

강변 토양내 중금속 분석에서 시료 채취 지점 선정방법에 따른 결과들의 통계적 비교

박광재 · 문병철 · 송현정 · 정종학 · 정기호
부산대학교 화학과
(1995년 12월 8일 접수)

Statistical comparison of the analytical results of heavy metal contents in the riverside soil from the various methods of selecting sampling points

Kwang-Jae Park, Byung-Chul Moon, Hyun-Jung Song,
Jong-Hak Jeong, and Gi-Ho Jeong
Dept. of Chemistry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Manuscript received 8 December 1995)

In investigating heavy metal contents at specific areas, the method of selecting sampling points is important. A general method is, according to the law <Official Environmental Pollution Test Method>, random sampling of zigzag-form in the selected field. In this work, we studied whether the measured values obtained from a certain method of selecting sampling points is a representative of heavy metal contents in the selected field or not. The selected field for this study is located on the lower Yangsan-river; Gasan-li, Mulgum-myon, Yangsan-gun, KyoungNam, 1 km away from the main stream of Nakdong river. The heavy metals investigated were Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn. The inductively coupled plasma(ICP) atomic emission spectrometer was used to measure these metals quantitatively. The number of total sampling points were 24. We compared the total mean values with the mean obtained from various methods of selecting sampling points.

Key words: heavy metal, statistical treatment, selecting sampling points

1. 서 론

토양은 고체 상태인 흙, 액체 상태인 물, 그리고 기체 상태인 공기의 복합체로서 조성이 매우 복잡하고 유해 물질에 대한 반응도 다양하여 일단 오염되면 그 영향이 장기간 지속된다(류순호, 1990). 토양에 유입된 중금속은 인위적으로 제거하지 않는 한 반영구적으로 잔류하며, 분해성과 확산성이 낮으므로 시간이 지날

수록 오염이 심화되어 농작물의 발육 저해와 수확 감소를 초래할 뿐만 아니라 오염 농산물에 의하여 인체에 축적되어 만성적인 장애를 일으키는 등 간접적인 피해를 줄 수도 있다(Boardman et al, 1978). 중금속류는 대기, 수질 및 폐기물에 의한 2차 오염으로 토양에 유입되며 토양의 조성이 복잡하기 때문에 토양 내에 균일하게 분포되지 않는다(환경청, 1986;

Lisk, 1972).

토양 분석의 목적은 한 필지 내의 분석 대상 물질에 대한 농도의 평균값을 구하는 데 있고, 시료 채취 지점의 선정은 목적에 따라 달라질 수 있으나 일반적으로 선정된 필지 내의 여러 곳에서 임의 채취(random sampling)함을 원칙으로 한다(김종택, 1992). <환경오염공정시험법> 토양편(김종택, 1992)에서는 시료 채취 지역의 선택 및 선택된 지역에서의 시료 채취 지점 선정 방법 등에 대한 세부 사항은 공시되지 않은 상태이므로 임의의 지점에서의 채취 방법이 그 지역 내의 중금속 오염도에 대한 대표성이 있는지의 여부를 검정해 볼 필요가 있다(Lawrence et al, 1983; Glennd 와 Stuart, 1985).

본 연구에서는 일정 지역 내의 토양 내 중금속 분포의 균일성 정도와, 시료 채취 지점 선정 방법에 따라서 얻어지는 중금속 함유량이 그 지역 토양의 중금속 함유량을 대표하는지 여부를 통계적 방법으로 비교하였다. 또한, 이 비교를 통하여 실험 대상지역 내에서의 적당한 시료 채취 지점 선정 방법의 선택과 일반적인 시료 채취 지점 선정 방법의 타당성 여부를 살펴 보고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료 채취 지역 및 채취 방법

시료 채취 지역은 Fig.1에 나타낸 바와 같이

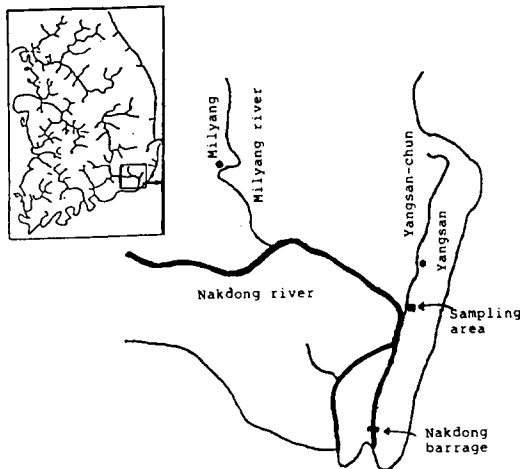


Fig.1.The location of the sampling area.

경남 양산군 물금면 가산리 양산천 하류의 한 초지이며 낙동강 본류와 합류되는 지점으로부터 양산천 방향으로 1km 떨어진 곳이다. 1995년 7월 중순 장마가 시작되기 전 수계가 안정할 때 강변을 따라 25미터 간격으로 8개 지점과 강에 대하여 수직 방향으로 25미터 간격으로 3개 지점씩 총 24개 지점에서 시료를 채취하였다. 시료 채취 지역은 강을 따라 흐르는 물의 효과를 고려하여 강변이 고른 장소를 선택하였다. 공정시험법에 따라 토양 채취기나 삽을 사용하여 표면에서 10cm까지의 작토층을 제거하고 10~20cm 사이의 심토층에서 1회용 폴리에틸렌 장갑을 착용한 후 폴리에틸렌 봉지에 채취 혼합하였다.

2.2. 분석 방법

채취한 토양은 분쇄 혼합하여 100g을 200ml 비이커에 넣고 $100 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 조절된 건조기에서 4~5 시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료는 분쇄하여 눈금 간격 2mm인 표준체에 통과시켜 분석 시료로 하였다. 실험에 사용된 시약은 유해 금속 분석용 시약(Junsei Co.)을 사용하였다. 왕수분해법으로 시료를 전처리한 후 spectra 1200-A 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광 광도계(Seiko Co.)를 사용하여 중금속 함량을 측정하였다.

시료 10g을 칭량하여 왕수($\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$) 50ml를 가하여 30°C 로 유지된 항온 진탕기에서 1시간 동안 진탕한 후 여과시킨 다음, 증류수를 첨가하여 100ml로 만든 용액을 검수로 하였다. 시료 전처리 과정에서는 Millipore Water System을 이용하여 제조한 증류수를 사용하였다.

3. 실험 결과의 통계적 처리

3.1. 시료 채취 지점 선정

Fig.2는 토양의 시료 채취 지점에 따른 오염도의 차이를 알아보기 위하여 본 연구에서 선택한 시료 채취 지점 선정 방법을 나타내었다. 여기서 24개 전 지점에서 채취한 시료로부터 얻어진 자료를 본 연구에서 대조집단으로 하였다. 이에 대하여 각기 다른 방법으로 선정된 시료 채취 지점에서 얻은 자료들을 처리집단으로 하였다. 공정시험법에서 제시된 지그재그형 채취 지점 선정 방법을 W-형과 M-형으로 나누

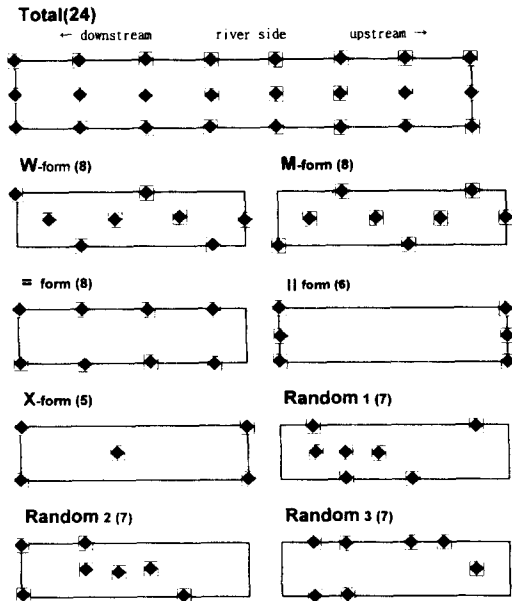


Fig.2. Methods of selecting sampling points.

어 대조집단과 비교하였다. 공정시험법에서 적합하지 못한 방법으로 제시된 방법 중에서 다섯 개 지점을 선정한 모양을 X-형으로 나타내었다. 의도적으로 채취 지점을 선정한 또 다른 방법으로 ||자 모양의 시료 채취 방법도, 강변을 따라 일직선으로 시료를 채취하였을 경우와 강변에 수직으로 일직선으로 채취했을 경우로 나누어, 각각 (=)-형과 (||)-형으로 구별하여 대조집단과 비교하였다. 대부분 공정시험법 상의 임의 채취 원칙에 따라 지그재그형을 사용하고 있으나, 때로는 임의 채취로 시료 지점들을 선정할 경우도 있으므로 난수표를 이용하여 선정한 시료 채취 지점을 Random 1부터 Random 7까지 나누어 구별하였다. Fig.2에서는 이 중에서 세 개만 나타내었으며 나머지 Fig.들과 Table에 일곱 개 모두를 정리해 놓았다. 이들 임의 채취 결과들을 서로 비교하였으며, 대조집단과 각 임의 채취 방법에 의한 결과들을 비교하였다.

3.2. 자료의 통계적 처리

본 연구에서는 토양 속의 중금속을 분석하기 위하여 24개 지점에서 토양 시료를 채취하였으며, 여기서 얻어진 24벌의 자료들을 대조 집단 자료로 간주하였다. 이 자료들은 24개

지점에 대하여 중금속(Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, 및 Zn)의 오염도를 측정된 것이며, 각 지점에서 3회 반복 실험하여 그 값들을 Q-검정으로 처리한 후 남은 값들만으로 평균값을 구하여 사용하였다.

어떤 측정값이 가지는 의미에 대하여 어떤 가정을 할 때, 그 가정이 옳은지 여부를 판단하기 위하여 통계적 방법을 이용한다. 이 때 흔히 귀무가설(null hypothesis)을 세워놓고 옳은지 여부를 판단하는데, 귀무가설이란 두 벌의 측정값 사이에 의미있는 차이가 없다고 가정하는 것이다. 여기서는 시료 채취 지점 선정 방법에 따라 얻은 자료들을 t-검정, x^2 -검정, 및 상대 오차의 비교로써 검토하였다(최규원, 1994).

t-검정: t-검정은 두 개의 평균값이 의미있는 차이가 없다는 가설을 검정하는 데 쓰인다(Federal Register, 1983). 처리집단과 대조집단간의 유의성을 검토하기 위해 식 (1)에 나타난 "student-t"(최규원, 1994)를 사용 할 수 있다.

$$t = \frac{(\bar{x} - \mu_0) \sqrt{N}}{s} \quad (1)$$

\bar{x} : N회 반복해서 얻은 평균값

μ_0 : 평균이라 알려져 있는 어떤 값 (여기서는 대조집단의 평균값)

N: 측정 횟수

s: N회 반복해서 얻은 평균값의 표준편차
만일 식 (1)에 의한 t-값의 절대값이 유의수준 $\alpha=0.05$ 에서의 임계값보다 작으면 귀무가설을 기각할 수 없다. 다시 말하면, \bar{x} 는 μ_0 와 의미있는 차이가 없다고 볼 수 있다.

x^2 -검정: x^2 -검정은 귀무가설 중 분산의 유의성을 검정하는 방법이다. 평균값이 μ 이고 표준편차가 σ 인 정규분포를 하고 있는 모집단에서 임의의 N개의 독립된 표본을 취할때, 식 (2)에 의해 그 표본 분산을 구하면

$$s^2 = (n-1)^{-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (2)$$

s^2 : 표본 분산

x_i : 단일 측정값

$$\frac{(n-1)s^2}{\sigma^2} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{\sigma^2} \text{ 는 } x^2(n-1)\text{분포를 한다.}$$

이 때 표본의 $x^2(n-1)$ 분포의 값이 유의수준 $\alpha=0.05$ 에서의 임계값 범위 ($x_{0.025}^2 \sim x_{0.975}^2$)에 들

Table 1. Concentrations of eight heavy metals at 24 sampling points in the selected field, $\mu\text{g/g}$

	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
A1	1.3	4.5	2.4	4300	63	0.85	10	22
A2	2.7	12	8.6	8000	300	2.3	26	58
A3	2.1	15	11	7900	310	3.4	39	58
B1	2.1	8.9	5.4	6500	110	1.5	18	39
B2	2.2	9.9	6.8	6900	240	1.7	22	44
B3	2.6	15	12	7900	270	2.7	35	63
C1	2.5	55	17	7600	240	3.1	36	46
C2	2.4	9.1	6.9	7500	260	2.3	23	48
C3	2.8	14	10	8700	320	2.4	33	63
D1	3.4	16	9.8	10000	330	3.8	25	69
D2	3.7	12	7.8	11000	310	5.1	24	87
D3	2.5	9.5	6.9	7800	260	2.8	22	54
E1	0.63	2.7	2.2	2600	66	0.64	10	14
E2	2.3	10	7.6	9100	320	2.4	26	54
E3	2.4	8.8	8.2	9400	360	2.6	30	59
F1	1.6	4.5	3.2	5200	110	0.93	13	26
F2	1.4	6.6	5.6	5600	170	1.2	22	27
F3	1.6	8.9	7.0	5900	250	1.9	27	35
G1	0.88	5.3	4.4	3500	130	0.75	15	15
G2	1.1	4.2	3.8	4400	120	1.2	18	22
G3	2.2	17	12	8300	380	3.8	38	59
H1	0.85	3.2	2.0	3700	70	0.94	8.6	16
H2	1.9	15	9.1	7000	400	3.5	30	49
H3	1.6	9.5	7.0	5600	200	3.0	24	41
*mean1	1.7	12	5.8	5400	140	1.6	17	31
*mean2	2.2	9.8	7.0	7400	270	2.5	24	49
*mean3	2.2	12	9.3	7700	290	2.8	31	54

*mean1,2,3: The average concentrations of each heavy metal in the sampling points of A1-H1, A2-H2, and A3-H3, respectively

어오면 귀무가설을 기각할 수 없다. 즉, 대조 분산 σ^2 는 표본분산 s^2 과 의미있는 차이가 없다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 24개의 시료 채취 지점에서 얻은 자료들을 대조집단으로 하고, 이 자료들 중에서 서로 다른 방법으로 선정된 시료 채취 지점에서 얻은 자료들을 대상으로 0.05의 유의수준에서 x^2 -검정을 실시하였다. 즉,

$$x^2 = \frac{\text{자유도} \times \text{처리집단의 분산}}{\text{대조집단의 분산}} \text{의 값을 구하}$$

고, 이것이 대조집단의 분산의 x^2 분포의 95% 신뢰수준 한계 내에 속하는지 조사하였다.

유의 확률(significance probability, p-값): 유의확률은 귀무가설이 참이라는 가정하에서 계산된 t-값이나 x^2 -값과 같은 검정 통계량의 관측치를 기준으로 귀무가설을 기각하는 방향에 놓이는 모든 검정통계량들의 값에 해당하는 확률이다. 따라서 p-값은 각기 다른 방법으로 선정된 시료 채취 지점에서 얻은 평균 또는 분산이 대조집단의 평균 또는 분산에 가까운 정도를 t-검정 또는 x^2 -검정보다 더 구체적

으로 알려준다.

상대 오차: 상대오차, E_r 은 정확도를 나타내는 수단으로 사용되며, 정확도는 식 (3)과 같이 측정값이 참값으로부터 벗어난 정도를 나타낸다. 여기서 상대 오차를 살펴보는 목적은 각기 다른 시료 채취 지점 선정 방법에서 얻어진 측정값의 평균값이 대조집단의 평균값으로부터 벗어나는 정도를 비교하기 위한 것이다.

$$E_r = \left(\frac{x_i - x_r}{x_r} \times 100 \right) \% \quad (3)$$

E_r : 측정값의 상대 오차

x_i : 측정값 (여기서는 개별 시료 채취 지점 선정 방법으로 구한 측정값의 평균값)

x_r : 참값 또는 인정된 값 (여기서는 대조집단 자료의 평균값)

4. 결과 및 고찰

4.1. 토양에 대한 중금속 오염도.

Table-1에 24개의 시료 채취 지점에 대한 각 중금속의 농도를 수록하였다. 채취 지점에 따라 Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, 및 Zn의 오

Table 2. The mean concentrations, standard deviations, and relative standard deviations of eight heavy metals measured from all the 24 sampling points, $\mu\text{g/g}$

	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
mean	2.0	12	7.4	6800	230	2.3	24	45
*s	0.8	10	3.5	2300	100	1.2	9	19
**rsd(%)	38	88	48	34	43	51	37	43

*s: standard deviation

**rsd(%): relative standard deviation

염도에 대한 편차가 크다는 것을 알 수 있다. 각각의 중금속에 대하여 최소값~최대값은 $\mu\text{g/g}$ 단위로 각각 0.63~3.7, 2.7~55, 2.0~17, 2600~11000, 63~400, 0.64~5.1, 8.6~39, 그리고 14~87의 영역에 걸쳐 측정값이 분포되어 있는 것으로 나타났다.

Fig.3에 중금속들의 토양내 분포도를 나타내었다. 강변을 따라 분포된 지역인 A1~H1 지점에 비하여 강변으로부터 50미터 더 멀리 떨어진 지역인 A3~H3 지점의 농도가 상대적으로 높게 나타났다. A3~H3지점의 각 중금속의 농도를 1로 하여 A1~H1 지점과 비교한 결과 25~50% 정도 더 높은 농도를 나타내었다. 이는 강물에 의하여 강변쪽 토양에 함유된 중금속은 희석되고 육지 쪽의 토양에는 갈수기 동안 중금속이 축적된 결과로 보인다.

정확도는 어떤 양의 참값을 정확히 알 수 없기 때문에 정확하게 결정할 수는 없다. 대신 인정된 값을 사용하여 계산하는데, 본 연구에서는 대조집단의 평균값 즉, 24개 지점에서 구한 자료의 평균값을 인정된 값으로 간주하여 계산하였다. Table-2에 대조집단의 각 중금속들의 평균값, 표준편차, 및 상대 표준편차를 수록하였다. Table-2와 Fig.3의 자료들은 표본의 수가 24개로써 비교적 크지만, 상대 표준편차는 최저 32%로부터 최대 88%까지 상당히 큰 값을 보인다. 즉, 일정 지역 내의 중금속의 분포가 상당히 불균일 함을 알 수 있다. 상대적으로 비교하면 Fe가 가장 균일하게 분포되어 있고, Cr이 가장 불균일하게 분포되어 있다.

4.2. 시료 채취 지점 선정 방법에 따른 결과들의 통계적 비교

Table-3은 시료를 채취하는 지점을 선정하

는 방법에 따라 각각 다르게 얻어진 중금속 농도에 대한 평균값, 표준편차, 및 상대 표준편차를 정리한 것이다. 채취 지점 선정 방법에 상관없이 Fe가 가장 균일하게 분포된 것으로 나타나고, 많은 경우에 Cr이 가장 불균일하게 분포된 것으로 나타난다. Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, 및 Zn의 임의 채취에서의 최대값과 최소값의 차이는 각각 1.3, 6.4, 0.21, 540, 31, 0.48, 5.1, 및 6.2 $\mu\text{g/g}$ 이다. 토양 오염 기준이 규정되지 않은 상태에서 차이의 크기가 가지는 의미를 정확히 알 수는 없지만, Cd의 농작물 재배를 제한할 수 있는 오염기준이 1 $\mu\text{g/g}$ (조광명,1986) 임을 감안한다면 Cd에 대한 1.3 $\mu\text{g/g}$ 의 차이는 의미가 있다고 볼 수 있다.

t-검정 및 χ^2 -검정에 앞서 대조집단 자료들의 정규성을 검사하였다. Table-4에 분석 대상 금속에 대한 농도 분포와 NSCORE와의 상관관계 계수를 수록하였으며, 이 값이 0.95보다 크면 그 자료는 정규분포를 한다고 간주한다. 정규성 검사를 한 결과, Cr은 정규분포를 하지 않으므로 검정 대상에서 제외하였다.

4.2.1. t-검정

Table-5에는 시료 채취 지점 선정 방법에서 얻어진 t-값과 $\alpha_{0.05}$ 값을 나타내었다. 여기서, $\alpha_{0.05}$ 값들은 해당 시료 채취 지점 선정 방법에서의 시료 평균과 대조집단의 평균과의 차에 대한 검정에서 유의수준을 0.05로 하였을 때의 t의 임계값이다. 각 시료 채취 지점 선정 방법에 의한 측정 결과들을 계산하여 얻은 t-값들이 일곱 개 중금속 모두 임계값보다 작게 나왔다. 이 결과로부터 본 연구에서 채택한 모든 시료 채취 지점 선정 방법으로부터 측정된 결과들의 평균값은 유의수준 0.05에서 대조집단의 평균

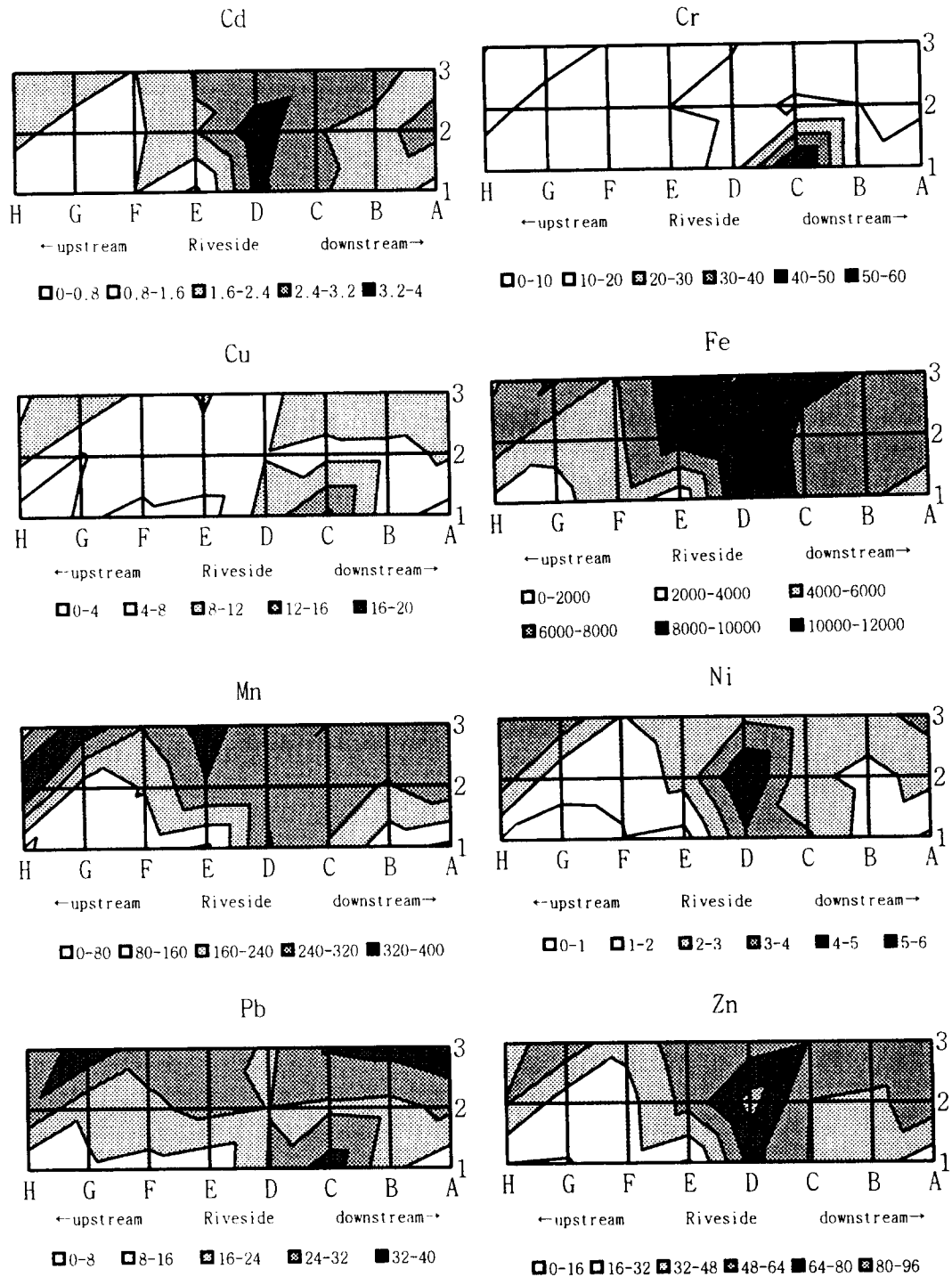


Fig.3. The distribution diagrams of eight heavy metals in the selected field.
(Numbers in legends indicate heavy metal contents in ppm unit.)

강변 토양내 중금속 분석에서 시료 채취 지점 선정 방법에 따른 결과들의 통계적 비교

Table 3. The mean concentrations and standard deviations of eight heavy metals obtained from the various methods of selecting sampling points, $\mu\text{g/g}$

		Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
W-form	mean	2.0	10	7.0	6800	240	2.4	24	46
	*s	0.9	5	3.5	2600	130	1.6	10	24
	**rsd(%)	47	51	50	38	54	66	42	53
M-form	mean	2.2	16	8.7	7400	270	2.7	27	48
	*s	0.8	16	3.8	2300	92	1.4	8	22
	**rsd(%)	38	100	44	31	34	53	29	45
= form	mean	1.9	15	8.4	6500	230	2.2	26	42
	*s	0.8	17	5.1	2600	130	1.1	12	21
	**rsd(%)	44	109	61	40	57	51	48	51
ll form	mean	1.8	9.9	6.7	6000	240	2.3	23	41
	*s	0.6	5.2	3.7	1900	140	1.2	12	18
	**rsd(%)	36	52	55	32	58	51	51	44
X-form	mean	1.9	9.0	6.0	6400	190	2.7	21	45
	*s	1.1	5.1	3.8	3100	120	1.8	12	29
	**rsd(%)	56	57	63	48	63	67	58	64
Random1	mean	2.4	9.8	7.1	7600	250	2.3	23	51
	*s	0.8	2.9	2.0	3500	100	1.4	6	22
	**rsd(%)	36	29	28	46	40	58	27	44
Random2	mean	2.4	16	8.7	8100	260	2.8	27	53
	*s	0.7	17	4.4	2100	100	1.3	10	19
	**rsd(%)	29	105	50	26	38	46	36	36
Random3	mean	2.2	16	8.7	7200	220	2.0	26	45
	*s	0.5	17	4.6	1500	91	0.8	9	15
	**rsd(%)	24	106	53	21	41	40	34	34

*s: standard deviation

**rsd(%): relative standard deviation

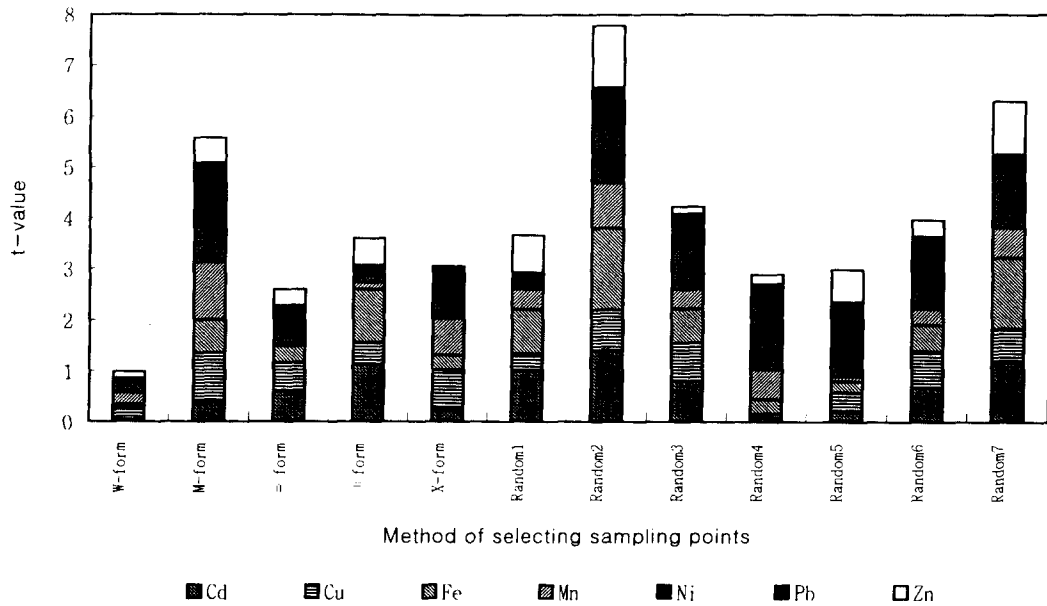


Fig.4. The t-values from the various methods of selecting sampling points.

Table 4. The correlation coefficients between concentrations of heavy metals and NSCORE

Heavy metals	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Correlation coefficients	0.989	0.764	0.979	0.991	0.973	0.980	0.988	0.981

Table 5. The t-values of seven heavy metals obtained from the various methods of selecting sampling points

	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	$\alpha=0.05$
W-form	0.035	0.26	0.042	0.23	0.21	0.083	0.13	1.9
M-form	0.37	0.99	0.64	1.1	0.76	1.2	0.50	1.9
= form	0.59	0.58	0.33	0.032	0.21	0.55	0.32	1.9
form	1.1	0.43	1.0	0.14	0.13	0.21	0.53	2.0
X-form	0.24	0.77	0.29	0.72	0.46	0.53	0.021	2.1
Random1	1.0	0.31	0.87	0.39	0.10	0.23	0.74	1.9
Random2	1.4	0.79	1.6	0.89	1.1	0.81	1.2	1.9
Random3	0.80	0.75	0.67	0.38	0.81	0.67	0.14	1.9
Random4	0.072	0.080	0.29	0.59	1.2	0.42	0.19	1.9
Random5	0.19	0.38	0.22	0.10	1.2	0.22	0.64	1.9
Random6	0.66	0.72	0.53	0.31	0.69	0.72	0.33	1.9
Random7	1.2	0.65	1.4	0.59	1.1	0.35	1.0	1.9

Table 6. p-values of t-test of seven heavy metals obtained from the various methods of selecting sampling points

	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	mean	*s
W-form	0.97	0.81	0.97	0.82	0.84	0.94	0.90	0.89	0.07
M-form	0.72	0.36	0.54	0.30	0.47	0.27	0.63	0.47	0.17
= form	0.58	0.58	0.75	0.98	0.84	0.60	0.76	0.73	0.15
form	0.31	0.68	0.35	0.89	0.90	0.85	0.62	0.66	0.25
X-form	0.82	0.48	0.78	0.51	0.67	0.62	0.98	0.70	0.18
Random1	0.35	0.76	0.42	0.71	0.92	0.83	0.49	0.64	0.22
Random2	0.21	0.46	0.16	0.41	0.33	0.45	0.27	0.33	0.12
Random3	0.46	0.48	0.53	0.71	0.45	0.53	0.89	0.58	0.16
Random4	0.94	0.94	0.78	0.57	0.26	0.69	0.86	0.72	0.24
Random5	0.86	0.72	0.83	0.93	0.26	0.83	0.54	0.71	0.23
Random6	0.53	0.50	0.62	0.77	0.51	0.50	0.75	0.60	0.12
Random7	0.28	0.54	0.21	0.58	0.31	0.74	0.34	0.43	0.09

*s: standard deviation

강변 토양내 중금속 분석에서 시료 채취 지점 선정 방법에 따른 결과들의 통계적 비교

Table 7. The χ^2 distribution of seven heavy metals obtained from the various methods of selecting sampling points

	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	$\chi^2_{0.025}$	$\chi^2_{0.975}$
W-form	10	7.0	10	11	13	9.1	11	16	1.7
M-form	7.8	8.2	7.4	5.5	10	5.8	8.9	16	1.7
= form	7.7	15	10	11	8.3	14	8.7	16	1.7
form	3.3	5.4	3.8	8.6	5.3	8.9	4.4	13	0.83
X-form	7.8	4.6	7.7	5.6	9.4	7.8	9.1	11	0.48
Random1	7.0	1.9	7.1	5.1	8.3	3.2	8.1	15	1.2
Random2	4.7	9.1	5.4	5.2	7.3	7.1	6.1	15	1.2
Random3	2.8	10	2.8	4.6	2.9	6.3	3.9	15	1.2
Random4	4.5	3.9	2.9	3.8	2.1	3.7	4.5	15	1.2
Random5	4.5	10	4.9	3.7	3.2	5.9	4.4	15	1.2
Random6	5.2	12	5.0	8.8	5.6	8.8	5.0	15	1.2
Random7	4.7	4.9	4.1	7.4	4.1	5.7	4.3	15	1.2

Table 8. The p-values of χ^2 distribution of seven heavy metals obtained from the various methods of selecting sampling points

	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	mean	*s
W-form	0.34	0.86	0.37	0.25	0.14	0.49	0.27	0.39	0.23
M-form	0.69	0.63	0.77	0.80	0.33	0.88	0.52	0.66	0.19
= form	0.72	0.08	0.38	0.29	0.61	0.10	0.55	0.39	0.25
form	0.70	0.73	0.84	0.25	0.75	0.23	0.98	0.64	0.29
X-form	0.20	0.67	0.20	0.47	0.10	0.20	0.12	0.28	0.21
Random1	0.63	0.14	0.63	0.93	0.44	0.42	0.46	0.52	0.24
Random2	0.83	0.34	0.99	0.97	0.58	0.62	0.82	0.74	0.23
Random3	0.33	0.23	0.34	0.81	0.37	0.77	0.62	0.50	0.23
Random4	0.77	0.61	0.36	0.60	0.17	0.57	0.79	0.55	0.22
Random5	0.78	0.28	0.89	0.56	0.43	0.87	0.74	0.65	0.23
Random6	0.96	0.13	0.92	0.37	0.94	0.37	0.92	0.66	0.35
Random7	0.84	0.90	0.66	0.56	0.69	0.91	0.74	0.76	0.13

*s: standard deviation

과 의미있는 차이가 없다는 귀무가설을 만족시킨다. Fig.4는 시료 채취 지점 선정 방법에 따라 얻어진 측정값들로부터 각각의 금속에 대하여 계산한 t-값들을 합친 것을 나타낸 것이다. W-형이 가장 낮은 값을 가지며, 임의 시료 채취 방법에서는 일곱 가지 경우에 대하여 실시해 본 결과 서로 많은 차이가 나고, 재현성이 낮으며, W-형에 비하여 훨씬 큰 t-값을

가진다.

Table-6에는 t-검정에 대한 p-값들을 수록하였다. p-값은 유의확률을 나타낸다. 유의수준 0.05에서 t-검정의 귀무가설을 기각하려면 p-값은 0.05보다 작아야 한다. t-검정 결과와 마찬가지로, p-값에서도 모든 처리집단의 자료가 유의수준 0.05에서 대조집단의 평균과 의미있는 차이가 없다는 귀무가설이 만족됨을 알 수

Table 9. Relative errors(Er) of eight heavy metals obtained from the various methods of selecting sampling points, %

	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
W-form	0.57	10.65	4.35	0.57	4.67	5.09	1.24	2.52
M-form	5.23	38.23	18.15	7.57	15.78	16.73	14.14	8.65
= form	8.27	32.92	14.23	4.45	0.62	4.08	10.09	5.38
form	14.26	14.53	8.87	11.86	3.34	2.88	4.10	8.76
X-form	5.82	22.43	17.77	5.89	17.06	16.20	12.20	0.62
Random1	15.87	15.29	3.17	11.55	6.10	2.26	2.28	13.91
Random2	17.94	41.67	17.64	18.44	14.14	22.65	12.30	20.07
Random3	7.82	41.14	17.84	5.62	5.70	10.87	9.55	1.83
Random4	0.90	16.27	1.17	2.43	8.06	14.03	4.57	2.69
Random5	2.36	32.97	8.79	2.42	1.29	17.31	3.00	8.91
Random6	8.81	46.02	18.56	5.87	6.42	12.85	12.04	4.92
Random7	15.06	19.75	10.68	13.95	11.12	17.58	4.73	14.47

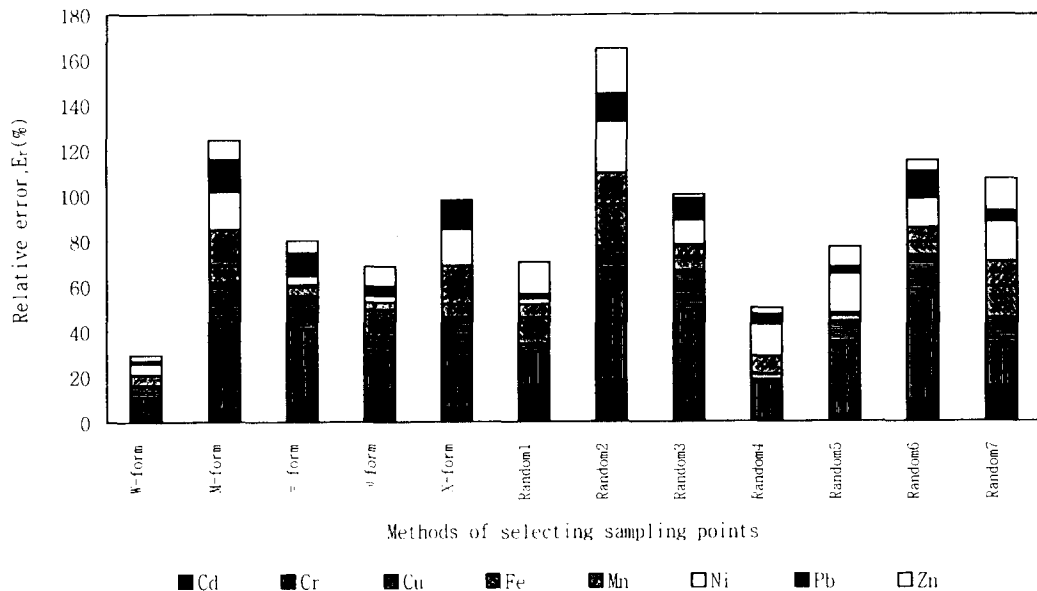


Fig.5. Relative errors(Er) from the various methods of selecting sampling points.

있다. t-값에 대한 유의확률이 1.0에 가까울수록 각 처리집단의 평균은 대조집단의 평균에 가까워진다. 본 연구에서 선정된 시료 채취 지점 방법 중에서 W-형의 평균이 가장 높은 값

의 유의확률을 나타내고, 각 금속에 대한 유의확률의 표준 편차는 가장 낮게 나타난다. 따라서, W-형에서 얻어진 자료의 평균이 대조집단의 평균과 가장 가까운 값을 나타내는 것이다.

4.2.2. x^2 -검정

Table-7에 처리집단의 자료에 대한 x^2 -값과 유의수준 0.05에서 각각의 시료 채취 지점 선정 방법에 대한 x^2 -값의 범위 ($x_{0.025}^2 \sim x_{0.975}^2$)를 수록하였다. 각 x^2 -값이 $x_{0.025}^2 \sim x_{0.975}^2$ 내에 속하면 유의수준 0.05에서 대조집단과 처리집단의 분산에 의미있는 차이가 없다는 귀무가설을 만족시킨다. 따라서, Table-7의 결과는 시료 채취 지점 선정 방법에 상관없이 모든 처리집단의 자료들의 분산 또는 표준 편차는 대조집단의 분산 또는 표준편차와 의미있는 차이가 없음을 보여준다.

t-검정과 마찬가지로, x^2 -값에 대해서도 유의확률을 계산하였으며 Table-8에 그 결과를 수록하였다. 모든 처리집단의 분산 자료에 대한 p-값도 0.05보다 크다. x^2 -값에 대한 유의확률은 1.0에 가까울수록 처리집단과 대조집단의 분산이 비슷함을 나타낸다. 여기서는 M-형에 의한 자료의 분산이 W-형의 자료의 분산보다 대조집단의 분산에 더 가깝게 나타났다. W-형과 M-형은 사실상 시료 채취 지점 선정 방법이 같다. 본 연구에서 측정된 자료 즉, 처리집단의 자료를 대조집단과 비교하여 보면 W-형에서 얻은 자료는 평균이 대조집단의 평균에 더 가깝고, M-형에서 얻은 것은 분산이 더 가

Table 10. Comparison of the simple average value obtained from the premixed sample and the statistical result from the 8 separated samples at 95% confidence level, $\mu\text{g/g}$. Heavy metal contents is measured according to the W-form sampling method

heavy metal	premixed sample	statistical results from 8 separated samples
	mean value	confidence interval
Cd	7.0	7.0 ± 2.4
Cr	10	10 ± 4
Cu	2.0	2.0 ± 0.6
Fe	6800	6800 ± 1800
Mn	240.0	240 ± 90
Ni	2.4	2.4 ± 1.1
Pb	24	24 ± 7
Zn	46	46 ± 16

깝게 나타났다. 이런 결과는 본 연구의 대조집단의 자료 분포의 특성에 기인 되는 것이라 생각된다. 또 다른 대조집단을 새로 설정한다면 M-형이 대조 집단에 더 가까운 평균을 나타낼 지도 모른다. 임의 채취 방법에서는 평균의 분포는 큰 변동이 있지만 분산은 변동이 매우 작은 것으로 나타났다.

4.2.3. 상대 오차

시료 채취 지점 선정 방법에 따른 8개 중금속의 전체 평균값에 대한 상대 오차를 Table-9에 수록하였다. Cd의 W-형이 가장 작은 값인 0.57%를 나타내고 있으며, Cr의 Random6 형태가 가장 높은 값인 46%를 나타내고 있다. 임의 채취에서는 난수표에 의하여 지정되는 지점에 따라서 t- 및 F-값의 경우와 마찬가지로 재현성이 좋지 않다. Random1, 4, 및 5는 대체로 낮은 상대 오차를, Random2의 경우는 상당히 높은 상대 오차를 나타내며, 그리고 나머지는 다른 방법과 비슷하게 나타나고 있다.

Fig.5는 Table-9에 정리해 놓은 자료를 그림으로 나타낸 것이다. 여기서도 Fig.4에서 나타난 바와 같이 특히 W-형에 의한 시료 채취 지점 선정 방법이 다른 방법에 비하여 상대 오차가 훨씬 낮다.

4.3. 토양 내 중금속 오염도 계산에 있어서 통계적 처리의 중요성

Fig.3에 의하면, 본 연구에서 시료 채취 지역으로 선정된 $175 \times 50 = 8750\text{m}^2$ 의 비교적 넓지 않은 토양내에서도 중금속의 분포는 대단히 불균일하다. Table-2에 정리해 놓은 상대 표준편차가 대단히 큰 사실로부터도 토양내 중금속의 분포가 매우 불균일함을 알 수 있다. Table-10에 통계적 처리 과정에서 시료 채취 지점 선정 방법 중 가장 좋은 결과를 나타낸 W-형 방법에 따라서 선정된 8개 지점의 시료를 채취한 후 전체를 혼합하여 자료를 얻었을 경우와 8개 지점 각각의 자료를 얻고 이들을 유의수준 0.05에서 통계적으로 처리한 결과를 비교한 것을 나타내었다. 시료 전체를 혼합하여 자료를 구한 경우는 평균값으로는 나타낼 수 있으나 그 값들의 분산 또는 오차 범위는 표시할 수 없는 단점이 있다. 한편 통계적으로 처리한 결과들은 정해진 유의수준에서의 신뢰 구간을 명시할

수 있는 장점이 있다.

5. 결 론

강변의 토양은 오염의 정도가 매우 넓은 범위로 불균일하게 나타났으며 이로 인해서 높은 상대 표준편차를 나타내었다.

각기 다른 방법으로 시료 채취 지점을 선정하여 통계적으로 처리한 결과 W-형이 가장 좋은 시료 채취 지점 선정 방법으로 나타났으며, 공정시험법에서 부적당한 방법으로 예시된 수평 및 수직의 일자 형태도 나쁜 방법은 되지 않았다. 특히 주의해야 할 시료 채취 방법으로는 임의 채취 방법으로서, 이렇게 선정된 시료들에 대한 측정값들은 재현성이 매우 낮게 나타났다. 따라서, 시간을 두고 반복 측정할 경우, 시료 채취 지점 선정 방법에 의하여 발생할 수 있는 오차가 높게 나타날 가능성이 많다. 따라서, 임의 채취 방법은 강변의 토양 시료 채취 방법으로는 피해야 할 방법이라고 생각된다. 한편, 동일한 성질을 가질 것이라고 생각되는 W-형과 M-형에서의 결과를 비교해보면 평균에서는 W-형이, 분산에서는 M-형의 유의 확률이 높은 것으로 나타났다.

토양 시료의 경우, 몇 개 지점의 시료들을 혼합하여 평균값만 나타내는 방법은 결과의 분산을 알 수 없기 때문에 그 지역에 대한 측정값의 대표성을 나타내는 방법으로는 부적합하다. 통계적 처리 방법에 의해서 분산을 제시하여 일정한 기간이 지난 후 다시 측정할 때 증가 또는 감소한 양들이 처음 측정한 값과 같은 모집단에 속하는지, 또는 다른 모집단에 속하는지를 판단할 수 있는 근거를 마련하는 것이 좋을 것이다.

감사의 글

본 연구를 위한 부산대학교 연구기금으로 부터의 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 김종택, 1992, 환경오염공정시험법해설, 신광출판사, 454pp.
- 류순호, 1990, 식물과 환경오염, 한국생태학회 보고서, 87pp.
- 최규원, 1994 분석화학 (주)양영각, 32pp.
- 환경청, 1986, 환경보전, 355pp.
- 조광명, 1986, 환경공학, 청문각, 478pp.
- Boardman, N.K., E. Nicholas, D.J.D. Egan, and A.R. Egan, 1975, Trace element in soil-plant-animal systems, Academic Press, New York, 199pp.
- Federal Register, 1983, Codes of Federal Regulations, 40 CFR 165, Subpart F, 506pp.
- Glenn, E.S. and C.B. Stuart, 1985, Monitoring statistics - An Important tool for groundwater and soil studies, Environ. Sci. Technol., 19(11), 1026~1030.
- Lawrence, H.K., C. Warren, D. John, Jr., A.L. Robert, K.T. John, and W. George, 1983, Principles of Environmental Analysis, Anal. Chem., 55, 2210~2218.
- Lisk, D.J., 1972, Trace metals in soils, plants and animals, Adv. Agron., 24, 267~325.