

Gy의 입자성 물질 시료채취이론에 근거한 토양 시료 채취량 결정

배 범 한*
경원대학교

Determination of Soil Sample Size Based on Gy's Particulate Sampling Theory

Bumhan Bae*

Department of Civil & Environmental Engineering, Kyoungwon University

ABSTRACT

A bibliographical review of Gy sampling theory for particulate materials was conducted to provide readers with useful means to reduce errors in soil contamination investigation. According to the Gy theory, the errors caused by the heterogeneous nature of soil include; the fundamental error (FE) caused by physical and chemical constitutional heterogeneity, the grouping and segregation error (GE) aroused from gravitational force, long-range heterogeneous fluctuation error (CE₂), the periodic heterogeneity fluctuation error (CE₃), and the materialization error (ME) generated during physical process of sample treatment. However, the accurate estimation of CE₂ and CE₃ cannot be estimated easily and only increasing sampling locations can reduce the magnitude of the errors. In addition, incremental sampling is the only method to reduce GE while grab sampling should be avoided as it introduces uncertainty and errors to the sampling process. Correct preparation and operation of sampling tools are important factors in reducing the incremental delimitation error (DE) and extraction error (EE) which are resulted from physical processes in the sampling. Therefore, Gy sampling theory can be used efficiently in planning a strategy for soil investigations of non-volatile and non-reactive samples.

Key words : Error, Heterogeneity, Incremental sampling, Particulate materials, Sampling theory, Segregation

1. 서 론

토양은 대표적 불균질(heterogeneous)물질로 구성하는 입자의 크기, 밀도, 형상과 같은 물리·화학적 조성이 공간적으로 변화한다. 토양 내 특정물질의 농도 조사를 위해 시료를 채취하고 분석함에 있어 수반되는 기본가정은 채취한 시료가 조사 대상지역의 물리·화학적 특성을 정확하고(accurately) 정밀하게(precisely) 반영한다. 다시 말해 대표시료(Representative sample)라는 것이다. 그러나 대상 토양에서 시료를 채취하였기에 그 부지에 대한 대표성을 갖는다는 생각에는 주의할 필요가 있다. 여러 연구에서 보고되었듯이 시료채취/분석용 부시료(subsample) 선택 과정에서 발생하는 오차가 물질의 분석오차보다 10배 이상 크기 때문이다. Jenkins et al.(1997)은 TNT로 오염된 토양 7개 지점에서 시료를 채취하여 분석한 결과, 4개

지점에서 시료채취방법에 기인한 표준편차가 분석오차보다 2.6에서 22.8배 큰 것으로 보고하였고, Gerlach et al.(2002)의 연구에서는 5가지의 부시료 선택에서 발생한 오차와 분석오차를 상대표준편차로 비교하였을 때, 시료 준비방법에서 최소 40.8에서 최고 323배 오차가 발생하였다. 중금속 분석에서도 동일한 추이가 나타난다. Gustavsson et al.(2006)은 9개 토양시료 중금속(Cu, Pb, 및 Zn)을 분석하여 시료채취/분석용 부시료 선택 과정에 기인한 오차와 분석오차를 상대표준편차(% RSD, Relative Standard Deviation)로 비교하였다. 그 결과, 대부분의 시료에서 시료채취오차/분석오차 비율이 20을 상회하였다. 즉, 시료채취/부시료 선택 단계의 오차가 훨씬 큰 것이다.

국내 토양환경보전법에서는 토양오염 판단기준 및 정화기준이 명확한 숫자로 제시되기 때문에, 분석방법에서 발생하는 오차를 줄이는 것도 중요하지만, 토양 현황을 파

*Corresponding author : bhbae@kyungwon.ac.kr

원고접수일 : 2011. 12. 14 심사일 : 2011. 12. 21 게재승인일 : 2011. 12. 23
질의 및 토의 : 2012. 2. 29 까지

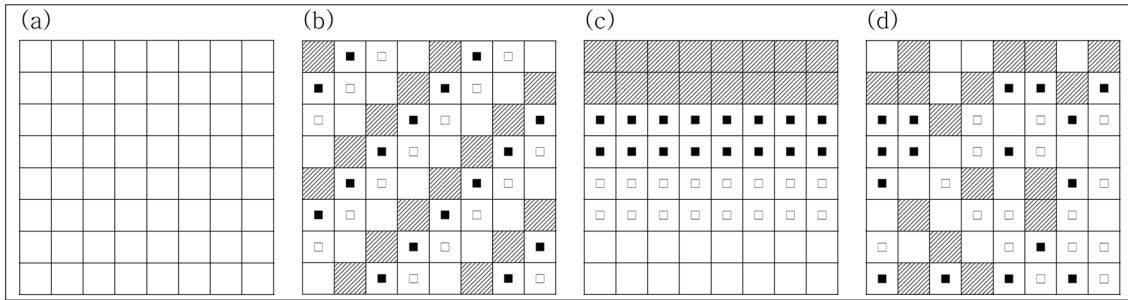


Fig. 1. Conceptual representation of constitution and distribution heterogeneity in particulate materials (Pitard, 1993). (a) Homogeneous constitution and distribution, (b) Homogeneous constitution but heterogeneous modular distribution, (c) Homogeneous constitution and maximum distribution heterogeneity(perfect segregation), (d) Heterogeneous constitution and natural distribution homogeneity.

약할 수 있도록 가능한 한 대표시료를 채취하고 시료채취/부시료 선택과정에서 발생하는 오차를 최소화 할 수 있는 현장시료 채취법 및 부시료 선택법은 더욱 중요하다. 그러므로 현장시료를 채취하는 전략을 수립할 때에는 채취시료특성, 불균일 정도, 시료채취방법 및 도구, 시료가 대표하게 될 특성, 대표성을 갖기 위해 채취하여야 하는 시료 중량 등에 대한 특별한 고려가 필요하다.(Gerlach and Nocerino, 2003)

물리·화학적 조성이 불균질한 토양 내 물질의 농도를 규명하는 것은 쉽지 않은 작업이다. 오래전부터 광산학에서도 광물의 품위를 알기위한 노력을 지속하였고, 1950년대 프랑스 수학자 Pierre Gy가 광석 품위를 규명하기위해 입자상물질 시료채취이론(Pierre Gy Sampling theory for particulate materials, 향후 Gy 시료채취이론)을 정립하였다. 이 이론은 1980년대 후반부터 Dr. Francis Pitard가 번역서적을 출간하고, 활발한 강연을 하면서부터 알려지기 시작하여 토양환경 시료채취에 일부 적용되었고, 지금은 보다 넓은 분야에서 시료채취이론이 적용되고 있다 (Pitard, 1993). 그러나 시료채취이론이 US EPA(1994)에서 규정하는 DQOs(Data Quality Objectives), Visual sample plan(PNNL, 2007) 혹은 국내 토양환경보전법 상의 토양시료채취지침(환경부, 2009) 혹은 새로운 개발안(환경부, 2009)과 배치되는 것은 아니며, 그 과정중 하나인 대표성을 지닌 시료채취방법 및 채취량 결정법에 속하는 것이다.

Gy 시료채취이론은 광범위하고, 사용되는 용어가 기존 용어와는 다른 개념을 지니고 있기 때문에, 각각의 용어와 이론의 수학적 전개 및 유도과정을 모두 소개할 수는 없다. 이에 본 연구에서는 사용되는 일부 용어에 대한 개념, Gy가 정의한 토양시료 채취과정에서 발생하는 각각의 오차와 정량적 평가과정을 설명하고, 오차를 최소화하기

위해 필요한 토양시료채취량 결정방법과 환경시료에 대한 적용한계 등에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 시료채취이론

2.1. 기본 개념

입자상물질로 구성된 토양, 광물 및 슬러리 등은 그 내부의 물리화학적 조성이 균일하지 않다. 그러므로 채취하고자 하는 입자의 형상, 크기, 입자의 숫자 혹은 시료채취량, 종류, 밀도, 화학적 조성, 분석대상물질의 조성고 다분하여 수분함량, 액상 혹은 비정형고형물 농도, 토양입자사이의 물질 등과 같은 매트릭스의 물리화학적 조성을 고려하여 시료를 채취하여야 할 것이다. 그러나 채취한 시료 특성과 모집단 시료특성이 동일한 대표시료를 채취하지 못할 경우, 채취시료에서는 오차가 발생한다. 이것은 어느 모집단의 특정한 특성이 서로 다른 불균질성(Heterogeneity)에 기인하며, 불균질성은 입자상물질의 물리화학적 특성이 다른 조성 불균질성(Constitution Heterogeneity, CH)과 흩어진 정도가 다른 분포 불균질성(Distribution Heterogeneity, DH)으로 구분한다. CH와 DH를 단순화시켜 시료채취 시 발생하는 오차를 설명하면 Fig. 1과 같다.

조성과 분포가 균일하다면(Fig. 1a), 입자상물질 1 단위(정사각형 1개)만 채취하면 대표시료가 된다. 조성이 일정한 반면, 모듈식으로 분포한다면 중 혹은 횡방향으로 4개 단위를 채취한다면 대표시료를 구할 수 있다(Fig. 1b). 그러나 Fig. 1c에서와 같이 중력에 의해 비중이 큰 입자는 하단부에, 비중이 작은 입자는 상단부에 존재하는 층상구조를 보일 경우, 중 방향으로 채취하면 심도에 따라 1~4개 시료비율이 변하고, 횡으로 채취할 경우에는 어떤 경우라도 1가지 성분만 존재하게 되어 큰 오차가 발생한다. 이와 같은 현상을 segregation(분급)이라고 하며, 주로 중

Table 1. Gy sampling error types for particulate sampling (Gerlach and Nocerino, 2003)

Notation	Error type	Description
FE	Fundamental error (기본오차)	A result of the constitutional heterogeneity
GE	Grouping and segregation error (그룹 및 분급 오차)	A result of the distributional heterogeneity
CE ₂	Long-range heterogeneity fluctuation error (광범위 불균일성 변동 오차)	Trends across space or over time
CE ₃	Periodic heterogeneity fluctuation error (주기적 불균일성 변동 오차)	Periodic levels across space or time
DE	Incremental delimitation error (증분 분계(경계설정) 오차)	Identifying the correct sample to take. Considers the volume boundaries of a correct sampling device
EE	Incremental extraction error (증분 추출 오차)	Removing the intended sample. Considers the shape of the sampling device cutting edges
PE	Preparation error (분석시료 준비 오차)	Sample degradation, gross error, analytes loss or gain

력에 의하여 발생한다. Fig. 1d는 가장 자연적인 분포로 CH와 DH가 동시에 존재하는 경우이며, 일반적인 grap 시료채취는 불가능하고 많은 지점(n>30)에서 시료를 채취하여 혼합시료를 조성하는 증분시료채취법(Incremental sampling)을 적용해야 한다.

Gy 시료채취이론은 광물(입자상물질)내 광석 품위(평균 값)의 결정을 위해 개발된 이론이므로 휘발성 및 반응성 물질에는 적용할 수 없고, 평균값에서 벗어난 수치는 모두 오차로 판단한다. 또한, Fig. 1을 보면 직관적으로 알 수 있듯이, 대표시료 채취여부는 시료채취량과 채취하고자 하는 입자의 크기에 큰 영향을 받는다. 우선, 시료채취량은 지역의 토양을 모두를 채취·혼합하고 분석할 수 있다면 오차를 고려할 필요가 없으나, 현실적으로 불가능하다. 두 번째로 입자가 작다면, 한 번의 시료채취로 64개의 모든 단위를 채취할 수 있으므로, 불균일성 여부에 관계없이 대표시료를 채취할 수 있다. 반대로 입자가 커진다고 하여도 분쇄·혼합하여 분석하면, 대표시료를 얻을 수 있다. 즉, 입자가 작을수록 발생오차가 감소하고, 입자가 클수록 오차는 커지는 경향을 보인다.(Gerlach and Nocerino, 2003)

2.2. 오차 종류 및 발생원인

2.2.1. 오차의 종류 및 상호관계

Gy 시료채취이론에서는 상기한 CH와 DH에 기인하여 자연 상태 혹은 시료채취과정에서 발생하는 오차를 모두 7개의 오차(Table 1)로 구분하고, 각각의 오차를 정량적으로 산정할 수 있도록 개발되었다. 오차의 평가는 Fig. 2에서와 같이 개별입자 혹은 대상 부지에 존재하는 모든 입자군에 대한 오차를 산정하는 이산(discrete)모델 및 대상 부지의 시공간적 변화에 대한 오차를 산정하는 연속(continuous)모델로 구분한다(US EPA, 1992).

각 오차 사이의 관계를 수식화하면, 총평가오차(The overall estimation error, OE)는 총시료채취오차(TE)와 총분석오차(The overall analytical error, AE)의 합이며, TE는 시료선택오차(The sampling or selection error, SE)와 분석시료 준비오차(The preparation error, PE)의 합으로 나타난다.

$$OE = TE + AE \quad (1)$$

$$TE = SE + PE \quad (2)$$

조성 불균질성 CH에 기인하는 기본오차(FE)와 그룹화 및 분급오차(GE)의 합은 단기 불균일 오차(Short range heterogeneity error, CE₁)이며,

$$CE_1 = FE + GE \quad (3)$$

CE₁ 및 광범위 불균일성 변동 오차(CE₂) 및 주기적 불균일성 변동 오차(CE₃)와의 합은 연속모델상의 연속선택오차(Continuous Selection Error, CE)로 나타난다.

$$CE = CE_1 + CE_2 + CE_3 \quad (4)$$

증분분계(경계설정)오차(DE)와 증분추출오차(EE)의 합은 물질화 오차(the incremental materialization error, ME)이며, ME와 CE의 합은 시료선택오차(SE)이다.

$$ME = DE + EE \quad (5)$$

$$SE = CE + ME \quad (6)$$

그러므로 식 (3)~(6)을 더하고, 식 (2)에 대입하면

$$TE = FE + GE + DE + EE + CE_2 + CE_3 + PE \quad (7)$$

이상과 같이 유도된 식은 Van Ee et al.(1990)이 측정 오차는 시료채취오차와 시료준비오차 및 분석오차의 합이

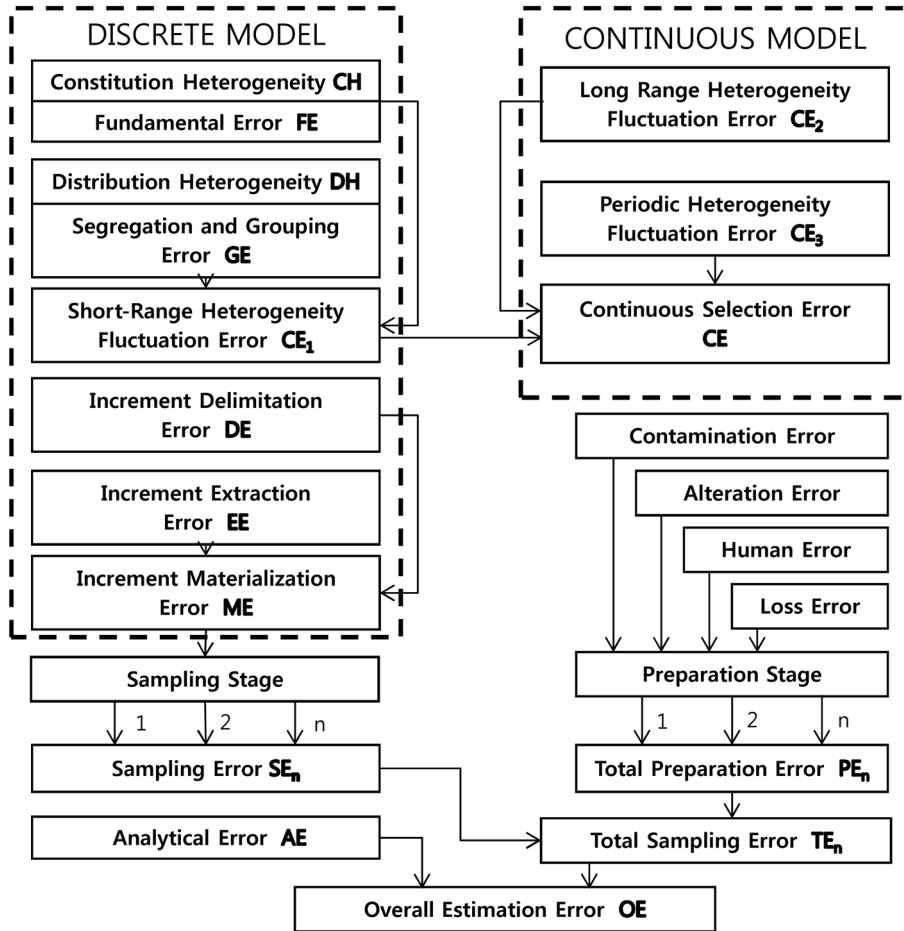


Fig. 2. The relationship between errors in Gy sampling theory for particulate materials (US EPA, 1992).

라는 주장과 일치한다. 올바른 시료채취를 수행하였다면, GE, DE, PE, EE가 0에 근접하고, 소량의 시료이므로 CE₂ 및 CE₃에 의한 변동이 없다고 한다면, 기본오차만이 존재한다.

$$TE \approx FE \tag{8}$$

Gy 시료채취이론에서 오차를 상대분산(Relative variance)으로 전환하면 식 (9)와 같이 총시료채취오차(TE)는 개별 오차에 대한 상대분산의 합으로 표시할 수 있다.

$$S_{TE}^2 = S_{FE}^2 + S_{GE}^2 + S_{DE}^2 + S_{EE}^2 + S_{CE_2}^2 + S_{CE_3}^2 + S_{PE}^2 \tag{9}$$

상기와 동일한 방법으로 올바른 시료채취와 연속모델에 의한 변동성이 없으면 식 (10)과 같이 총시료채취오차의 분산은 조성 불균일성에 기인하는 기본오차의 분산과 동일하며, Gy 시료채취이론에 따른 시료채취전략을 수립하는 근거가 된다.

$$S_{TE}^2 \approx S_{FE}^2 \tag{10}$$

2.2.2. 기본오차

기본오차(FE)는 입자성물질의 물리적 혹은 화학적 조성이 다른 CH에 기인하여 발생하며, 시료채취과정에는 무관한 값으로 대부분의 경우 편향성(bias)은 무시할 만하다 (Pitard, 1993). FE는 입자의 크기 및 조성에 지배되며, FE의 상대분산 값은 파쇄과정을 통해 입자의 크기를 작게 하거나 시료량(Ms)를 증가시키면 감소한다. 시료량이 많으면 특정한 입자가 분석하고자 하는 물질 농도에 주는 영향을 감소시키는 효과가 있다. 입자성물질의 파쇄는 큰 입자를 다수의 작은 입자로 바꿔 불균일성의 척도를 감소시키는 방법이다. 그러나 광물 품위 결정에는 유용하지만, 환경시료에서 파쇄방법을 적용하면, 분석과정에서 자연적으로 토양에 존재하는 물질(특히 중금속)의 이상 용출을 초래하여 오염도가 높아질 수 있다.

FE를 수식으로 표현하면, 식 (11)과 같이 대상부지의

실제 물질농도 과 측정 물질농도 의 비율로 나타낼 수 있고(Gy, 1982), 측정농도가 실제농도에 가까울수록 0에 근접한다.

$$FE = \frac{a_s - a_L}{a_L} \quad (11)$$

FE의 상대분산 값은 식 (12)와 같이 평가한다(Gy, 1982, Pitard, 1993).

$$s_{FE}^2 = \left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_L}\right) c f l g d^3 = \left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_L}\right) C d^3 = \left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_L}\right) I H_L \quad (12)$$

여기서, M_s 는 시료량 (g), M_L 은 대상부지 토량 (g), c 는 광물구성인자(g/cm^3), l 은 무차원 유리(liberation)인자, f 는 무차원 형상계수, g 는 무차원 입자크기 혹은 입자형상(granulometric)인자, d 는 입자의 크기(cm), $C = c f l g$ 로 시료채취상수(g/cm^3)이며, $I H_L$ 은 조성 불균일성(CH) 상수이다.

대부분의 경우, 대상부지의 토량이 시료량에 비해 크기 때문에, 즉 $M_s \gg M_L$ 이므로, 식 (12)는 다음과 같이 간략화 할 수 있다.

$$s_{FE}^2 = \frac{1}{M_s} c f l g d^3 = \frac{1}{M_s} C d^3 = \frac{I H_L}{M_s} \quad (13)$$

실험실 분석은 채취한 시료의 체가름이 선행되므로, 다음의 식 (14)를 사용한다(Gustavsson et al., 2006).

$$s_{FE}^2 = \frac{1}{M_s} c f l g d_{95}^3 = \frac{1}{M_s} C d^3 = \frac{I H_L}{M_s} \quad (14)$$

여기서, d_{95} 는 체의 눈목 크기(cm)

식 (13)에서 기본오차 FE의 상대분산 s_{FE}^2 이 1이면, 상대오차(relative error) s_{FE} 도 1이며, 100% 오차인 상태가 된다. 따라서 상대오차 100%인 조건에서 채취하여야 하는 시료량 M_s 는 $I H_L$ 과 동일하며, 이를 이용하여 특정한 값의 상대오차에서 필요한 시료채취량 M_s 를 산정할 수 있다.

광물구성(mineralogical composition)인자인 c 값은 식 (15)와 같다.

$$c = \lambda_M \frac{(1-a_L)^2}{a_L} + \lambda_g (1-a_L) \quad (15)$$

여기서, a_L 은 시료 내 오염물질/토양의 농도비이며, λ_M 은 오염물질입자 혹은 오염물질을 포함하는 토양입자의 밀도(g/cm^3), λ_g 는 토양입자 혹은 토양매트릭스 밀도

Table 2. Liberation parameter estimates by material description (Gerlach and Nocerino, 2003)

l	Type of material
1.0	Analyte 100% available (recommended for most environmental applications)
0.8	Very heterogeneous
0.4	Heterogeneous material
0.2	Average material
0.1	Homogeneous material
0.05	Very homogeneous material

Table 3. Examples of shape parameters (Gerlach and Nocerino, 2003)

f	Description
> 1.0	Needle-like material, such as asbestos
1.0	All of the particle are cubes
0.5	All of the particles are spheres; most minerals; most hazardous waste samples
0.2	Soft homogeneous soils, such as tar, or gold flakes
0.1	Flaky materials, like mica

Table 4. Granulometric factor values (Gy, 1998)

g	Description
0.25	Undifferentiated, unsized material (most soils)
0.40	Material passing through a screen
0.50	Material retained by a screen
0.60/0.75	Material sized between two screen
0.75	Naturally sized materials, e.g., cereal grains, certain sands
1.0	Uniform size (e.g., ball bearings)

(g/cm^3)이다.

대부분의 토양시료에서는 오염물질의 농도가 낮기 때문에($a_L < 0.1$) 식 (15)는 식 (16)과 같이 간략히 할 수 있다.

$$c = \frac{\lambda_M}{a_L} \quad (16)$$

반대로 오염물질 농도가 높으면 ($a_L > 0.9$) 식 (17)과 같이 간략화 할 수 있다.

$$c = \lambda_g (1-a_L) \quad (17)$$

무차원 유리인자 l , 형상계수 f , 및 무차원 입자형상인자 g 는 다음의 Table 2~4에 제시된 값을 사용한다. Gy(1998)은 대부분의 환경시료에서 다른 기준이 존재하지 않는다면 l 값은 1을 사용할 것을 권장하고 있다.

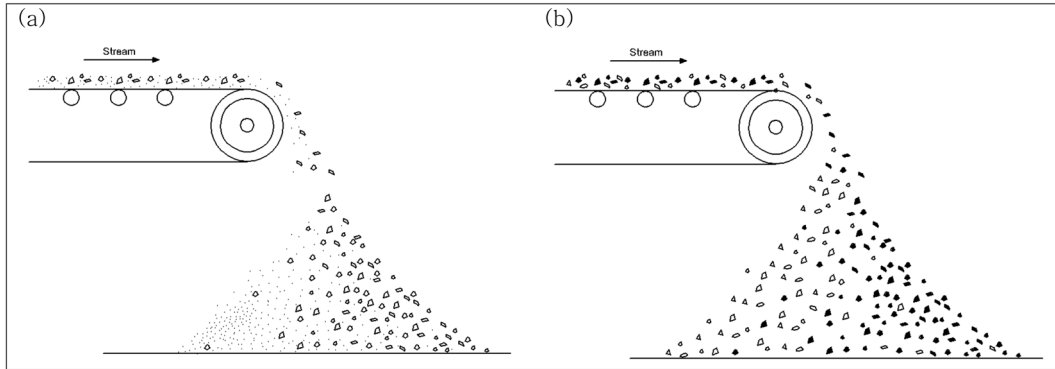


Fig. 3. Graphical description of segregation. (a) Segregation of fine particles from larger particles in the same density class, (b) Segregation of dense fragments from lighter particles in the same size fraction (Pitard, 1993).

2.2.3. 그룹 및 분급오차

그룹 및 분급오차(GE)는 분포 불균질성(DH)으로 발생하는 오차로 비확률적으로 발생하며, 주로 중력의 작용에 기인한다. 예를 들면 Fig. 3a에서와 같이 동일한 밀도의 입자에서는 입자 크기가 다를 경우, 중력(관성)에 의해 공정의 입경에 따라 분급이 일어나고, 입자크기가 동일하더라도 밀도가 다를 경우 밀도가 작은 입자는 컨베이어 벨트에서 가까이, 큰 입자는 멀리 이동하여 분급이 발생한다(Fig. 3b).

GE의 크기는 대상부지 토양입자들의 밀도차가 크거나, 분석하고자 하는 물질의 농도가 낮을수록 커지는 경향이 있다. 특히 일반적으로 grab 시료채취를 하여 혼합하면 균일한 시료를 얻을 수 있다고 판단하지만, GE는 혼합이 멈추는 순간 발생하므로 입자상물질에 대한 grab 시료채취는 지양하여야 한다(Pitard, 1993).

GE는 결코 없앨 수 없지만, 기본오차 FE의 상대분산과 비교하여 무작위의 많은 시료를 채취함으로써 그 영향을 최소화할 수는 있다. 대부분의 경우 $s_{GE}^2 \leq s_{FE}^2$ 이며, $s_{CE1}^2 = s_{GE}^2 + s_{FE}^2$ 이므로

$$s_{CE1}^2 = s_{GE}^2 + s_{FE}^2 \leq 2s_{FE}^2 \quad (18)$$

올바른 시료채취방법을 사용하여 N의 증분시료를 채취하였을 경우에 식 (18)은 다음과 같이 확장할 수 있다.

$$s_{GE}^2 \approx s_{FE}^2 / N \quad (19)$$

따라서 총평가오차(TE)와의 관계는

$$s_{TE}^2 \geq s_{CE1}^2 \leq s_{FE}^2 + s_{FE}^2 / N \quad (20)$$

그러므로 N 값을 크게 하면, $s_{TE}^2 \geq s_{CE1}^2 \approx s_{FE}^2$ 으로 되어 GE에 의한 영향을 최소화할 수 있다(Gerlach and

Nocerino, 2003). Pitard(1993)는 경험적으로 N 값을 30 이상으로 제안하였고, 시료채취의 편의성과 현장 부지의 사정에 따라 10 이상의 값으로도 충분한 경우가 있다. 그러나 네덜란드에서는 토양더미(stockpiles)의 시료채취에 2×50개의 증분시료(50개 증분시료 채취, 2회 반복)를 채취하도록 규정하고 있다(Lame et al., 2005)

GE는 식 (21)로 평가하는 것이 제시되었으나, 산정이 극히 어려워 한 번도 계산된 바 없다. 다만 Pitard(1993)이 대부분의 환경시료에 Z×Y 값으로 약 1을 주장한 바 있으나, 시료채취시 육안으로 분급이 확인된다면 더 큰 값을 적용하는 것이 타당할 것이다(Gustavsson et al., 2006).

$$s_{GE}^2 = s_{FE}^2 YZ \quad (21)$$

여기서, Y는 그룹화 매개변수, Z는 분급 매개변수

2.2.4. 광범위 불균일성 변동 오차 CE₂

광범위 불균일성 오차(CE₂)는 비확률적, 비주기적 형태를 보이는 값으로 대상 분석물질의 시공간적 변동성을 나타내는 값이다. CE₂는 시료의 대상부지에서 분석물질이 분포되어 있는 정도를 나타내는 고유값이며, 시료 채취지점을 추가하여도 오차가 감소하지는 않고, 특성을 파악하는데 기여할 뿐이다. 대부분의 경우 variogram 실험에 의하여 파악할 수 있다.

2.2.5. 주기적 불균일성 변동 오차 CE₃

CE₃는 대상부지의 계절 혹은 강수량 변화 등과 같은 주기성을 갖는 변화에 기인하는 오차이다. 이 값은 오염물질의 이송 및 침출과 같은 거동에 큰 영향을 주는 값으로 증분시료 채취지점의 수를 증가시킴으로써 오차를

Table 5. Correct sampling geometry in different sampling dimension (Gustavsson et al., 2006)

Sample Dimension	Example	Correct sample geometry
3 D	Soil pile	A sphere inside the lot
2 D	Flatted pile, soil strata	A cylinder, perpetual to the plane, through the entire thickness of the strata
1 D	Conveyor belt	Cut off with two parallel planes
0 D	Quite similar unit such as truckloads	Randomly chosen units

줄일 수 있다. 그러나 실험실에서 분석시료를 준비하는 과정에서 발생하는 않는다.

2.2.6. 물질화 오차(Materialization Error, ME)

물질화 오차(ME)는 물리적 공정에서 발생하는 오차로 그 중요성이 종종 간과되는 오차이다. 물질화 오차는 증분 경계오차(DE), 증분 추출오차(EE) 및 분석시료 준비오차(PE)의 합으로 나타나며, 식 (22)와 같다.

$$ME = DE + EE + PE \tag{22}$$

경계오차(DE)는 대상부지에서 증분시료를 채취함에 있어, 모든 입자들이 시료로 채취될 확률이 동일한지의 여부에서 발생하는 오차이다. 시료의 채취도구 및 입자형상, 오염분포 등이 중요한 변수로 작용하며, 시료의 차원에 따라 올바른 시료채취방법이 달라진다(Table 5). 그러나 실질적으로 오차를 최소화할 수 없으며, 현실적으로 오차를 제거할 수도 없다.

선택오차(EE)는 정해진 시료를 정확히 채취하지 못하는 경우 발생한다. 다시 말해 시료채취기구 안쪽에 무게중심이 위치한 입자가 채취되지 않는 경우 발생하는 오차이다. 이 오차는 올바른 시료채취기구를 선정하고 사용함으로써 감소된다.

분석시료 준비오차(PE)는 시료의 준비 및 분석과정에서 분석자에 의해서 발생하는 오차로, 시료의 취급부주의에 의한 대상물질 손실, 교차오염, 물리화학적 성상변화 등등을 포함한다(Fig. 2). PE에 대한 설명은 공정시험법 및 여러 지침에 자세히 수록되어 있어 생략하였다.

3. 시료채취량 결정

상기 2.2.2절에서 간략히 언급한 바와 같이 시료채취량은 시료의 조성 및 분포 불균일성에 기인하는 오차를 감소시킬 수 있기에 매우 중요한 변수이다. 그러나 국내 토양정밀조사지침에는 시료의 채취지점수, 채취심도 및 면적당 채취 시료, 범위 등에 대하여는 자세히 기술되어 있으나, 대상부지 내 CH 및 DH를 감안한 시료채취량에 대

하여는 고려가 부족하므로 보다 면밀한 고찰이 필요할 것으로 판단된다.

3.1. Gy 이론에 의한 시료채취량 결정

가장 일반적인 방법은 FE를 고려하여 시료채취량 Ms를 결정하는 방법이다. 식 (12)를 다음의 식 (23)과 같이 재배열할 수 있다.

$$\left(\frac{1}{M_S} - \frac{1}{M_L}\right) = \frac{IH_L}{s_{FE}^2} = \frac{cflgd^3}{s_{FE}^2} \tag{23}$$

다시 재배열하면

$$M_S = \frac{IH_L M_L}{M_L s_{FE}^2 + IH_L} = \frac{cflgd^3 M_L}{M_L s_{FE}^2 + cflgd^3} \tag{24}$$

부지 토량에 비해 시료채취량이 극히 작기 때문에, $M_S \ll M_L$ 를 적용하면 필요한 시료채취량은

$$M_S = \frac{IH_L}{2} = \frac{cflgd^3}{s_{FE}^2} \tag{25}$$

상기에서 산정한 시료채취량 Ms는 기본오차 FE만을 고려하였기에 채취하여야할 최소량을 의미한다. 그렇지만 부지 오염도에 대한 특별한 정보나 선행조사가 없을 경우에 적절한 시료채취량에 대한 정보를 충분히 제공할 만큼 유 용한 값으로 사용할 수 있다.

3.2. Visman 방법

Visman (1969)은 시료채취에 필요한 두 개의 상수인 균질성 상수(homogeneity constant) “A”와 GE, CE₂ 및 CE₃를 포함하는 분급상수(segregation constant) “B”를 각각 식 (26) 및 식 (27)로 정의하였다.

$$A = \frac{M_{s1} M_{s2} (s_1^2 - s_2^2)}{(M_{s2} - M_{s1})} \tag{26}$$

$$B = s_1^2 - \left(\frac{A}{M_{s1}^2}\right) = s_2^2 - \left(\frac{A}{M_{s2}^2}\right) \tag{27}$$

A 및 B를 결정하는 방법은 다음과 같다. 대상 지역에

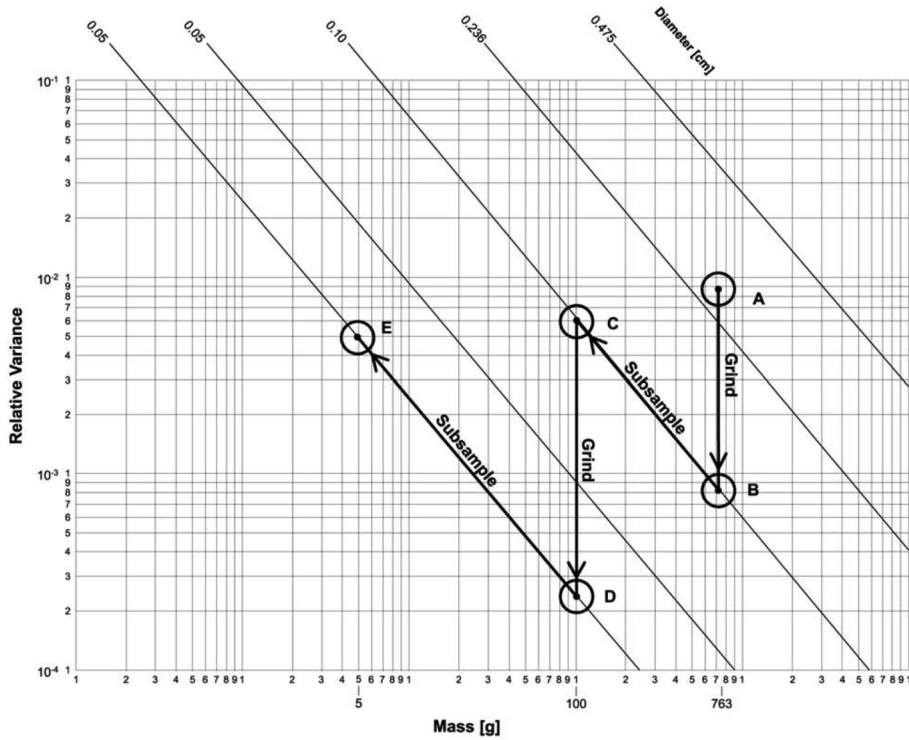


Fig. 4. An example of sampling nomograph based on Gy sampling theory (Gerlach and Nocerino, 2003).

정사각형 혹은 직사각형의 인접하는 방형구를 9개 이상 설치한다. 각각의 방형구에서 작은 시료량 M_{s1} 에 해당하는 시료를 채취한다. 두 번째로 동일한 각각의 방형구에서 작은 시료량보다 10배 이상 큰 시료량 M_{s2} 를 채취한다. 채취한 시료에서 분석하고자 하는 물질의 농도를 적절한 품질관리를 거쳐 분석하여, 평균값과 분산(s_1^2, s_2^2)을 산정한다. 산정한 분산값에서 A와 B를 구할 수 있다. A와 B가 산정되면 다음의 식 (28) 및 (29)에 의해 최적시료채취량($M_{s,opt}$) 및 최소시료채취량($M_{s,min}$)을 산정한다.

$$M_{s,opt} = A/B \tag{28}$$

$$M_{s,min} = A/(a_1 - a_B)^2 \tag{29}$$

여기서, a_1 은 1차 시료에서의 분석하고자 하는 물질의 평균값, a_B 는 배경농도이다.

3.3. 시료채취 Nomograph 작성법

상기의 식 (14)에서

$$M_s = \frac{1}{2} C d^3 \tag{30}$$

양쪽에 log를 취하고 재배열하면

$$\log s_{FE}^2 = \log C + 3 \log d - \log M_s \tag{31}$$

식 (31)을 바탕으로 입자상물질의 입경 d (경사선)에 대하여 x축은 채취할 시료량, y축에 기본오차의 상대분산을 도식하면 다음의 Fig. 4와 같은 nomograph를 얻을 수 있다. 여기서 A 지점에서 B 지점에서의 이동은 분쇄에 의하여 분석용 부시료를 만드는 방법을 의미한다.

4. 결 론

토양시료 분석결과는 토양환경보전을 위한 정책 및 정화활동의 중심이 되므로, 그 신뢰성을 더욱 공고히 하는 것이 필요하다. 더욱이 분석비용이 고가이므로, 시료채취부터 분석 결과 산출까지의 품질관리 및 품질보증은 이미 그 중요성이 널리 인식되고 있다. 따라서 토양입자의 불균일성에 대한 고찰에 근거하여 오차가 발생하는 원인을 이해하고 현장 조사시 적절한 전략을 수립한다면, 토양오염현황 혹은 오염물질 거동에 대한 보다 정확한 정보를 제공할 수 있을 것이다. 이에 Gy 입자상물질 시료채취이론에 근거하여 대상부지에서 토양시료를 채취할 때 오차가 발생하는 원인과 오차의 종류에 대하여 고찰하고, 각각의 오차를 정량적으로 산정하여 비교하는 수식을 고찰

하였다. 또한 환경부 토양오염정밀조사지침에서는 수록되지 않은 시료채취량 결정법도 함께 조사하였다.

올바른 시료채취법은 가능하면 대상부지와 물리화학적 조성이 동일한 대표시료에 가장 가까운 토양 시료를 채취하는 방법이다. 이를 위해서 (1)증분 시료법을 이용하여 최소 30개 이상의 증분 시료를 채취함으로써 분급오차 GE를 최소화한다. (2)시료채취전략을 수립할 때 올바른 시료채취도구와 채취방법을 고려하여 물질화오차(ME)를 최소화한다. (3)분석시료 준비에 있어 주의를 기울임으로써 인간에 의해 발생하는 인위적 오차인 시료준비 오차(PE)를 최소화하는 것이 필요하다.

사 사

본 연구는 경원대학교 연구비 지원으로 수행되었습니다. 또한 그림 준비에 도움을 준 김범준 군에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

환경부, 2009, 토양오염정밀조사지침(환경부고시 제2009-181호).
 환경부, 2010, 토양지하수 오염조사지침 개발 최종보고서, 과제번호 172-081-003.
 Gerlach, R.W. and Nocerino, J.M., 2003, Guidance for Obtaining Representative Laboratory Analytical Subsamples from Particulate Laboratory Samples, US Environmental Protection Agency, EPA/600/R-03/027.
 Gerlach, R.W., Dobb, D.E., Raab, G.A., Nocerino, J.N., 2002, Gy Sampling Theory in Environmental Studies I: Assessing Soil Splitting Protocols. *Journal of Chemometrics*, **16**(7), 871-878.
 Gustavsson, B., Luthbom, K., and Lagerkvist, A., 2006, Comparison of analytical error and sampling error for contaminated soil, *J. of Haz. Mat.*, **B138**, 252-260.

Gy, P.M., 1982, *Sampling of Particulates - Theory and Practice*, Second Edition, Elsevier, Amsterdam.

Gy, P.M., 1998, *Sampling for Analytical Purposes*. Wiley, Chichester, UK.

Jenkins, J.F., Grant, C.L., Brar, G.S., Thorne, P.G., Schumacher, P.W., and Rannaey, T.A., 1997, Sampling Error Associated with Collection and Analysis of Soil Samples at TNT-contaminated sites. *Field Analytical Chemistry and Technology*, **1**(3), 151-163.

Lame, F., Honders, T., Derksen, G., and Gadella, M., 2005, Validated Sampling Strategy for Assessing Contaminants in Soil Stockpiles, *Environmental Pollution*, **134**, 5-11.

Pacific Northwest National Laboratory, 2007, Visual Sample Plan Verson 5.0 User's Guide, PNNL-16939.

Pitard, F.R., 1993, *Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice: Heterogeneity, Sampling Correctness, and Statistical Process Control*, Second Edition. CRC Press, Boca Raton, FL.

UK Department of the Environment, 1994, *Sampling Strategy for Contaminated Land*, CLR Report No. 4.

US EPA, 1990, A Rationale for the Assessment of Errors in the Sampling of Soils, EPA/600/4-90/013.

US EPA, 1992, *Preparation of Soil Sampling Protocols: Sampling Techniques and Strategies*, EPA/600/R-92/128.

US EPA. 1994, *Guidance for the Data Quality Objectives Process (EPA QA/G-4)*. EPA/600/R-96/056, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

US EPA, 2002, *Guidance on Choosing a Sampling Design for Environmental Data Collection for use in Developing a Quality Assurance Project Plan*, EPA/240/R-02/005

Van Ee, J. Jeffrey, Louis J. Blume, and Thomas H. Starks. 1990. A Rationale for the Assessment of Errors in the Sampling of Soils. EPA/600/4-90/013. Environmental Monitoring Systems Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, Las Vegas, NV 89193-3478.