

# 구룡광산 광미의 화학조성 측정불확도 산정

이종천<sup>1)</sup> · 문용희<sup>2)</sup> · 송윤구<sup>2)</sup> · 문희수<sup>2)</sup> · 이규호<sup>3)</sup>

## 1. 개요

토양오염도 조사 혹은 환경지질학적 조사를 통해 측정된 오염물질의 농도나 분포에 대한 자료는 환경정책에서의 의사결정이나 과학적 연구의 기초를 제공한다. 즉, 측정자료의 질적 수준(data quality)에 따라 결과에 대한 신뢰도가 영향을 받게 되므로 이를 감안하여 조사 목적에 알맞은 조사기법을 채택하여야 한다. 자료의 질적 수준을 향상시키려는 노력은 대부분의 경우 실험실에서의 정도관리(QA/QC)를 통해 이루어져왔고 이와 더불어 급속한 기기 분석기술의 발전으로 인하여 분석시료에 대한 만족할 만한 분석정밀도를 가져오게 하였다. 그러나 많은 경우 환경조사로 얻어지는 자료의 질적 수준은 실험실에서의 분석과정에서 결정되기 보다는 현장에서의 시료채취과정에서 더 큰 영향을 받게 된다. 측정된 자료의 질적 수준을 가늠하는 척도로서 국제표준화기구 (ISO)에서는 측정불확도(Measurement Uncertainty)를 측정값과 함께 제시하도록 권고하고 있다. 이를 환경측정에 적용하면 야외시료채취과정과 실험실내에서의 분석과정에서 기인하는 불확실성을 통계적 수치로 나타낼 수 있게 된다. 측정불확도를 감소시키기 위해 시료채취방법과 분석방법의 정밀도를 높이는 데는 경제적 비용이 증가할 수밖에 없다. 경제적인 조사가 되기 위해서는 의사결정이나 연구 과정에서 허용 가능한 불확도 수준을 결정해야 하고 이를 기준으로 조사방법을 설계할 수 있다. 오염토양에 대한 예비조사에 있어서 시료채취 및 분석단계에서 기인하는 불확도를 평가할 수 있다면 그 중 더 큰 불확도를 발생시키는 단계를 우선으로 정밀도가 향상되도록 조사방법을 재설계 할 수 있다. 환경측정값에 대한 측정불확도 수준의 평가는 불필요한 경제적 자원의 낭비를 막을 수 있는 효율적인 조사방법을 설계하는데 합리적인 기준으로 응용될 수 있을 것이다.

## 2. 시료 채취 및 불확도 분석결과

측정불확도 측정을 위하여 20m 간격의 격자지점으로부터 임의의 지점 7곳을 선정하였다. 선정된 지점으로부터 채취된 코어시료 중 지하수면(약 3m 내외) 상부 Fe-sulfate zone 시료(Set-1)와 지하수면 하부의 Fe-hydroxide zone(Set-2) 시료를 대상으로, 중복시료채취 및 XRF를 이용한 총함량 중복분석을 실시하여 취득한 분석결과를 이용하였다. 불확도 측정결과는 표 1과 같으며, 원소별 나타난 특징을 요약하면 다음과 같다.

SO<sub>3</sub>: 분석에 기인하는 불확도는 매우 적은 수준(전체 분산의 0.1%)이나 이 두 Set 시료에서 spatial distribution을 정확히 하기 위해서는 시료채취방법을 개선하여(예를 들어, 시료의 양을 composite sampling 등을 통해 늘리는) 이 단계에서의 불확도 수준을 측정불확도의

---

핵심어 : 측정불확도, QA/QC, 중금속 오염, 토양오염

1) 국립환경연구원(jclee@me.go.kr)

2) 연세대학교 지구시스템학과

3) 한국지질자원연구원

20%수준 이하로 낮추는 노력이 필요하다.

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** 이 analyte의 경우 측정불확도의 수준이 전체 분산의 20% 이하로 이 지역의 정량적인 spatial distribution을 가능하게 해 준다.

**As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** 이 analyte의 경우, 시료채취단계에서의 불확도 수준이 전체 분산의 50%를 상회하는 높은 수치를 보이고 있다. 그러므로 이 지역의 정량적인 spatial distribution이 상대적으로 높은 small-scale heterogeneity에 의해 구별되어지기 어려운 상황임을 알 수 있다.

**Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** site1에서는 측정불확도가 0으로 계산되어지는 것은 분석 raw data가 소수점 셋째 자리에서 반올림 되거나 버려지는 data handling의 잘못으로 시료의 농도차이가 구별되어지지 않음에 기인한다. 통계를 위해서는 분석결과를 있는 그대로 사용해야 유의있는 해석을 할 수 있다. Set-2에서는 분석결과에 대한 처리가 없어 보이는데, 측정불확도 수준이 매우 높음을 볼 수 있다. 이는 시료의 농도가 Set-2에 걸쳐 매우 균질하게 낮은 농도로 나타나며 분석의 방법이 이처럼 낮은 농도를 구분하기에는 적절치 못하다는 것을 보여준다. 그러므로 이 analyte의 분석을 위해서는 좀더 정밀도가 높은 분석방법이 필요하고 시료채취에도 더 많은 주의가 필요함을 알 수 있다.

**CuO:** Set-1에서는 양호한 측정불확도 수준이 산출되었으나 Set-2에서는 높은 시료채취단계의 불확도 때문에 측정값에 대한 불확도 수준이 상대적으로 높음을 알 수 있다. 두 site 모두 시료채취단계에서 불확도 수준을 낮추려는 노력이 필요하다.

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Set-1에서 상대적으로 높은 측정불확도수준(25.8%)이 산출되었으나, 두 Set 모두 대체적으로 양호한 수준이다. 측정불확도 대부분이 시료채취단계에서 기인함을 볼 수 있다.

**MnO:** Set-1에서 상대적으로 높은 측정불확도수준(43.8%)이 계산되는데 이처럼 높은 측정불확도의 대부분이 시료채취단계에서 기인함을 볼 수 있다.

**NiO:** 이 경우 두 Set 시료에서 모두 geochemical variance (large-scale heterogeneity)가 0으로 계산되어 이 지역에서 동 analyte가 상당히 균질하게 분포되어있음을 알 수 있다. 그러나 이는 분포상의 문제보다는 동 analyte의 농도가 동 분석방법의 검출한계보다 낮기 때문이라고 해석되어진다.

**ZnO:** Set-1에서는 상대적으로 높은 측정불확도 수준이 계산되어 이 지역의 spatial distribution을 그리는데 문제가 있음을 알 수 있고, Set-2에서는 측정불확도 수준이 양호한 것으로 판명된다.

### 3. 결론

Set-1과 Set-2 공히 측정불확도 수준이 총 분산의 20%를 상회하는 결과를 보이는 analyte가 많은데, 이로써 이 지역에 대한 조사방법(샘플링 및 분석방법)이 대상원소들의 spatial distribution을 확인하는데 적합하지 않음을 알 수 있다. 이는 조사지역의 analyte가 상대적으로 균질하게 분포되고 있음과 관련이 있는데 (low large-scale heterogeneity) 굳이 채취지점간의 농도변화를 알 필요성이 있다면 측정불확도 수준의 limiting factor가 시료채취인지 분석과정인지를 파악하여 그 기여수준을 낮추는 노력이 필요할 것이다.

그러나 SO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제외한 나머지 analytes는 농도의 order가 매우 낮고 전체적으로 매우 낮은 수준의 분산이 계산되어지는데 이는 이들 원소의 분석방법으로 쓰인 XRF가 이처럼 낮은 농도범위에서 정량적인 농도차이를 구별하는 분해능이 떨어지기 때문으로 해석된다.

표 1. 구룡광산 광미야적장 대상시료의 측정불확도 분석결과표.

Set-1	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	NiO	ZnO
S <sub>total</sub>	4.444	2.633	0.004	0.004	0.040	1.630	0.120	0.001	0.007
S <sub>geoch</sub>	3.837	2.479	0.002	0.004	0.036	1.404	0.090	0.000	0.005
% of total variance	74.6	88.7	27.9	100.0	82.3	74.2	56.2	9.1	47.9
S <sub>samp</sub>	2.238	0.883	0.003	0.000	0.017	0.826	0.079	0.000	0.005
% of total variance	25.4	11.3	56.3	0.0	17.6	25.7	43.0	90.0	51.1
% of measurement variance	99.8	99.6	78.1	0.0	99.4	99.3	98.3	100.0	98.1
S <sub>anal</sub>	0.112	0.054	0.002	0.000	0.001	0.068	0.010	0.000	0.001
% of total variance	0.1	0.0	15.8	0.0	0.1	0.2	0.8	0.0	1.0
% of measurement variance	0.2	0.4	21.9	0.0	0.6	0.7	1.7	0.0	1.9
S <sub>meas</sub> = $\sqrt{(S_{\text{samp}}^2 + S_{\text{analy}}^2)}$	2.241	0.885	0.003	0.000	0.017	0.829	0.079	0.000	0.005
S <sub>meas</sub> (% of total variance)	25.4	11.3	72.1	0.0	17.7	25.8	43.8	90.9	52.1
mean	15.604	18.668	0.003	0.008	0.057	12.789	0.303	0.004	0.025
U(at the mean) = 2S <sub>meas</sub>	4.481	1.770	0.007	0.000	0.033	1.657	0.159	0.001	0.010
U%	28.7	9.5	239.2	0.0	58.0	13.0	52.4	25.0	39.8

표 1. (계속)

Set-2	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	NiO	ZnO
S <sub>total</sub>	3.088	2.633	0.006	0.003	0.029	3.554	0.109	0.001	0.007
S <sub>geoch</sub>	2.565	2.479	0.002	0.001	0.021	3.364	0.106	0.000	0.007
% of total variance	69.0	88.7	13.9	3.9	53.7	89.6	94.0	0.0	92.6
S <sub>samp</sub>	1.718	0.883	0.005	0.002	0.020	1.145	0.026	0.000	0.002
% of total variance	30.9	11.3	76.5	37.5	46.2	10.4	5.8	0.0	5.5
% of measurement variance	99.8	99.6	88.9	39.1	99.9	99.7	95.5	0.0	75.2
S <sub>anal</sub>	0.072	0.054	0.002	0.002	0.001	0.058	0.006	0.001	0.001
% of total variance	0.1	0.0	9.5	58.6	0.1	0.0	0.3	100.0	1.8
% of measurement variance	0.2	0.4	11.1	60.9	0.1	0.3	4.5	100.0	24.8
S <sub>meas</sub> = $\sqrt{(S_{\text{samp}}^2 + S_{\text{analy}}^2)}$	1.719	0.885	0.005	0.003	0.020	1.147	0.027	0.001	0.002
S <sub>meas</sub> (% of total variance)	31.0	11.3	86.0	96.1	46.3	10.4	6.0	100.0	7.4
mean	12.187	18.668	0.006	0.007	0.037	14.280	0.184	0.004	0.015
U(at the mean) = 2S <sub>meas</sub>	3.439	1.770	0.011	0.005	0.039	2.293	0.054	0.002	0.004
U%	28.2	9.5	164.6	79.4	105.9	16.1	29.3	41.7	26.1