

환경 평가에 있어서 분석의 중요성과 바람직한 분석을 위한 제안

장 명 근

삼양정수공업주식회사 환경기술연구소 환경공학박사

1. 서 론

1.1 배경

지난 1년간 국내에서 오염 토양 측정, 대기 분석, 다이옥신 측정등의 프로젝트를 수행하여 온 North Creek Analytical International 과 삼양정수공업(주) 환경기술 연구소에서는 고객의 분석에 대한 질의 사항, 시료의 분석 및 결과의 해석에 있어서 문제가 되었던 사항들을 중심으로 분석의 중요성과 바람직한 분석을 위한 제안에 대해 논하고자 한다.

1.2 환경 분석의 중요성

환경 질(質)의 평가에 있어서 분석은 매우 중요한 위치를 차지한다. 환경과 관련된 대부분의 Issue 는 계획에 의한 것이던 우연에 의한 것이던 분석의 결과가 알려지게 됨으로 발생한다. 발생된 문제를 해결하여야 할 필요가 있을 경우에는 전문가와의 협의에 의해 적절한 계획을 수립하고 그 계획에 따라 프로젝트를 수행하게 된다.

프로젝트의 착수와 더불어 진행하여야 할 필연적인 작업은 현재의 오염 상태를 정확히 파악해야하는 환경 분석이다. 의사가 환자의 문제점이 무엇인지, 그 문제의 정도가 얼마나 심각한 지를 모르는 상태에서는 환자에게 제대로 된 처방을 내릴 수 없듯이 분석의 결과는 앞으로 어떠한 기술을 어떤 범위 내에서 적용할 것인지, 얼마만한 비용을 책정하여 프로젝트를 마칠 수 있을지를 결정하는 중요한 단계이다.

프로젝트의 종료 후에는 성과를 평가하기 위해 사후 측정을 수행하게 된다. 계획했던 결과를 얻지 못

한 경우에는 프로젝트의 보완이 필요하게 될 것이다. 같은 문제의 재발을 방지하기 위해서는 지속적인 관찰, 즉 모니터링이 필요하다. 토양 복원과 관련하여 적절한 토양 복원 대책의 강구후, 오염의 확대가 일어나지 않는지 주기적으로 관찰하는 것이라던가 얼마 전 환경부에서 발표한 운영중인 소각로의 연 2회 다이옥신 측정등도 이와같은 지속적인 모니터링을 위해 필요한 것이다.

대규모 환경 프로젝트에서 분석이 차지하는 부분은 전체 프로젝트 수행비용의 5~15%에 불과하나 그것이 전체 프로젝트에 미치는 영향은 대단히 크다고 볼 수 있다.

초기 단계에서의 분석은 앞에서 본 바와 같이 매우 중요하나, 정확하지 않은 분석결과는 프로젝트의 수행에 전혀 도움을 주지 못할 뿐 아니라 오히려 측정을 하지 않은 것만도 못한 결과를 야기할 수 있다. 잘못된 분석 결과로 인해 프로젝트의 규모를 잘못 파악함으로 많은 비용의 소모를 초래하거나 과소 평가함으로 추후 책임을 면할 수 없게 되는등 직간접적으로 피해를 입거나, 분쟁의 경우에 있어 실제보다 과대 평가되어 불필요한 벌칙금을 지불해야 하는 등의 경우도 배제할 수 없다.

여기에서 언급하는 잘못된 분석이란 실험실에서 행하는 분석 그 자체 뿐만 아니라 분석을 하기전후와 분석의 과정에 수반되는 모든 절차에 있어서의 문제를 말한다. 그렇다면 올바른 분석 결과는 어떤 방법으로 얻을 수 있는 것인가? 이에 대해서는 분석과 관련된 데이터의 본질에 대한 이해가 뒷받침 되어야 할 것이다.

2. 분석에 관한 기초 사항

2.1 데이터

우리가 과학적인 방법에 의해 분석을 하여 데이터를 얻은 경우, 아무리 정확한 방법에 의한 측정을 하였다 할지라도 이미 거기에는 오차가 발생하고 있음을 우리는 인정하여야 한다. 단, 그 오차의 범위가 허용된 범위 이하라는 확신이 있을 경우 얻어진 데이터는 참값에 가까운 값으로 받아 들여질 수 있다. 분석에 있어서, 얻어진 데이터를 평가하는 능력을 갖추는 것은 매우 중요하며 이러한 기술에 의해 객관적 신뢰성을 갖는 데이터를 찾아내는 것이 진정한 의미의 분석이라 할 수 있겠다.

대부분의 기계적인 방법에 의해 얻어진 데이터에 대한 평가는 통계학적인 방법으로 이루어진다. 통계학의 여러 원리는 데이터를 평가하고, 샘플링 계획의 수립과 측정방법 선택에 영향을 미치므로 이에 대한 기초적인 이해가 있어야 하겠다.

우리의 데이터가 반복성이 있고 불확실성이 적을 경우 타당하다고 본다. 그러나 이러한 것들은 모두 상대적으로 결정되는 것이므로 샘플링이나 분석 선에 어느정도 Quality의 데이터를 얻을 것인지를 결정하고 샘플의 수량, 범위, 측정의 방법등을 결정하여야 할 것이다.

2.2 데이터의 Quality

분석 결과의 Quality를 논할 때 Accuracy, Bias, 그리고 Precision이 데이터 평가의 척도가 된다. 이 세가지가 어떻게 다른지는 다음과 같이 설명될 수 있다.

2.2.1 Accuracy

측정된 값과 실제 값(Imaginary Value)의 일치성을 말한다.

2.2.2 Bias

일관성 있는 오차이다. 측정방법이나 기계의 영향, 온도의 영향등으로 임의적이지 않고 항상 같은 크기로 발생하는 오차이다.

2.2.3 Precision

독립적으로 측정을 행하였을 경우 같은 결과를 얼마나 반복적으로 얻을 수 있는가하는 특성에 관한 사항이다. 이상의 세가지는 다음 그림에 의해 설명될 수 있다.

그림 1에서 좌측의 그래프는 Bias가 없는 결과이다. 단, A, B, C는 Precision에 있어서 각각 다른 결과를 보이고 있으며 $A > B > C$ 의 순으로 Precision이 떨어진다. 그림 1의 우측 그래프는 Bias가 있는 측정 결과이다. 그러나 우측 그림의 A는 좌측 그림의 C보

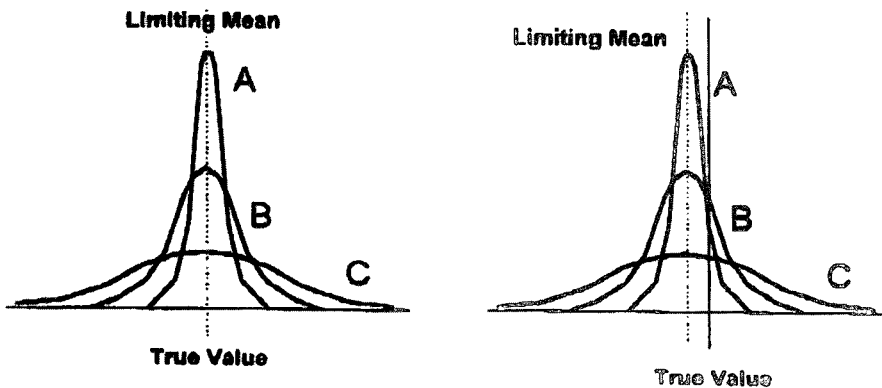


그림 1. Bias가 있는 결과와 없는 결과

다 Accuracy가 높다고 볼 수 있다. 다음에는 오차의 원인이 되는 여러가지 Error에 대해 알아 보도록 하겠다.

2.3 Error

Error라 함은 참값과 측정값의 계수적인 차이를 말한다. 그러나 참값이라는 것은 셀수 있는 값인 경우를 제외하고는 우리가 실제로 얻을 수 없는 숫자이다. 그러나 대부분의 경우, 불확실성이 어느정도 이하일 경우에는 측정된 결과를 고도의 평가를 거쳐 통상 참값으로 받아 들인다. 참값과의 차이를 유발하는 Error에는 다음과 같은 종류가 있다.

2.3.1 Systematic Error(Deteerminate Error)

먼저 설명한 Bias를 말한다. 이 Error는 샘플의 수량에 상관없이 그 크기가 항상 같고 반복적으로 발생한다. 측정 방법이나 기계의 영향, 온도의 영향등으로 임의 발생적이지 않은 Error이나, 원인이 무엇인지를 알 경우 이 Error는 보정이 가능하다.

2.3.2 Romdom Error

이 Error는 예측 불허한 임의 발생적인 Error이나, 아무리 주의를 한다고 할지라도 인간에게는 많은 제약이 있다. 측정하는 사람에 따라 다른 형태의 Error가 발생할 수 있으며 그 외의 설명할 수 없는 요인에 의해 발생한다. Random Error는 샘플의 갯수가 충분히 많을 경우 소멸될 수도 있다.

2.3.3 실수에 의한 Error

실수에 의한 Error로서 측정해야 할 샘플이 아닌 다른 샘플을 분석함으로 생기는 Error, 기기의 눈금을 잘 못 읽음으로 생기는 Error, 보고서에 숫자를 잘 못 기입함으로 발생하는 Error등 부주의에 의한 Error가 이에 속한다. 이러한 유의 Error는 분석을 맡은 기관이 많은 분석 경험이 있고 제대로 된 QA/QC프로그램을 운영하고 있다면 이러한 Error는 발생하지 않을 것이다.

위의 세가지 Error이외에도 분석결과와 해석 도중 발생하는 사사오입과 관련된 Error등이 있다.

3. 보다 정확한 데이터를 얻기 위한 분석에 관한 제안

보다 정확한 Error가 없는 분석 결과를 얻기 위한 대책으로는 실험실에서 분석을 행하는 입장에서 지켜야 할 내용과 샘플링 과정 및 의뢰를 하는 고객 쪽에서 주의해야 할 사항들이 있다.

분석에 앞서 보다 중요한 것은 얻어질 데이터의 결과가 수행하고자 하는 프로젝트의 목표를 어떻게 충족시킬 수 있는가를 결정하는 것이다. 분명한 프로젝트의 목표가 성립된 후에 측정의 방법과 QA/QC의 진행 방향등에 관한 계획을 세운다. 프로젝트의 목표가 정해지고 무엇을 측정할 것인지 결정이 되면 측정 대상 물질의 분석 방법을 결정하도록 한다.

3.1 계 획

분석에 앞서 보다 중요한 것은 얻어질 데이터의 결과가 수행하고자 하는 프로젝트의 목표를 어떻게 충족시킬 수 있는가를 결정하는 것이나, 분명한 프로젝트의 목표를 가지고 측정의 방법과 QA/QC의 진행 방향등에 관한 계획을 세운다. 프로젝트의 목표가 정해지고 무엇을 분석할 지 결정이 되면 측정 대상 물질의 분석 방법을 결정하도록 한다.

계획 단계에 있어서 고려할 사항들은 그림 2에 나타낸 바와 같다. 이제 환경 측정은 샘플을 의뢰하여 분석만하여 결과를 믿는 단계에서 나아가 표에서 지적인 것과 같은 점들을 고려하여 사전에 신중한 계획을 수립하여야 한다. 문제점의 파악과 추후 적용할 모델의 선정, 측정 방법의 선정, Calibration, 샘플링 계획 수립, 절차, 결과의 검출 계획등 여러가지 요소들이 이에 해당 된다.

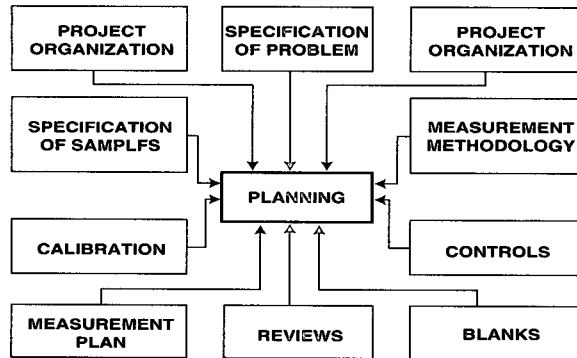


그림 2, Planning 시 고려 되어야 할 사항들 (Tayler 1987)

3.2 샘플링

계획 단계에서의 여러계획중 가장 중요한 것의 하나는 샘플링과 관련된 것이나 샘플링의 계획은 어떻게 세워야 내가 구상하는 프로젝트에 적합한 결과를 얻을수 있는가를 신중히 고려하여야 한다. 언제 어디서, 어떻게의 문제는 각기 다른 경우, 대단히 상이한 결과를 초래할 수 있다. 얼마전 크게 문제가 되었던 여천 지방 환경에 대한 국내 최고 연구기관들의 상이한 측정결과도 이러한 차이에 기인한다고 본다. 예를들면 대기의 경우, 아침과 오후의 바람의 방향이 다르고, 기압의 차이가 있으며, 일년중에도 계절에 따라 그 결과는 다를 수 밖에 없기 때문이다.

샘플에 관한 기구도 어떤 측정방법을 사용하는가에 따라 다른 것을 사용하게 된다. 같은 대기 측정이라 할 지라도 NIOSHI 방법과 EPA방법이 상이하다. 같은 대기 물질의 측정에 있어서도 Sampling Pump를 사용하는 때가 있는가 하면 Canister를 사용할 때도 있다.

샘플을 보관하는 용기 역시 결과에 큰 영향을 미칠 수 있다. 언젠가 VOC 및 BTEX가 포함된 토양샘플을 스티로폴 라이닝이 되어 있는 플라스틱 용기에 보관하여 의뢰받은 적이 있는데 상당히 많은 양이 분석전 이미 플라스틱 및 스티로폴에 흡착되었으리라고 본다.

샘플링과 관련되어 검토되어야 할 사항들은 다음과 같다.

- a. 언제, 어디서, 어떻게 샘플을 취할 것인가?
- b. 샘플용 기구는 어떤 것을 사용할 것인가?
- c. 샘플의 보관 방법, 용기의 세정 및 Stabilizer의 추가여부
- d. 샘플 선정의 기준
- e. 측정에 앞서 샘플의 전처리 작업은 어떻게 할 것인가?
- f. 기록을 남기기 위한 용기의 Labelling. 기록유지의 방법
- g. Chain of Custody form의 작성

또한, 샘플링 과정에서 간과할 수 없는 것은 Stratification 과 Holding Time에 관련한 사항이다. Stratification이란 취한 샘플이 시간이 경과함에 따라 중력 또는 화학작용에 의해 층을 이룸으로써 성상이 바뀌는 것을 말한다. 이렇게 될 경우, 취한 샘플은 대표성을 상실하게 된다. 이를 방지하기 위해서는 샘플의 대표성을 유지할 수 있는 방법이 고려되어야 한다. 샘플 분석 전의 Holding Time 또한 정확히 준수되어야 한다. Holding Time은 샘플이 시간의 경과에 따라 분해등에 의해 성질이 바뀌는 것을 미리 고려하여 샘플이 분석될 시점까지 허용될 수 있는 시간이다.

이상과 같은 여러가지 사항을 고려하여야 보다 정확한 분석 결과를 얻을 수가 있다.

3.3 Calibration

Calibration이란 분석에 앞서 측정 시스템의 결과 (Digital 또는 Analog)가 이미 알고 있는 분석 대상 물질의 농도 또는 수량과 어떤 관계를 갖고 있는가를 찾아내는 과정이다. 대개의 경우 위의 Parameter 간의 상관관계는 정비례 관계이며 1차 함수로 표현되는데, 이 과정이 정확할수록 대상물질의 농도 또는 수량 측정이 성공적으로 이루어 질 수 있다. 표준화 과정(Standardization)이라고도 불리는 Calibration은 측정 과정에서 발생할 수 있는 Bias를 제거하거나 최소화하기 위한 중요한 과정이다. 이 과정에서의 선행 조건은 정확하고도 적절한 표준 화학 물질 (Standard Chemical)의 사용이다.

측정(Measurement)의 중간에도 Calibration은 주기적으로 이루어져야 한다.

분석의 과정에서 중요한 것은 분석을 맡은 실험실에서 어떠한 QA/QC 프로그램을 적용하여 결과를 얻는가 하는 것이다. 우리는 대체로 샘플에 대해 결과치를 얻는 것만으로 만족해 왔다. 그러나 이제부터는 그 데이터의 질을 생각해 볼 때이다. 데이터는 물론 QA/QC프로그램의 운영을 반드시 확인하여야 할 것이다. 샘플을 의뢰하기 전에 우리는 분석의 결과뿐만 아니라 QA/QC 보고서를 함께 얻을 수 있는지 확인해야 한다.

3.4 분석 결과의 통계학적 접근

수치화의 과정에서는 다양한 통계학적인 방법이 동원된다. 따라서 보고서의 작성시에도 그에 대한 언급이 있어야하며 이는 데이터의 질과 직접적인 관계가 있다. 다음의 항목들이 통상적으로 보고서에 나타나야 할 통계학적 접근과 관련된 수치들이다.

- a. Percent Relative Deviation (%RSD)
 - 최초 Calibration의 비례 관계의 정도를 표시한다.
- b. Correlation Coefficient (r) - r값이 1.00에 가까울수록 Calibration 결과가 직선에 가깝다.
- c. Percent Difference (%D) - 최초 Calibration과

중간 Calibration과의 차이이다.

- d. Relative Percent Difference (RPD) - 두개의 같은 샘플을 측정한 결과의 비교이다.
- e. % Recovery (%R) - Spike Sample이라 불리는 일정한 농도의 Standard 샘플을 분석하여 Standard의 회수정도를 분석하는 것인데 측정대상 물질 농도의 높고 낮음이 샘플에 따라 변화가 있는지를 확인하기 위해서 측정한다.
- f. % Recovery of Surrogate Compound - Surrogate란 분석 대상 물질과 성질은 유사하되 자연계에서는 잘 발견되지 않는 물질인데 농도를 알고 있는 Surrogate Compound를 샘플과 함께 측정, 그 회수정도를 측정하여 샘플 매트릭스(물, 토양, 대기 등 측정 대상 물질이 속해 있는 구분)와 분석 대상 물질의 상호 반응 작용이 있는지 점검한다.

3.5 결과의 보고

위의 여러가지 절차에 의해 검증된 결과는 QA/QC 리포트와 함께 측정 결과로서 보고서로 작성된다. 이때 흔히 우리가 혼동하거나 잘못 적용되는 측정한계 (Limit of Detection) 또는 정량한계 (Limit of Quantification)에 대해 설명하고자 한다.

측정 장비와 관련된 기술이 발달함에 따라 앞에서 언급한 두가지 한계가 모두 낮아지고 있는 것은 사실이나, 그러나 역시 거기에는 한계가 있다. 정량한계는 객관적 타당성을 갖고 있는 신뢰성 있는 측정가능한 최소의 량(또는 농도)를 뜻한다. 측정한계는 측정대상 물질의 실제로 분석이 가능한 (Calibration에 의해 신뢰성 있는 Data를 얻지 못할지라도) 측정범위를 말한다. 이 한계는 첫째, 기계적인 것에 기인할 수 있는데 기계의 기능과 연관지어 볼때 측정할 수 있는 범위에는 한계가 있기 때문이다. 또 샘플에 따라 Detector가 감지할 수 있는 Signal to Noise의 비율에 의해 한계가 정해지기도 한다. 둘째로는 측정방법에 기인하는 한계이다. 이는 기계의 능력이라기 보다는 샘플 매트릭스 내에서의 분석 대상 물질의 측정 방법에 따라 그 측정에 있어서의 한계를

말한다.

(* Signal to Noise 비율 : Detector 가 감지할 수 있는 측정 대상 물질에 대한 반응과 대상물질이 외의 물질 또는 다른 영향에 의한 반응과의 비율)

특히 LOD의 값에 가까운 농도를 측정하여 리포팅할 때 주의를 해야 한다. 그림 3에서는 LOD, LOQ, 그리고 분석 가능한 범위를 보여 주고 있다. Low Range 에서 통계적으로 얻어진 Calibration 방정식에 위에 언급한 LOD 나 LOQ의 개념이 없이 기계에서 취한 Noise 레벨 이하의 Digital 또는 Analog 값을 넣어 농도 측정을 실시하였다면 이는 올바른 측정의 방법이 아니라고 하겠다.

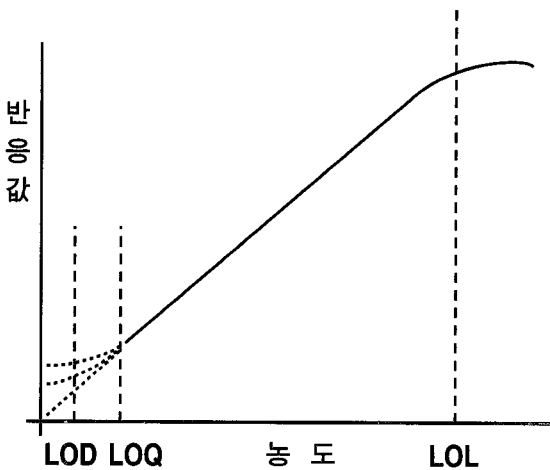


그림 3. 측정한계 및 정량한계

4. 분석 결과의 신뢰성

위에서 측정된 분석의 결과가 제대로 이루어졌는지의 여부는 Quality Audits에 의해 항상 검토되어야 하며 이는 QA 프로그램의 수행에 있어서 빠질 수 없는 과정이다.

Audit에는 내부 Audit (분석기관 자체에서 행하는 Audit)와 외부 Audit가 있는데 끊임없는 내부 Auditing을 통해 분석의 질을 높여야 하고 외부 Auditing을 통해 객관적인 평가를 받아야 할 것이다.

미국의 경우에는 분석 전문기관을 대상으로 다양한 Laboratory Accreditation 프로그램이 운영되고 있다. A2LA (American Association of Laboratory Accreditation), 또는 각 주마다 분석에 있어서의 QA/QC 시스템을 검토 평가할 수 있는 제도적인 뒷받침이 이루어 지고 있다.

지난 96년 방영된 TV프로그램에 의하면 국가 공인 시험기관에서조차도 같은 샘플에 대해 전혀 다른 결과가 측정되었다는 보고가 있었다. 우리나라에서도 선진외국에서 처럼 먼저 국가에서 분석 전문 기관 (영리, 비영리 기관 포함)을 평가해줄 수 있는 능력을 먼저 갖추어야 하고 Laboratory Accreditation Program을 추진하여 분석의 질을 높일 수 있도록 하여야 하겠다.

5. 결 언

신뢰성 있는 분석의 결과를 얻기 위해서는 프로젝트의 목표가 무엇인지 프로젝트의 수행자와 분석을 담당하는 자가 충분히 이해하고 있어야 하며 프로젝트의 목표에 맞는 분석방법을 선택하여 측정을 하고 결과의 신뢰성을 끊임 없이 검토하여야 한다. 분석은 샘플을 전달받아 측정함에 그치는 것이 아니다. 분석을 담당하는 자는 프로젝트의 수행자와 함께 팀워크의 개념을 가지고 전체의 시스템을 이해한 뒤 분석을 수행하여야 할 것이다.