

Research Paper

국가환경시료은행 생태계 대표시료의 채취 및 분석 표준운영절차에 대한 단계별 측정불확도 평가 연구

이종천 · 이장호 · 박종혁 · 이유진 · 심규영 · 김태규 · 한아름 · 김명진

국립환경과학원 자연환경연구과

Evaluation of the Measurement Uncertainty from the Standard Operating Procedures(SOP) of the National Environmental Specimen Bank

Jongchun Lee · Jangho Lee · Jong-Hyouk Park · Eugene Lee ·
Kyuyoung Shim · Taekyu Kim · Areum Han · Myungjin Kim

Natural Environment Research Division, National Institute of Environmental Research

요약 : 국가환경시료은행에서는 과거 환경 재현을 목적으로 다양한 생태계를 대표하는 시료를 채취·저장하고 있다. 지난 5년간 8종의 생태계 시료종이 엄격한 표준운영절차(SOP)에 따라 채취되어 왔으나 수행 절차에 대한 비용효율성이나 시료의 대표성에 대한 논리적·통계적 검증은 이루어진 바 없었다. 따라서 본 연구에서는 시료채취 및 분석과정으로 구성된 표준운영절차의 각 단계에서 비롯되는 불확도(uncertainty) 수준에 대한 평가를 실시하였다. 이를 위해 표준운영절차에서 규정된 채취방법에 의해 채취된 두 지역의 침엽수 시료를 대상으로 중복시료(duplicate sample)를 채취하였고, 이에 대한 중복분석결과를 대칭설계(balanced design)하여 분산분석을 실시하였다. 시료채취 및 분석의 각 단계에서 산출된 불확도 수준은 각 해당지역 대표시료에 대한 측정불확도로 통합되었다. 그 결과 시료채취단계와 분석단계 중 측정불확도의 대부분은 시료채취단계에서 비롯되고 있음이 확인되었다. 또한 측정불확도 수준을 저감하기 위해서는 표준운영절차에서 규정하고 있는 시료채취방법이 개선되어야 하는데, 본 연구에서 확인된 채취지역의 상대적으로 큰 국지적 이질성(small-scale heterogeneity)으로 말미암아 지역내에서의 채취대상 개체수를 확대하는 것보다 각 개체에서 채취되는 시료량을 늘리는 것이 비용효율적인 개선에 대한 기준이 되었다. 또한 채취방법이 채취지역에서 분포하는 개체들의 이질성을 충분히 극복하며 대표성을 확보할 수 있는가

First Author: Jongchun Lee, National Institute of Environmental Research, Tel: 82-32-560-7594, Fax: 82-32-561-7087, E-mail: roundvoid@korea.kr

Corresponding Author: Jangho Lee, Natural Environment Research Division, National Institute of Environmental Research, E-mail: ficedula01@korea.kr

Co-Author: Jong-Hyouk Park, Natural Environment Research Division, National Institute of Environmental Research, E-mail: jhpark15@korea.kr

Eugene Lee, Natural Environment Research Division, National Institute of Environmental Research, E-mail: lsilvermoon@korea.kr

Kyuyoung Shim, Natural Environment Research Division, National Institute of Environmental Research, E-mail: sky121@korea.kr

Taekyu Kim, National Institute of Environmental Research, E-mail: abies@korea.kr

Areum Han, Natural Environment Research Division, National Institute of Environmental Research, E-mail: areum@korea.kr

Myungjin Kim, Natural Environment Research Division, National Institute of Environmental Research, E-mail: kimmj4@korea.kr

Received : 9 November, 2015. Revised: 21 December, 2015. Accepted: 21 December, 2015.

에 대한 검증으로서 분산분석을 적용한 결과, 지역전체의 변화량보다 국지적 변화량이 더 커야 하는 조건을 제시할 수 있었다.

주요어 : 시료의 대표성, 국지적 이질성, 분산분석

Abstract : Five years have passed since the first set of environmental samples was taken in 2011 to represent various ecosystems which would help future generations lead back to the past environment. Those samples have been preserved cryogenically in the National Environmental Specimen Bank(NESB) at the National Institute of Environmental Research. Even though there is a strict regulation (SOP, standard operating procedure) that rules over the whole sampling procedure to ensure each sample to represent the sampling area, it has not been put to the test for the validation. The question needs to be answered to clear any doubts on the representativeness and the quality of the samples. In order to address the question and ensure the sampling practice set in the SOP, many steps to the measurement of the sample, that is, from sampling in the field and the chemical analysis in the lab are broken down to evaluate the uncertainty at each level. Of the 8 species currently taken for the cryogenic preservation in the NESB, pine tree samples from two different sites were selected for this study. Duplicate samples were taken from each site according to the sampling protocol followed by the duplicate analyses which were carried out for each discrete sample. The uncertainties were evaluated by Robust ANOVA; two levels of uncertainty, one is the uncertainty from the sampling practice, and the other from the analytical process, were then compiled to give the measurement uncertainty on a measured concentration of the measurand. As a result, it was confirmed that it is the sampling practice not the analytical process that accounts for the most of the measurement uncertainty. Based on the top-down approach for the measurement uncertainty, the efficient way to ensure the representativeness of the sample was to increase the quantity of each discrete sample for the making of a composite sample, than to increase the number of the discrete samples across the site. Furthermore, the cost-effective approach to enhance the confidence level on the measurement can be expected from the efforts to lower the sampling uncertainty, not the analytical uncertainty. To test the representativeness of a composite sample of a sampling area, the variance within the site should be less than the difference from duplicate sampling. For that, a criterion, *i.e.* s^2_{geochem} (across the site variance) $<$ s^2_{sampl} (variance at the sampling location) was proposed. In light of the criterion, the two representative samples for the two study areas passed the requirement. In contrast, whenever the variance of among the sampling locations (*i.e.* across the site) is larger than the sampling variance, more sampling increments need to be added within the sampling area until the requirement for the representativeness is achieved.

Keywords : representativeness of a sample, small-scale heterogeneity, analysis of variance

I. 서론

국립환경과학원의 국가환경시료은행은 미래시점에서 회고적 분석(retrospective analysis)을 통해 과거의 환경을 재현할 목적으로 2009년 말 준공 이후 2010년부터 산림, 육상, 하천, 연안 생태계 등에서 8종의 시료종을 선정, 23개 지역에서 표준운영절

차(SOP)에 따라 채취된 시료를 초저온 저장하고 있다. 동 절차는 채취지역 내에서 시료의 지역적 대표성이 보장될 수 있도록 개체시료를 충분히 확보하여 합친 후(pooled sample) 혼합 시료(composite sample)로 제작하는 전 과정이 규정되어 있다. 그러나 이러한 규정은 환경시료은행의 본격적 시설 가동 이전에

독일 환경시료은행의 SOP를 바탕으로 만들어졌기 때문에(김명진 등, 2007) 그간 국가환경시료은행에서 수행한 시험연구 등의 경험을 토대로 개선된 이후(이장호 등, 2012) 시료의 대표성 확보를 위한 SOP의 적합성에 대한 검증이 필요하게 되었다. 수십 년 이상 동일 방법에 의해 채취된 생태계 대표시료는 회고적 환경 모니터링에 활용되어 국가 환경정책에 대한 평가 및 장기적 환경모니터링을 위해 활용되어야 하기 때문에, SOP가 규정하고 있는 절차에 대한 당위성(justification)에 관한 과학적 근거에 토대를 두어야 한다. 또한 각 단계에서 소요되는 인적, 물적 자원을 효과적으로 투입할 수 있어야 하고 신뢰도를 보장하는 측정결과를 제공할 수 있는 방안이 강구되어야 했다.

독일의 경우 채취시료의 대표성 검증을 위해 개별 분석결과와 표준편차가 만족할 신뢰도 수준을 확보할 수 있도록 통계적 검증을 통해 계산된 채취량 등을 SOP 설계에 반영하였다(Wagner, 1993). 그러나 이 또한, 동일 지역일지라도 분석항목에 따라 편차 즉 신뢰도가 다를 수 있는데, 이에 대한 기준이 제시된 바 없을뿐더러 시료 측정값의 신뢰도에 대한 정보 또한 제공되지 않는 문제점을 가지고 있다. 이러한 배경에서 출발한 본 연구는 위에서 기술한 필요성에 답하기 위해 첫째, 각 지역에서 채취되는 생태계 대표시료의 지역 대표성을 검증하고 둘째, 채취된 대표시료의 화학분석결과 측정값의 질적수준(신뢰도 수준)에 대한 객관적 평가방법을 제시하고 이를 향상시킬 수 있는 방안을 모색하기 위해 통계적 도구를 활용하여 해답을 제시하고자 하였다. 이를 위해 8종의 시료종 중 인력 및 자원의 투입이 가장 많이 집중되는 침엽수를 대상으로 연구를 진행하였다.

II. 연구방법

1. 침엽수 시료 채취방법

표준운영절차에 따라 한 지역의 대표시료는 각 개체시료를 혼합하여 균질화하는 혼합시료(composite sample)로 만들어진다. 표준운영절차(SOP)에 따라

각 채취지역의 대표시료는 침엽수 10그루에서 채취된 1년생 가지를 대상으로 하는데 이번 연구에서는 '13년 4월에 채취된 월악산(충북 제천시 한수면) 소나무림 및 태화산(경기 광주시 도천면) 잣나무림 시료를 대상으로 하였다. 채취 단계에서의 불확도 수준을 평가하기 위해 중복시료를 채취하였다. 즉, 표준운영절차의 시료 채취 방법에 규정된 대로 시료 채취 지역 내의 한 지점(sampling location)에서 시료를 채취한 다음, 같은 방식으로 다시 그 지점을 재방문(revisit) 해서 시료를 채취하듯 중복시료를 채취하였다. 이 때, 채취 대상 10그루 중 5그루를 선정한 후, 각 수목의 최근거리의 수목을 대상으로 중복시료를 채취하였다(Figure 1). 중복 시료를 채취하기 위한 채취 지점의 수가 많으면 통계의 신뢰도를 향상시킬 수 있지만 일반적으로 전체 시료 채취지점 중 5~8곳을 무작위 선정해 중복시료를 채취하는 것이 적당하고 그 이상의 경우일지라도 소요되는 자원 대비 통계 신뢰도 제고 효과가 미미하다는 사실이 보고된 바 있다(Lyn *et al.*, 2007).

2. 시료분석방법

각 수목에서 채취된 시료를 액체질소를 사용하여 초저온(-130℃ 이하)을 유지시키며 200 μm 이하로 분쇄·균질화 작업을 수행하였다. 전처리에는 microwave digestion-용 vessel에 69% 질산(HNO₃)과 35% 과산화수소(H₂O₂) 3:1 용액을 주입하여 시료를 마이크로

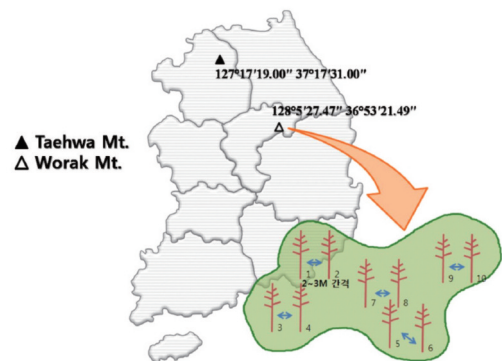


Figure 1. Locations of the two study sites(Worak and Taehwa Mt.) also showing how the duplicate samples were taken from each of the five sampling points.

웨이브에서 용해하였다. 각 중복시료에 대해서는 분석단계의 불확도 수준을 평가하기 위해 중복분석을 수행하였다. 이때, 전처리된 시료들에 임의 번호를 부여하여 통계분석에 영향을 미치는 계통오류를 방지하고자 하였다. 이 용액을 100 mL로 희석하여 임의 번호 순서대로 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS)를 사용하여 Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd, As 등 7종의 중금속을 분석하였다.

3. 불확도 수준 평가

측정값을 나타내기 위한 시료의 측정과정을 채취와 화학분석 두 단계로 나누어 하향식(top-down) 분산분석을 실시하였다(Figure 2). 이를 위해 중복시료의 중복 분석결과를 대칭설계(balanced design)하여 분산분석(ANOVA)을 실시하기 위해 환경시료의 특성상 발생하는 왜도(skewness) 및 아웃라이어(outlier)의 영향을 최소화하는 로버스트 통계(robust statistics)가 적용된 분산분석(RANOVA)을 채택하였다(Ramsey *et al.*, 1998; AMC, 1989). 측정값에 대한 불확실한 정도를 나타내는 용어로서 측정불확도(measurement uncertainty)가 사용되는데, 이는 국제표준화기구(ISO)에 의해 “측정결과에 관련하여 측정량을 합리적으로 추정된 값의 분산특성을 나타내는 파라미터”와 같이 정의된다(ISO, 1993). 이는 다시 “측정값 주변에서 참값이 (높은 확률로) 분포하고 있을 범위를 나타내는 변수”라고 풀어 설명될 수 있다(Thompson, 1995).

측정불확도를 산출하기 위해서는 먼저 대상지역 내에서 채취된 시료들의 측정값에 대한 총 분산(total variance)을 세 개의 요소로 분리해야 하는데, 먼저

측정대상물질(여기서는 중금속)이 채취지역에서 분포 변화를 보임으로써 나타나는 지화학적 분산(geochemical variance, $s_{geochem}^2$)으로 이는 측정지점 간의 실제적인 농도차이에 의해 나타난다. 이와 더불어 시료채취과정에서 비롯되는 sampling variance(s_{samp}^2)와 분석과정에서 비롯되는 analytical variance(s_{anal}^2)으로 나눌 수 있다.

$$s_{total}^2 = s_{geochem}^2 + s_{samp}^2 + s_{anal}^2$$

따라서 측정불확도(u)는 위의 시료채취과정과 분석과정에서의 분산을 이용하여 아래와 같이 계산할 수 있다.

$$u = s_{meas} = \sqrt{s_{samp}^2 + s_{anal}^2}$$

s_{meas} : 측정과정에서의 측정표준편차, 이하 “meas” for measurement

s_{samp} : 시료채취과정에서의 시료채취표준편차, 이하 “samp” for sampling

s_{anal} : 분석과정에서의 실험표준편차, 이하 “anal” for analysis

U로 표시되는 확장불확도(expanded uncertainty)는 95% 신뢰도에 해당하게끔 포함인자(coverage factor)인 k=2를 적용하여 아래와 같이 나타낸다.

$$U = ku = 2s_{meas}$$

III. 결과 및 고찰

1. 채취지역별 침엽수시료의 중금속 분포

태화산 잣나무 시료와 월악산 소나무 시료의 중금속 분석결과 태화산 시료에서 대부분의 중금속이 높은 농도를 보였다(Figure 3). 이는 서울 근교의 환경

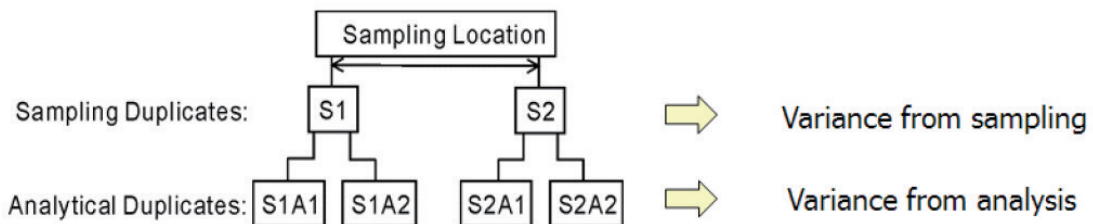


Figure 2. Example of balanced design for the duplicate analyses on the duplicate samples for the ANOVA(analysis of variance) that separates the variance from sampling from chemical analysis.

Table 1. Analytical results of Taehwa Mt.(TH), and Worak Mt.(WA): RSD(relative standard deviation. unit: mg/kg)

		Cd	Pb	Cu	Cr	Ni	Zn	As
WA	ave	0.0422	1.3339	1.9117	2.4106	0.4814	11.9873	0.1869
	med	0.038	1.2333	1.9289	2.4715	0.458	11.9872	0.1873
	std	0.008	0.2648	0.2229	0.1436	0.0543	0.8742	0.0215
	RSD(%)	19.0396	19.8533	11.6582	5.957	11.2756	7.2925	11.5191
TH	ave	0.066	1.4632	2.1616	0.9687	1.4912	20.6175	0.1558
	med	0.0592	1.4457	2.0058	0.8646	1.6267	21.2066	0.1329
	std	0.0184	0.3318	0.3877	0.2098	0.3723	3.6319	0.04
	RSD(%)	27.8568	22.6785	17.9347	21.6579	24.9649	17.6158	25.6989

Table 2. Pearson Correlation results for Taehwa Mt.(n=10): Bold representing p-values ≤ 0.01, (two tailed) showing relatively higher correlations among Pb, Cu and Zn

	Cd	Pb	Cu	Cr	Ni	Zn
Pb	0.706					
Cu	0.490	0.806				
Cr	-0.245	-0.075	0.188			
Ni	0.081	0.056	0.452	0.583		
Zn	0.802	0.783	0.654	-0.086	0.125	
As	0.100	0.128	-0.036	0.315	-0.189	0.160

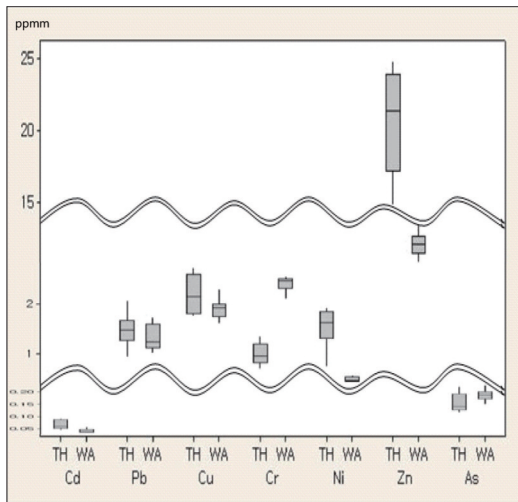


Figure 3. Comparison of the analytical results of Taehwa Mt.(TH), and Worak Mt.(WA) showing the overall higher concentration for the TH samples than the WA samples owing to TH site's closer location to the metropolitan area.

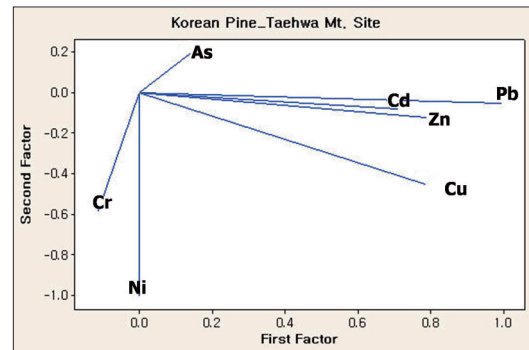


Figure 4. Factor Analysis for the Taehwa Mt. site showing the separation of Pb, Cu, Zn by the first factor which can be confirmed from the regression result (Table 2).

과 국립공원인 월악산 주변의 환경이 대조되는 결과이다. 지역 내 채취 시료의 중금속 분포에 대한 상대 표준편차(RSD)는 월악산보다 태화산에서 상대적으로 높은 값을 보였는데, 이는 태화산 인근의 산업단

지 및 수도권 일원에서 생성된 입자상 오염물질의 산발적 확산의 결과로 해석된다 (Table 1). 납, 구리, 아연의 경우 월악산 시료에 비해 태화산에서 월등히 높은 수준의 농도를 보였다. 이들 세 원소 간 높은 상관관계 (Table 2)를 보였고 요인 분석에서도 첫째 요인 (First Factor)에 의해 나머지 중금속 그룹과 분리되는 양상을 볼 수 있었다. 이는 두 그룹에 속하는 중금속들의 오염원 및 화학적 친화력 차이에서 비롯되는

Table 3. Pearson Correlation results for Worak Mt.(n=10): Bold representing p-values ≤ 0.01, (two tailed) showing relatively higher correlations among the heavy metals except Zn

	Cd	Pb	Cu	Cr	Ni	Zn
Pb	0.998					
Cu	0.984	0.990				
Cr	0.850	0.875	0.923			
Ni	0.999	0.998	0.990	0.869		
Zn	-0.317	-0.264	-0.149	0.206	-0.282	
As	1.000	0.998	0.986	0.856	1.000	-0.305

것으로 추측된다(Figure 4). 이들 원소들은 교통량과 높은 상관성을 갖는 오염물질로 보고되고 있다(박기학, 1992; 추미경 등, 2005). 대기측정망에서 태화산과 가장 가까운 측정지점인 성남시 ‘12년도 연평균 중금속 오염도(국립환경과학원, 2013)에서도 납은 구리와 함께 분석된 5개 원소 중 가장 높은 오염도임을 확인할 수 있었다(Pb: 0.0250 µg/m³, Cu: 0.0251 µg/m³, Cr: 0.0023 µg/m³, Ni: 0.0011 µg/m³, Cd: 0.0006 µg/m³).

월악산 시료의 중금속 상관관계를 분석한 결과 아연을 제외하고 6개 중금속 모두가 높은 상관성을 보였다(Table 3). 월악산 채취지역 인근지역인 단양시 대기측정망 자료(‘13년 단양-Pb: 0.0466 µg/m³, Cu: 0.0125 µg/m³, Cr: 0.0019 µg/m³, Ni: 0.0016 µg/m³, Cd: 0.0006 µg/m³)에서도 납과 구리는 가장 높은 농도로 검출되고 있었다. 보다 자세한 원소 간 거동 확인을 위해 다변량 통계분석의 하나인 요인분석(Factor Analysis)을 실시하였다. 그 결과 아연(Zn)이 첫째 요인(First factor)에 의해 완전히 분리

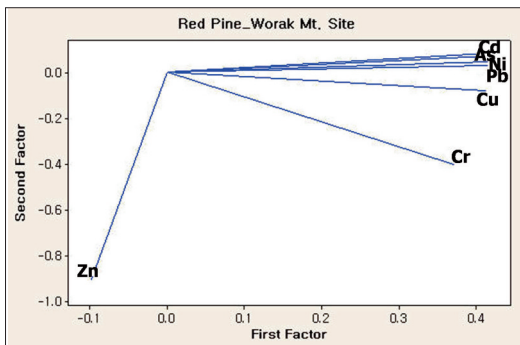


Figure 5. Factor Analysis for the Worak Mt. site that separates Zn from the other heavy metals.

됨이 관찰되었는데(Figure 5), 월악산 시료를 분석했던 선행연구에서 침엽 시료의 아연 생축적 비율이 다른 중금속에 비해 상당히 높게 나타난 바 있다(이상희 등, 2013). 따라서 월악산 시료에 포함된 아연의 대부분은 다른 중금속의 경우와 달리 대기 입자상 오염물질이기보다 지화학적 생축적에 의해 나타난 결과로 해석된다.

2. 시료채취 및 분석단계별 불확도(uncertainty) 평가

대표시료를 구성하는 각 침엽수 개체의 중복시료에 대해 반복분석을 실시한 결과를 robust ANOVA, 즉 RANOVA를 이용하여 측정 단계별 분산을 계산하였다. 태화산 시료의 경우, 분석방법의 정밀도를 나타내는 척도인 s_{anal} 은 Cd 0.002 ppm, Pb 0.025 ppm, Cu 0.037 ppm으로 이는 총 분산의 기여율(% of total variance)로 나타낼 때 Cr과 As를 제외하고 대부분 1% 이하로 좋은 결과를 보였다(Table 4). 다만 비소(As)의 경우, ICP-MS 기기 특성상 매우 낮은 농도(이 경우 평균 0.157 ppm)에서 보일 수 있는 질량분석과정에서의 간섭효과로 비교적 높은 분산의 기여율(32.9%)을 보였다.

산출된 측정불확도(u)는 Cd 0.008 ppm, Pb 0.407 ppm 등으로, 측정값에 95% 신뢰도(k=2)를 적용할 때 각각 0.065 ± 0.016 ppm, 1.472 ± 0.815 ppm으로 표시할 수 있다(Table 4). 총 분산 대비 측정불확도는 비교적 높은 수준으로 나타났는데 Cd, Zn, As를 제외한 4개 원소에서 50%가 넘었다. 여기서 측정불확도의 대부분은 높은 ssamp에서 비롯된 것인데, 이는 개체간의 변이(biological variation) 또는 국지적 이질성(small-scale heterogeneity)이 시

Table 4. RANOVA result for Taehwa Mt.

	Cd	Pb	Cu	Cr	Ni	Zn	As
s_{total}	0.019	0.407	0.588	0.404	0.593	3.968	0.044
s_{geoch} (% of total variance)	0.017 82.6	0.000 0.0	0.000 0.0	0.277 47.1	0.329 30.8	2.111 28.3	0.027 36.8
s_{samp} (% of total variance) (% of measurement variance)	0.008 16.7 96.2	0.407 99.6 99.6	0.587 99.6 99.6	0.282 48.7 92.0	0.493 69.0 99.7	3.339 70.8 98.7	0.024 30.3 47.9
s_{anal} (% of total variance) (% of measurement variance)	0.002 0.7 3.8	0.025 0.4 0.4	0.037 0.4 0.4	0.083 4.3 8.0	0.026 0.2 0.3	0.377 0.9 1.3	0.026 32.9 52.1
$s_{meas} = \sqrt{(s_{samp}^2 + s_{anal}^2)}$ s_{meas} (% of total variance)	0.008 17.4	0.407 100.0	0.588 100.0	0.294 52.9	0.493 69.2	3.360 71.7	0.035 63.2
mean(mg/kg)	0.065	1.472	2.209	1.097	1.610	20.712	0.157
U(at the mean) = $2s_{meas}$	0.016	0.815	1.177	0.587	0.986	6.720	0.071
U%	24.0	55.4	53.3	53.5	61.3	32.4	45.1
RSD	28.7	27.7	26.6	36.8	36.8	19.2	28.4

Table 5. RANOVA result for Worak Mt.

	Cd	Pb	Cu	Cr	Ni	Zn	As
s_{total}	0.009	0.387	0.277	0.243	0.069	1.359	0.048
s_{geoch} (% of total variance)	0.007 64.1	0.229 35.1	0.257 85.6	0.072 8.8	0.060 74.0	0.593 19.0	0.000 0.0
s_{samp} (% of total variance) (% of measurement variance)	0.005 31.9 92.5	0.308 63.4 97.8	0.095 11.7 81.2	0.074 9.2 10.1	0.032 20.7 79.6	1.197 77.6 95.8	0.047 92.5 92.5
s_{anal} (% of total variance) (% of measurement variance)	0.001 2.6 7.5	0.046 1.4 2.2	0.046 2.7 18.8	0.220 82.0 89.9	0.016 5.3 20.4	0.251 3.4 4.2	0.013 7.5 7.5
$s_{meas} = \sqrt{(s_{samp}^2 + s_{anal}^2)}$ s_{meas} (% of total variance)	0.005 34.4	0.311 64.9	0.105 14.4	0.232 91.2	0.035 26.0	1.223 81.0	0.048 100.0
mean(mg/kg)	0.042	1.334	1.912	2.411	0.481	11.987	0.187
U(at the mean) = $2s_{meas}$	0.011	0.623	0.210	0.464	0.071	2.446	0.097
U%	26.0	46.7	11.0	19.2	14.7	20.4	51.7
RSD	22.1	29.0	14.5	10.1	14.4	11.3	25.9

료채취과정에 영향을 줌으로써 발생되었다고 볼 수 있다. 따라서 각 지역에서 채취된 개체 시료를 혼합하여(composite sample) 균질화된 대표시료를 분석한 측정값의 측정불확도 수준을 향상시키려면 개별 개체의 채취량을 늘려야 한다.

월악산의 경우, 분석과정에서의 s_{anal} 은 Cd 0.001 ppm, Pb 0.046 ppm, Cu 0.046 ppm으로 이는 총 분산의 기여율로 나타낼 때 태화산 시료와 마찬가지로

로 Cr과 As가 높고(82.0%, 7.5%) 나머지 원소들은 대부분 상대적으로 낮은 기여율을 보였다. 또한 측정 불확도(u)는 Cd의 0.005 ppm, Pb는 0.311 ppm 등으로 95% 신뢰도에서 측정값에 각각 0.042 ± 0.011 ppm, 1.334 ± 0.623 ppm으로 적용할 수 있다. 총 분산 대비 측정불확도는 14.4%인 Cu를 제외하고 26~100%에 이르는 비교적 높은 수준이었다(Table 5). 따라서 태화산과 마찬가지로 측정불확도

수준을 향상시키려면 분석 정밀도 향상보다 개체별 시료량을 늘리는 방향으로 표준운영절차를 개선해야 된다는 근거가 마련되었다.

3. 시료의 대표성 검증

채취지역의 환경질을 대표하기 위해 표준운영절차(SOP)는 충분한 개체에서 미래의 수요까지 감안한 충분한 양의 시료를 확보하도록 규정하고 있다. 그러나 채취방법이 채취지역에서 분포하는 개체들의 이질성을 충분히 극복하며 대표성을 확보하는가에 대해서는 절대적 기준이란 없기 때문에 측정불확도가 통계적 방편으로서 활용될 수 있다. 독일 환경시료은행에서는 환경시료의 대표성 등 신뢰도 검증을 위해 채취지역에서 독립된 시료를 분석하여 평균값의 신뢰도 구간(confidence interval)의 10% 내로 평가되는 sample size로 표준운영절차를 설정했다(Wagner, 1993). 그러나 40년이 넘는 동안 환경변화에 의한 시료의 영향 및 분석방법 개선 등이 고려되지 않고 유지된 표준운영절차는 대표시료의 분석값에 대한 신뢰도를 현재시점에서도 일률적으로 적용하기에는 무리가 있어 보인다.

본 연구에서 단계별 불확도 평가결과를 기준으로 시료의 대표성을 검증한 결과는 다음과 같다. 일반적

인 환경조사에서는 s_{geochem}^2 로 표현되는 측정 지점 사이의 변화량은 $s_{\text{samp}}^2 + s_{\text{anal}}^2$ 즉, 측정과정(채취 및 분석)에서 비롯되는 변화량을 포함한 총 분산의 80% 이상이어야 하는데(Figure 6), 이 기준에 미달되는 경우 지역 내 측정 지점간의 분포변화(geochemical pattern)에 대한 정보가 측정불확도에 의해 가려지기 때문이다(Ramsey *et al.*, 1998). 이를 다른 말로 표현하면, 오염지도 작성시 측정과정에서의 분산이 총 분산의 20%를 초과하면 오염중심지점(hot-spot)을 배경 오염도(background concentration)에서 분리해 내기가 어려워진다는 것이다. 그러나 이러한 기준은 시료은행의 생태계 대표시료 확보 여부를 판가름하기에는 적용될 수 없다. 왜냐하면 오염원이 포함된 지역과 같이 지역 내의 변화량이 큰 경우 전체 지역의 오염평균을 구하기 위해서는 많은 시료량 확보가 관건이 되고, 따라서 이는 막대한 시간적, 인적, 경제적 부담을 동반하게 된다. 따라서 환경시료은행의 생태계 대표시료는 채취 지역의 변화량이 적을수록 적은 양의 시료로서도 해당 지역의 대표성을 인정받을 수 있다.

대표시료에 대한 측정 단계별 분산 계산 결과, 태화산의 경우 채취 지점 간의 변화량의 척도인 s_{geochem}^2 가 총 분산에 기여하는 비율이 납과 구리의 경우 0%

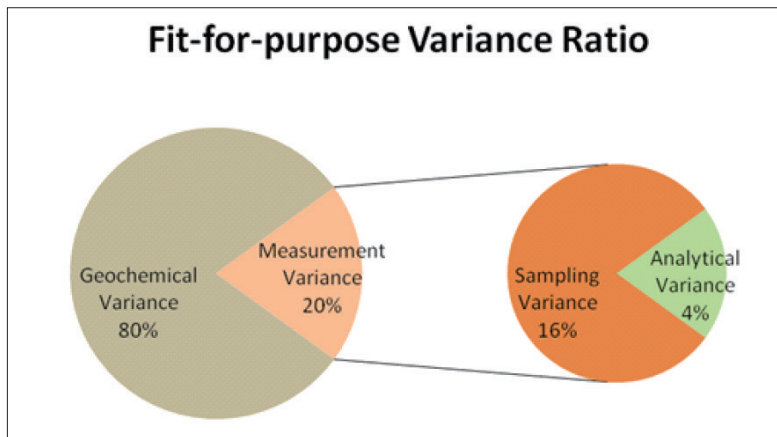


Figure 6. Fitness for purpose criteria for the environmental investigation and the cost-effective ratio for the two components of the measurement uncertainty. The measurement variance less than 20% of the total variance should be met for the detection of the hotspot area and the analytical variance should be less than 20% of the measurement variance (less than 4% of the total variance) could be advisable for the cost effective investigation (Ramsey *et al.*, 1998).

에서 크롬의 47.1%까지 대체적으로 낮은 값을 보이고 있다(Table 4, Figure 7). 다시 말해 지점 간의 변화량보다 개체 간의 차이가 총 분산에 더 큰 영향을 미치게 되는 것을 의미한다. 월악산의 경우 전체 분산 대비 $s^2_{geochem}$ 가 설명하는 비율은 태화산보다는 전체적으로 높았으나 Pb 35.1%, Cr 8.8%, Zn 19.0% 등에서 보는 바와 같이 여전히 지점간의 변화량이 개체간의 변화량보다 대체로 낮은 수준이었다(Table 5, Figure 8). 중금속 중에서 납(Pb)을 대상으로 시료의 대표성을 검증해 보았다. 납은 식물체 성장과 무관하고 뿌리에서 잎으로 이동이 어려워 생축적 되지 않는다(Appenroth, 2010). 2013년 시료은행의 침엽시료에 대한 분석에서도 납은 침엽 및 침엽가지 표면에 침착된 입자에서 검출이 되는 것을

확인한 바 있다(이상희 등, 2013). 따라서 대기오염과 같은 인위적인 환경오염의 안정적인 지표물질로 삼을 수 있었다.

그 결과, $s^2_{geochem}$ 비율은 개체간의 변화량(s^2_{samp})에 비해 상당히 낮은데(태화산 0:99.6, 월악산 35.1:63.4), 이는 시료채취 대상지역이 Pb에 대해 상대적으로 균질한 분포(즉, aerial deposition을 통한)를 보인다는 것을 의미한다. 따라서 납을 기준으로 표준운영절차(SOP)상 시료채취방법의 대표성 확보에 대한 검증 조건을 $s^2_{geochem} < s^2_{samp}$ 로 설정할 수 있었다. 만일 이와 반대인 경우라면, 지역 내의 변이량을 채취방법이 충분히 극복하지 못한다는 것을 의미하고 따라서 시료의 대표성을 확보하기 위한 채취방법으로는 불충분하다. 다시 말해 이렇게 지역내 변이량이

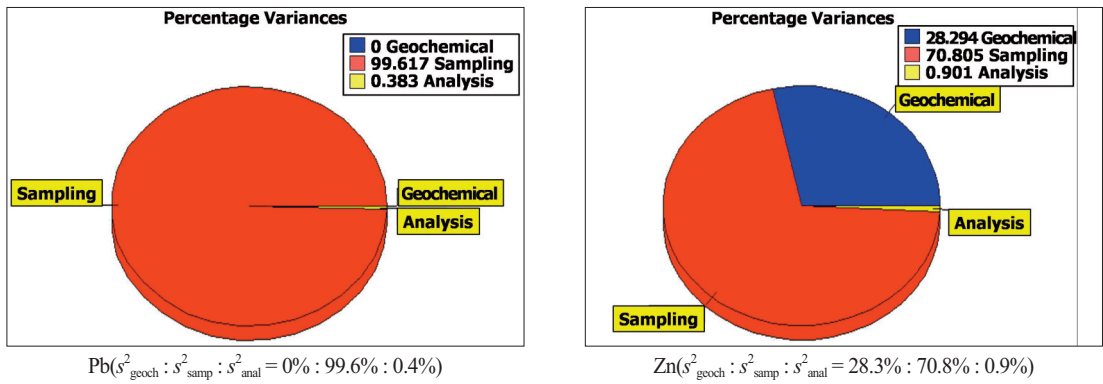


Figure 7. Breakdown of overall variance into three uncertainty components for Taehwa Mt. site ($s^2_{geochem}$: variance across the sampling site, s^2_{samp} : variance from small-scale heterogeneity at each sampling point, s^2_{anal} : variance from analytical precision).

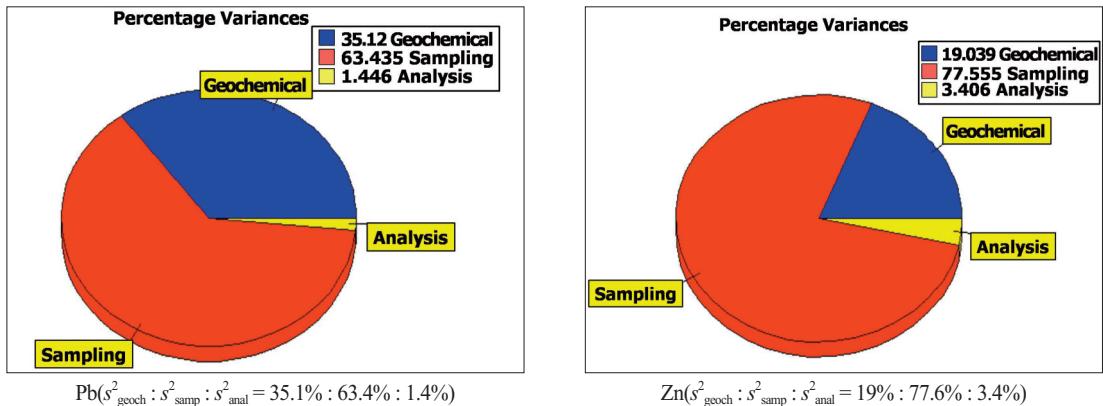


Figure 8. Breakdown of overall variance into three uncertainty components for Worak Mt. site ($s^2_{geochem}$: variance across the sampling site, s^2_{samp} : variance from small-scale heterogeneity at each sampling point, s^2_{anal} : variance from analytical precision).

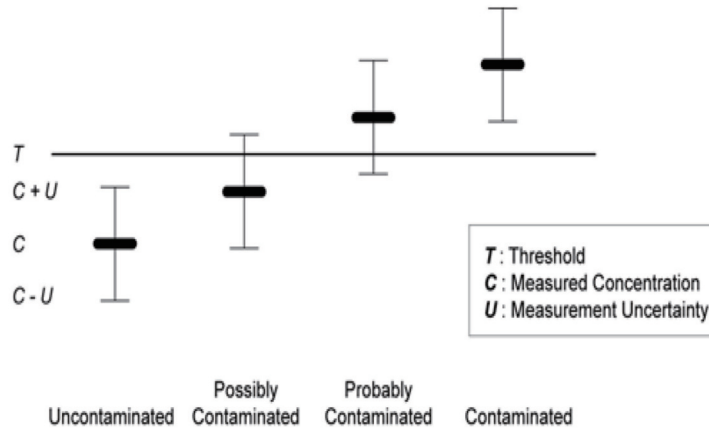


Figure 9. Measurement uncertainty applied against a threshold for decision making for the designation of contaminated site based on measured concentrations.

상대적으로 큰 경우에는 대표시료를 구성하는 채취 지점수를 추가시킴으로써 지역 내의 변화량이 지역 평균값의 신뢰도에 미치는 영향을 감소시키는 방향으로 SOP를 개정할 필요가 있다. 즉 $s_{geochem}^2 < s_{samp}^2$ 의 기준이 달성되는 목표값인 $s'_{geochem}$ 를 얻을 수 있도록 채취방법을 조정하여야 하는데, 이는 $s'_{geochem} = s_{geochem} / \sqrt{n}$ ($s_{geochem}$ 은 분산분석의 결과값이고 n 은 기존 채취지점수의 배수)의 관계를 이용해 채취지점을 증가시킬 수 있다.

IV. 결론

국가환경시료은행 표준운영절차(SOP)에 따라 채취된 태화산 잣나무 및 월악산 소나무 시료의 납, 아연, 니켈, 구리, 크롬, 카드뮴, 비소 등 7가지 중금속 함량 분석결과를 토대로 채취 및 분석 각 단계별 불확도 수준 평가를 실시하였다. 이를 바탕으로 시료의 대표성에 관한 검증 기준을 설정하고, 측정불확도를 감소시키기 위한 자원(resource)의 효율적 배분방법 도출방안을 모색하였다. 태화산 시료에서 대부분의 중금속이 상대적으로 높은 농도와 표준편차를 보였다. 이는 서울 근교의 환경과 고농도 입자상 물질의 영향으로 해석된다. 요인분석(Factor Analysis)의 결과, 기타 중금속과 다른 경향을 보이는 월악산 시료내 아연(Zn) 함량의 대부분은 대기중 입자상 오염 물질에 의해서라기보다 지화학적 생축적에 의한 결

과로 해석된다.

대표시료 측정분석값에 대한 신뢰도 수준 평가를 위해 RANOVA를 이용하여 측정 단계별 분산을 평가 결과, 태화산의 경우 분석방법의 정밀도를 나타내는 척도인 s_{anal} 은 총 분산의 기여율로 나타낼 때 대부분의 중금속에서 1% 이하로 좋은 결과를 보였다. 채취 과정과 분석과정의 불확도를 종합한 측정불확도(u)를 평가한 결과, Cd 0.065 ± 0.016 ppm, Pb 1.472 ± 0.815 ppm의 수준으로 Cd, Zn, As를 제외한 나머지 원소에서 50%가 넘었다. 이는 이들 중금속에 대한 높은 ss_{amp} , 즉 개체간 차이 혹은 국지적 이질성 (small-scale heterogeneity)에 기인한다. 월악산의 경우도 분석과정에서의 s_{anal} 이 대부분 5% 이하로 좋은 결과를 보였다. 따라서 태화산과 마찬가지로 측정 불확도 수준을 향상을 위해서는 분석방법의 정밀도 개선보다 개체별 시료량을 늘려 채취과정의 불확도를 저감시키는 쪽이 비용효율적인 방법임을 확인하였다.

표준운영절차(SOP)상 시료채취방법의 대표성 확보에 대한 검증을 실시한 결과, 대기오염의 주요 지표인 납을 기준으로 $s_{geochem}^2 < s_{samp}^2$ 의 조건에 대입한 결과, 환경오염의 영향이 채취지역 전반에 고르게 미치고 있고 이에 대해 표준운영절차상의 채취방법이 시료의 대표성을 확보해 주고 있음을 확인할 수 있었다.

이와 같이 측정불확도는 시료의 분석값에 대한 참

값의 분포가능 범위를 나타내는 척도로서 각 개체시료가 혼합되어(pooled) 균질화 과정을 거쳐 생산되는 혼합시료(composite sample)를 분석했을 때 가려지게 되는 내재적인 통계 변화량에 대한 정보를 제공한다. 측정값에 대한 불확도 수준을 참고한 정책수립 등의 의사결정(decision making)은 그 신뢰도를 높이고 한편으로 불확도를 감소시키기 위한 비용효율적인 측정방법 개선에 과학적 기준을 마련해 준다(Figure 9). 기관 간 데이터의 호환 및 공유시의 문제에도 데이터의 질적 수준에 대한 척도로 측정불확도가 함께 제시된다면 여러 나라의 환경시료은행에서 제공되는 자료에 대한 입증 가능한(defensible and accountable) 근거로서 비교사용을 가능하게 하는 대안이 될 것이다. 즉 환경데이터의 질적 수준(혹은 신뢰도 수준)에 대한 잣대로서 사용될 수 있는 측정 불확도(measurement uncertainty)의 도입을 통해 다양한 환경시료은행의 표준운영절차를 변형하지 않고도 단지 추가적인 중복시료 채취와 반복 분석에 대한 통계처리로서 시료의 분석을 통한 측정값의 측정 불확도를 평가할 수 있기 때문이다.

인용문헌

국립환경과학원. 2013. 대기환경연보, 163-178.
 김명진, 유병호, 이민효, 김태규, 이정연, 최태영, 이종효, 이선미, 이석조, 이종천, 이철우. 2007. 국가환경시료은행 표준운영체계 구축 연구(I), 국립환경과학원 보고서.
 박기학. 1992. 교통량 과밀 도로주변의 토양과 가로수, 대기중 Pb, Cu, Zn 중금속 농도와 그 상관성에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 18(2), 19-25.
 이상희, 한아름, 이종천, 이장호, 이유진, 김기동. 2013. 침엽수 시료의 중금속 함량에 영향을 미치는 지화학적 특성 및 입자상 성분 연구, 국립환경과학원 보고서.
 이장호, 이종천, 바데 라빈드라, 한아름, 이유진, 김민성, 김명진, 오길중. 2012. 국가환경시료은행 시료채취 및 처리 표준운영절차 활용

연구(III), 국립환경과학원 보고서.

추미경, 김규한, 이진수, 전효택. 2005. 서울지역 가로수 토양과 은행나무 잎 중의 중금속 원소들의 지구화학적 분산과 오염특성, 자원환경지질학회지, 38(3), 221-236.

AMC. 1989. Robust statistics-how not to reject outliers-Part 1. Basic concepts. Analyst, 114, 1693-1697.

Appenroth KJ. 2010. Definition of "Heavy Metals" and their role in biological systems. In: I. Sherameti and A. Varma (eds.). Soil Heavy Metals, Soil Biology. 19, 19-29.

ISO. 1993. Guide to the expression of uncertainty in measurement. 1st ed. International Organisation for Standardisation. Geneva, Switzerland.

Lyn JA, Ramsey MH, Coad DS, Damant AP, Wood R, Boon KA. 2007. The duplicate method of uncertainty estimation: are eight targets enough?, The Analyst 132(11), 1147-1152.

Ramsey MH, Watkins PJ, Sams MS. 1998. Estimation of measurement uncertainty for in situ borehole determinations using a geochemical logging tool. Geological Society. Special Publication, 136, 53-63.

Thompson M. 1995. Uncertainty in an uncertain world. Analyst, 120, 117N-118N.

Wagner G. 1993. Plants and soils as specimen types from terrestrial ecosystems in the environmental specimen banking program of the Federal Republic of Germany. Science of the Total Environment, 139-140, 213-224.

References

AMC. 1989. Robust statistics-how not to reject

- outliers-Part 1. Basic concepts. *Analyst*, 114, 1693-1697.
- Appenroth KJ. 2010. Definition of “Heavy Metals” and their role in biological systems. In: I. Sherameti and A. Varma (eds.). *Soil Heavy Metals, Soil Biology*. 19, 19-29.
- Choo M, Kim K, Lee J, Chon H. 2005. Geochemical dispersion and contamination characteristics of heavy metals in soils and leavesw of *Ginkgo biloba* in Soul area, Korea *Society of Economic and Environmental Geology*, 38(3), 221-236.
- ISO. 1993. Guide to the expression of uncertainty in measurement. 1st ed. International Organisation for Standardisation. Geneva, Switzerland.
- Kim M, Yoo B, Lee M, Kim T, Yi J, Choi T, Lee J, Lee S. 2007. SOPs Development and Documentation of National Environmental Specimen Bank (I). NIER Report.
- Lee J, Lee J, Bade R, Han A, Lee E, Kim M, Kim M, Oh G. 2012. Application of SOPs of National Environmental Specimen Bank (III). NIER Report.
- Lyn JA, Ramsey MH, Coad DS, Damant AP, Wood R, Boon KA. 2007. The duplicate method of uncertainty estimation: are eight targets enough?, *The Analyst* 132(11), 1147-1152.
- Lee SH, Han A, Lee J, Lee J, Lee E, Kim K. 2013. The comparative study on the anthropogenic and natural effects on the heavy metal contents of coniferous leaves. NIER Report.
- National Institute of Environmental Research. 2013. Annual Report of Air Quality of Korea, 163-178.
- Park GH. 1992. Pb, Cu, Zn Contaminants and their correlation of soil, leave and bark of *Gkinkgo.B* and ambient air adjacent to a heavy traffic road side, *Korea Journal of Environmental Health Society*, 18(2), 19-25.
- Ramsey MH, Watkins PJ, Sams MS. 1998. Estimation of measurement uncertainty for in situ borehole determinations using a geochemical logging tool. *Geological Society. Special Publication*, 136, 53-63.
- Thompson M. 1995. Uncertainty in an uncertain world. *Analyst*, 120, 117N-118N.
- Wagner G. 1993. Plants and soils as specimen types from terrestrial ecosystems in the environmental specimen banking program of the Federal Republic of Germany. *Science of the Total Environment*, 139-140, 213-224.