이스트를 사용하였으며 카드뮴은 0.112 ± 0.007 (mg/kg , $k=2.03$), 납은 0.316 ± 0.021 (mg/kg , $k=2.01$)의 인증 결과 값을 가지고 있었으며, 측정불확도 추정 결과, 토마토 페이스트의 카드뮴 및 납 모두 인증값 범위 내에 포함되었다(Table 5). 시험결과의 소급성 유지를 위해 이들의 회수율은 카드뮴 102.47%, 납 98.65%였으며, 모두 인증 표준물질의 유효농도 내에 속하는 값이므로 본 실험 결과의 분석 방법 및 실험기기의 소급성을 확인할 수 있었다. 또한, FAPAS 07152(Food Analysis Performance Assessment Scheme) 국제 비교속련도 프로그램에 참가하여 vegetable puree 중 카드뮴 및 납을 분석한 결과, 모두 $|Z| < 2$ 이하로 만족스러운 결과를 얻었다(Fig. 4). 측정불확도에 대해서 시험자가 시험할 때마다 산정하는 건 사실상 불가능하지만, 본 연구와 같이 시험 과정 중 분석 오차의 발생 요인을 규명하고, 영향이 큰 요인들을 집중 관리하여 오차 발생 요인들을 최소화하는 방법을 모색한다면 농산물 중 중금속 등과 같이 미량 원소의 경우 실험 결과에 대한 오차 발생을 크게 줄일 수 있을 것이다.

요 약

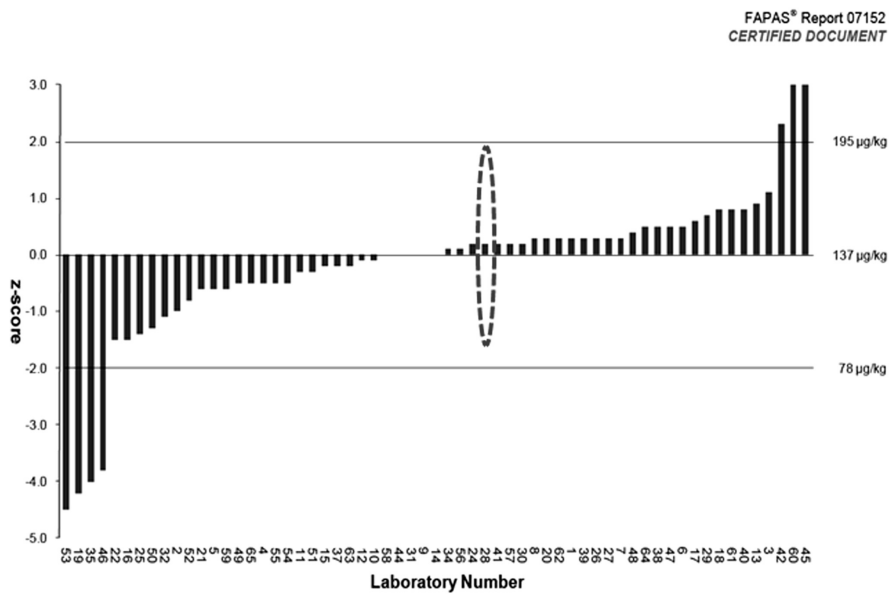
본 연구에서는 국내 농산물 중 중금속의 기준규격 설정이 증가되고 있는 추세이므로 농산물 중 미량의 중금속을 분석함에 있어 발생될 수 있는 측정불확도 및 오차 요인을 규명하는 것은 매우 중요한 업무이다. 따라서 이들을 평가하고, 분석 방법 등을 개선하며 오차를 최소화하여 신뢰성 있는 결과를 얻

기 위해서는 측정불확도의 산출이 요구된다. 본 연구에서는 측정불확도 인자로 표준품의 무게, 순도, 분자량, 표준용액 제조, 시료무게, 검정곡선, 회수율 등을 불확도 인자로 선택하였으며 이들은 저울 및 피펫, 부피플라스크의 안전성, 분해능, 재현성, 표준품의 순도, 분석기기의 재현성 등이 결과에 영향을 미칠 수 있었다. 측정불확도 산출 시 GUM과 EURACHEM에 근거하여 결과를 확인하였으며 각 인자들을 A-type 또는 B-type으로 산출된 표준불확도 값을 확인하여 합성불확도를 산출하였다. 토마토 페이스트를 분석한 결과 카드뮴은 0.106 ± 0.015 (mg/kg), 납은 0.302 ± 0.029 (mg/kg)로 산출되었다. 확장불확도(L)는 카드뮴 0.015 ($k=2.09$, 신뢰수준 95%), 납 0.029 ($k=2.16$, 신뢰수준 95%)의 결과를 나타내었다. 토마토 페이스트 중 중금속을 분석함에 있어 불확도에 영향을 줄 수 있는 인자는 회수율과 반복측정, 검량곡선, 샘플농도 순으로 확인되었으며, 이를 통해서 시험원들은 분석 시 불확도가 높게 나오는 실험과정에 좀더 세심한 주의가 요구된다. 측정불확도 결과 판단 시 측정된 불확도 값과 더불어 표준시약의 소급성 유지, 시험기구의 교정, 실험자의 숙련도 향상 등을 통해 실험 결과의 오차를 줄이는 노력이 필요하며, 측정불확도에 영향을 미치는 요인들이 축적된다면 오차 등을 감소시키는 자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

This study was supported by the grant (No. PJ006446) from RDA, Suwon, Korea.

Cd



Pb

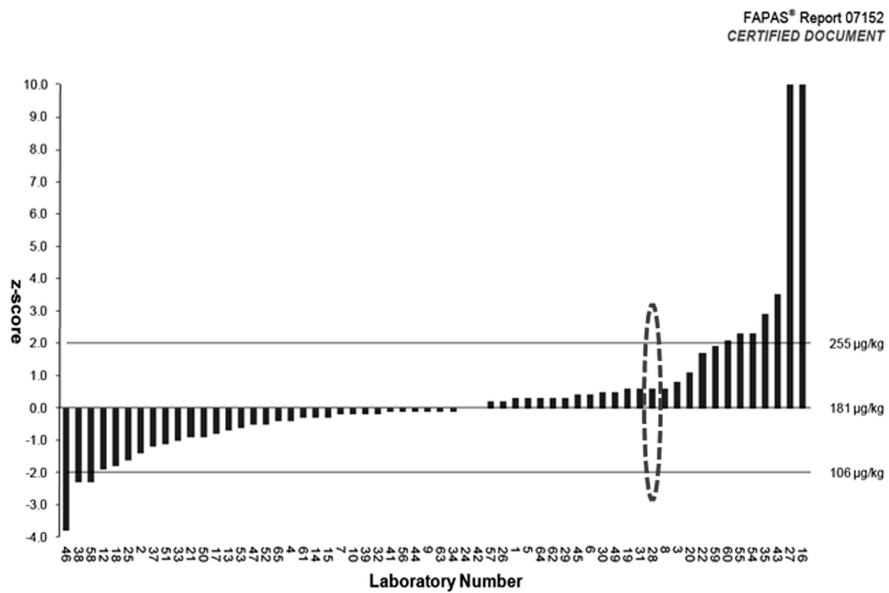


Fig. 4. Proficiency testing results of vegetable puree for cadmium and lead.

참고문헌

AOAC, 2000. Official Methods of Analysis of AOAC Int. Association of Official Analytical Communities, Gaithersburg, MD, USA. 17th ed. Ch 50, 17-18.

Chen T., Liu X., Li X., Zhao K., Zhang J., XY J., Shi J., and Dahlgreen R.A. (2009) Heavy metal sources identification and sampling uncertainty analysis in a field-scale vegetable soil of hangzou, China, *Environ. pollut.* 157, 1003-1010.

Codex Alimentarius Commission, 2011. Codex commit-

tee on methods of analysis and sampling, CX/MAS 11/32/1, Budapest, Hungary.

Ellison S.L.R., Roesslein M.I., Williams A. (2000) Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, EURACHEM, London, UK. 32-94.

EU, 2004. Report on the relationship between analytical results, measurement uncertainty, recovery factors and the provisions of EU food and feed legislation, with particular reference to community legislation concerning. Brussels, Belgium.

Huang S., Liao Q., Hua M., Wu X., Bi K., Yan C.,

- Chen B., and Zhang X. (2007) Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu Province, China, *Chemosphere*, 67(11), 2148-2155.
- Hund E., Luc Massart D., and Smeyers Verbeke J. (2003) Comparison of different approaches to estimate the uncertainty of a liquid chromatographic assay, *Anal. Chem.* 480, 39-52.
- ISO, 1995. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. International Organization for standardization, Geneva, Switz-erland.
- IUPAC, 1997. Commission on atomic weight an isotopic abundances. *J.Pure Appl.Chem.* 69. 2471-2473.
- Jun J.Y., Kwak B.M., Ahn J.H., and Kong U.Y. (2004) Quantifying uncertainty of calcium determination in infant formula by AAS and ICP-AES, *Korean J. Food Sci. Technol.* 36(5), 701-710.
- Jun J.Y., Kwak B.M., Ahn J.H., and Kong U.Y. (2005) Quantifying uncertainty of vitamin C determination in infant formula by indophenol titration method. *Korean J. Food Sci. Technol.* 37(3), 352-359.
- KFDA, 2010. Analytical methods of heavy metals in foods, Korea Food and Drug Administration (KFDA), Seoul, Korea. 1177-1181.
- Kim B.J., Kim D.H., Choi J.O., and So H.Y. (1999) Quantitative analysis of trace pp'-DDE in corn oil by isotope dilution mass spectrometry: uncertainty evaluations. *Bull. Korean Chem. Soc.* 20, 910-916.
- Kim Y.J., and Kim H.W. (2003) Estimation of Measurement Uncertainty in Vitamin C Analysis from vegetable and fruit juice. *Korean J. Food Sci. Technol.* 35(6), 1053-1059.
- KOLAS, 2000. Guideline for quantifying and expressing the uncertainty in measurement results. Korea Laboratory Accreditation Scheme, Daejeon, Korea.
- Lee H.M., Kwak B.M., Ahn J.H., and Jeon T.H. (2008) A comparative study on quantifying uncertainty of vitamin A determination in infant formula by HPLC. *Korean J. Food Sci. Technol.* 40(2), 152-159.
- Lee J.O., Sho Y.S., Oh K.S., Kang K.M., Shu J.H., Lee E.J., Lee Y.B., Park S.S., Kim H.Y., and Woo G.Z. (2005) Heavy metal survey of agricultural products in Korean circulation market, The Annual Report of KFDA, 9, 953.
- Lee T.J., Kim K.C., Shin I.C., Han K.S., SHim T.H., Ryu M.J., and Lee J.K. (1996) Survey on the trace heavy metals in agricultural products Gangwondo. *Rep. Inst. Health Environ.* 7, 75-87.
- NIST, 1993. Guidelines for Evaluating and Expressing the uncertainty of NIST Measurement Results. NIST Technical Note 1297, NIST, KOREA.
- Ok H.E., Chang H.J., Ahn J.H., Cho J.Y., and Chun H.S. (2009) Estimation of Measurement Uncertainty for the HPLC Analysis of Deoxynivalenol in Wheat. *Korean J. Food Sci. Technol.* 41(3), 258-264.
- Suh Y.S., Mun H.H., Kim I.K., Kim H.Y., Jun S.H., Ji D.H. (1982) A study on the natural contents of heavy metals in soil. *Rep. Natl. Inst. Environ. Res. Korea.* 4, 189-198
- Ting T.L., Sin D.W.M., Ho C. (2006) The role of chemical metrology in the upholding of public health and food safety in Hong Kong. International Symposium on Metrology in Chemistry, Beijing, People's Republic of China. Accreditation and Quality Assurance. 11, 172-174.