

광산지역 토양정밀조사 정도관리(QA/QC) 사례 연구

지원현^{1,2} · 김종근^{1*}

¹호서대학교 벤처전문대학원

²한국광해관리공단

A Case Study of Quality Assurance and Control for the Soil Environmental Assessment in Abandoned Mine

Won hyun Ji^{1,2} · Jong keun Kim^{1*}

¹Hoseo Graduate School of Venture, Hoseo University

²Mine Reclamation Corporation, Coal Center

ABSTRACT

A testing · inspection is one of the important in the industry, owing to determine the reliability and directivity of testing · inspection results. Therefore, the quality assurance and quality control (QA/QC) work which performed by personnel not directly in the inventory compilation · development, in testing · inspection must be thoroughly considered. Some agencies for environmental test inspection, they sometimes misunderstood that the QA/QC was ended with proficiency testing performance and on-site assessment by a director. Thus, results were often calculated without QA/QC work by self manual when conducting test. The objective of this study was to improve reliability of testing and inspection agency through the QA/QC case study which basically performed to raising reliability of testing and inspection agency. In this study, it increased reliability of result by verifying calibration curve (IC, ICV, CCV), blank, accuracy (LCS, MS) and precision as QA/QC performance, while performing investigation of soil contamination in mining areas. This study suggests that reliability establishing method of test result and management method of analysis process, through the QA/QC instance of testing agency.

Key words : QA/QC, Testing, LCS, MS

1. 서 론

시험 · 검사 분야는 환경을 비롯한 모든 산업영역에서 근간이 되는 중요한 부분이다. 따라서 시험 · 검사기관의 신뢰성을 높이는 것은 시험 · 검사기관에 국한된 것이 아니라 국내 산업전반의 신뢰성 기반을 확립하기 위한 중요한 현안사항이다. 국제적으로도 시험 · 검사기관의 신뢰성을 높이기 위해 많은 노력을 하고 있다. 특히 국제표준화 기구(ISO)에서는 일정한 기술 인력과 장비 등 자격요건을 갖춘 기관을 심사하여 인증하는 제도를 운영하고 있고 국내에도 이에 따라 KOLAS 인증제도를 운영하고 있으며 선진국에서는 자체적으로 시험 · 검사기관을 관리하는 제

도를 정비하여 체계적으로 관리하기도 한다(KOLAS, 2014). 우리나라도 환경부에서는 국립환경과학원을 중심으로 시험 · 검사기관의 정도관리(QA/QC)를 진행하는 등 체계 확립을 위한 노력을 하고 있으나(NIER, 2011) 그 성과는 여러 가지 이유로 제한적이다. 주된 이유는 시험 · 검사는 다양한 매질 및 오염물질, 매질중에 극미량 존재하는 오염물질 등의 환경 분석 특이성 때문에 측정분석기관들 혹은 분석자들 사이에 분석결과가 상이하여 분석기관들의 측정분석능력 및 비교 가능한 표준절차 방안 제시 등이 부재하기 때문이다(Jang et al., 1999). 그리고 토양 시료의 특성인 비균질성에 의해 토양시료 채취시에 발생하는 오차범위가 클 수 있는 것도 이유가 될 수 있다.

*Corresponding author : 107068@hoseo.edu

Received : 2014. 5. 8 Reviewed : 2014. 5. 12 Accepted : 2014. 5. 12

Discussion until : 2014. 8. 31

또한 시험·검사기관의 전문성을 인정하지 않고 단순하게 시험성적서를 발급받기 위한 용도로만 생각하는 이용자들이 합리적인 시험비용을 지급하기 보다는 가격경쟁을 유발시켜 저가의 시험·검사를 초래하여 온 것이 현실이다.

최근 이러한 대표적인 사례로 원전 부품 납품사건을 예로 들 수 있다. 품질기준에 미달하는 부품의 시험성적서를 위·변조하여 원자력발전소 부품으로 납품한 사건이 발생해서 사회적으로 큰 파장을 일으켰다. 사건이 적발된 후 부품의 교체와 정비를 위해 해당 부품이 사용된 발전소의 가동이 중단되고, 건설중인 발전소의 부품 교체를 위해 발전소 점검으로 건설공사가 지연되었다.

세계의 시험·검사시장은 2005년 50조원에서 2012년 기준 153조원으로 추산되며 매년 7% 이상의 높은 성장률을 보이고 있다. 국내 시험·인증시장은 8조 4,000억원으로 세계 시장의 5.4%를 차지하고 있다. 국내 시험인증을 서비스하는 기관은 2,400여개로 이들 기관의 2012년 매출은 3조6,000억원, 종업원은 4만7,800여명이다. 500억 원 이상의 대형기관은 한국산업기술시험원을 비롯한 6개 공공 시험기관에 불과하며 대다수가 영세 소기업으로 종업원 50명 미만이 전체의 90%를 차지하고 있다(Kim, 2014). 이것은 국내 시장의 57%를 외국기업에게 잠식당하고 있는 것이다. 국내 시험기관이 글로벌 시험기관에 비해 규모면에서 열세에 있는 것을 나타낸다. 이러한 것을 극복하기 위해서 신뢰성 확보를 기본으로 하는 브랜드 가치와 이미지 제고 등의 노력이 필요하다.

이는 시험검사기관과 이러한 기관을 이용하는 이용자가 모두 노력할 때 신뢰성을 확보할 수 있게 된다. 이러한 상호 신뢰성을 확보하기 위해 한국광해관리공단은 2011년 6월부터 발주한 광산지역 토양오염 정밀조사 용역에 정도관리를 하도록 과업내용서를 작성하였다. 주요 내용으로는 첫째, 시료채취 및 분석에 필요한 정도관리 계획을 작성하여 제출하도록 하였으며, 시험·검사기관은 국제공인된 표준물질, 중복시료, 공시료, 자체표준물질 등의 전체 분석결과를 제출하여야 하며, 분석의 정밀도 및 정확도는 국내 토양오염공정시험기준의 정도관리 허용범위를 만족하도록 하였다. 마지막으로 시료채취 시 정도관리용 시료는 전체 시료의 5% 수준으로 채취하며, 채취한 정도관리용 시료는 위치정보, 시료상태, 일련번호 등을 기록하여 과업이 종료될 때까지 보관하여 이중 일부를 정도관리용 시료로 활용하도록 하였다.

따라서 본 연구는 토양오염 정밀조사 시 일관성 있는 신뢰성을 확보하기 위해, 임의의 시험·검사기관에서 수행한 정밀조사를 통하여 정도관리 절차 및 방법을 확인하고,

그 적합성을 판단하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취 및 보관

본 연구는 2012년 11월부터 2013년 6월에 걸쳐 충북 단양군에 위치한 S광산지역 하부 2 km 안에 위치한 주변 농경지를 대상으로 이루어 졌다. 토양오염공정시험기준에 따라 토양시료 채취시 표토 상부의 유기물층을 걷어내고 핸드오거를 이용하여 작물의 유효심도인 표토(30 cm 이내), 심토(60 cm 이내)에서 채취하였다. 표토, 심토의 경우 기본적으로 900 m² 당 1점의 시료를 채취하는 것을 기준으로 필지의 크기에 따라 지그재그형으로 5~10 지점의 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 5~6일 동안 자연풍건시킨 뒤 0.15 mm의 표준체(100 mesh)로 체 걸음 하였다(ME, 2009). 전체 55 ha 면적의 농경지에서 개황조사 시료 248개, 정밀조사 시료 978개를 채취하고, 그 중 정도관리는 시료 10개를 대상으로 하였다.

2.2. 분석방법

풍건하여 체 걸음 한 시료 3 g을 취하여 250 mL 반응용기에 넣고 약 0.5~1 mL의 정제수로 시료를 적신 후 염산 21 mL, 질산 7 mL를 가한 후, 흡수용기에 0.5 M 질산 15 mL를 붓고 흡수용기와 환류냉각관을 반응용기에 연결시켜 상온에서 2시간 이상 정치시켰다. 정치 후 온도를 서서히 올려 환류조건에 도달하도록 하고 2시간 동안 그 상태를 유지시킨다. 흡수용기내의 내용물을 환류냉각관을 통하여 반응용기에 첨가하고 흡수용기와 환류냉각관을 0.5 M 질산 10 mL로 씻어 반응용기에 넣는다. 상대적으로 고형분이 없는 위층을 조심스럽게 Whatman No. 40 여과지로 100 mL 부피플라스크에 여과하고 불용성 잔류물을 여과지 위에서 최소량의 0.5 M 질산으로 세척한다. 이후 0.5 M 질산으로 표선까지 채운 여액을 이용하여 유도결합플라즈마-원자발광분광기(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer; ICP-AES)를 이용하여 분석하였다(ME, 2009).

2.3. 정도관리 주요 검증항목

본 연구는 개황조사와 정밀조사로 구분하여 실시하였다. 실시한 정도관리 내용은 검정곡선, 바탕시료, 정확도, 정밀도와 관련한 것으로 구체적인 수행내역과 수행횟수는 Table 1과 같았다. 주요 항목은 무기원소 6개(카드뮴, 구리, 비소, 납, 아연, 니켈)이다. 관리기준은 국내 토양오염

Table 1. QA/QC parameters for the monitoring of heavy metals

Analyte	Analytical Method	QA/QC parameters								
		LOQ ⁽¹⁾ (mg/kg)	Calibration Curve			Reagent Blank	Accuracy		Precision	
			IC ⁽²⁾	ICV ⁽³⁾	CCV ⁽⁴⁾		LCS ⁽⁵⁾	MS ⁽⁶⁾	Field ⁽⁷⁾	Lab. ⁽⁸⁾
Cd	ICP-AES	0.01								
Cu	ICP-AES	0.02								
As	ICP-AES	0.06	R ² > 0.98	within 10%	within 10%	Not Detected	75~125%	RPD ⁽⁹⁾ < 30%	RSD ⁽¹⁰⁾ < 25%	
Pb	ICP-AES	0.03								
Zn	ICP-AES	0.02								
Ni	ICP-AES	0.04								
Performed times	Once/year	22		22	91 (Once/batch)					78 (Once/batch)

(1) LOQ: Limit of Quantification

(2) IC: Initial Calibration

(2) ICV: Initial Calibration Verification

(3) CCV: Continuing Calibration Verification

(4) LCS: Laboratory Control Sample

(5) MS: Matrix Spike

(6) SDG: Sample Delivery Group

(7) Field duplicate

(8) Laboratory duplicate

(9) RPD: Relative Percent Difference

(10) RSD: Relative Standard Deviation

(11) SDG: Sample Delivery Group

공정시험기준과 국내 자료가 없거나 불충분한 경우 미국 USEPA(2004) 기준을 적용하였다. IC는 초기 검정곡선으로 시료의 측정항목 농도를 계산하기 위해 기지 표준물질을 해당 시험방법으로 측정·분석하여 농도와 반응을 나타낸 곡선이다. ICV는 초기 검정곡선 작성 후에 시료를 분석하기 전에 초기 검정곡선의 정확성을 검증하기 위해 수행하였다. CCV는 시료의 분석 과정 중 시간에 따른 기기의 안정성 및 분석기기의 이상을 확인하기 위해 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 정도관리 검증결과

3.1.1. IC(Initial Calibration) 결과

S광산의 IC는 개황조사 4회, 정밀조사 18회로 총 22회에 걸쳐 실시되었다. 국내 토양 오염공정 시험기준보다 강화한 시험기관의 기준인 결정계수(R²)가 0.995 이상, 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 20% 이내가 되도록 정도관리기준을 설정하였다. 본 연구에서 시료분석과정 중 IC 검증에서는 전체 결정계수가 0.999 이상으로 도출되어 본 항목에 대한 검증은 적합한 수준임을 보였으며 검정결과는 Table 2와 같았다.

3.1.2. ICV(Initial Calibration Verification) 결과

ICV는 IC 작성 후 측정하는 것으로 초기 검정곡선의 정확성을 검증하기 위해 실시된다. 본 연구에서는 IC측정과 마찬가지로 개황조사 4회, 정밀조사 18회로 총 22회에 걸쳐 수행되었다. 이때 측정되는 용액은 검정곡선 농도 중에 가운데 농도인 1 mg/L 표준용액을 사용하였으며 이때 값은 0.90~1.1 mg/L의 농도범위를 보여 공정시험기준에서 제시된 허용기준인 기준 농도대비 ±10% 이내로 적합한 수준임을 확인하였으며 그 결과는 Table 3과 같았다.

3.1.3. CCV(Continuing Calibration Verification) 결과

CCV는 시료분석과정 중 기기의 이상 유무와 시간에 따른 기기의 안정성의 지속적인 정확도를 확인하기 위해 사용된다. 본 연구에서는 개황조사 14회, 정밀조사 77회로 총 91회 실시하였으며, 허용기준인 기준농도대비 ±10% 범위를 보여 기기 분석에 있어서 시스템 관리가 적합한 수준임을 확인하였다. 그 결과는 Table 4와 같았다.

3.1.4. 바탕시료 결과

바탕시료 분석은 시약바탕시료 방식으로 수행하였으며 1회/1batch 로 수행하였으며 총 78회 실시하였다. 본 연구에서는 전 회에 걸쳐 정량한계 미만으로 분석되었으며, 이

Table 2. The results of initial calibration

-		As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Sample No.	
#1	R ²	0.9999	0.9999	0.9999	0.9998	0.9999	0.9999	SG-1S	Phase I
	Definition	J	J	J	J	J	J		
#2	R ²	0.9999	0.9998	0.9998	0.9998	0.9997	0.9998	SG-71S	
	Definition	J	J	J	J	J	J		
#3	R ²	0.9999	0.9998	0.9999	0.9998	0.9998	0.9999	SG-1D	
	Definition	J	J	J	J	J	J		
#4	R ²	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	SG-37D	
	Definition	J	J	J	J	J	J		
#1	R ²	0.9999	0.9999	0.9999	-	0.9998	0.9994	SG-16JS	
	Definition	J	J	J	-	J	J		
#2	R ²	0.9999	0.9999	0.9999	-	0.9999	0.9998	SG-122JS	
	Definition	J	J	J	-	J	J		
#17	R ²	0.9999	0.9998	0.9999	-	0.9999	0.9998	SG-DD16	
	Definition	J	J	J	-	J	J		
#18	R ²	0.9999	0.9998	0.9999	-	0.9999	0.9998	SG-405JS	
	Definition	J	J	J	-	J	J		

※ Data Definition : J (estimated), UJ (not detected-estimated), R (rejected)

Table 3. The results of initial calibration verification

구 분		As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Sample No.	
#1	R ²	1.0269	1.0643	1.0279	1.0546	1.0778	1.0233	SG-1S	Phase I
	Definition	J	J	J	J	J	J		
#2	R ²	1.0014	1.0483	1.0464	1.0367	1.0631	1.0212	SG-71S	
	Definition	J	J	J	J	J	J		
#3	R ²	1.0237	1.0638	1.0445	1.0577	1.0796	1.0347	SG-1D	
	Definition	J	J	J	J	J	J		
#4	R ²	1.0272	1.0453	1.0295	1.0426	1.0719	1.0185	SG-37D	
	Definition	J	J	J	J	J	J		
#1	R ²	0.9964	0.9894	1.0102	-	0.9959	1.0271	SG-16JS	
	Definition	J	J	J	-	J	J		
#2	R ²	1.0222	1.0131	1.0094	-	1.0113	1.0257	SG-122JS	
	Definition	J	J	J	-	J	J		
#17	R ²	1.0117	1.0176	1.0061	-	1.0260	1.0253	SG-DD16	
	Definition	J	J	J	-	J	J		
#18	R ²	1.0242	1.0240	0.9947	-	1.0718	1.0000	SD-D-7-100	
	Definition	J	J	J	-	J	J		

※ Data Definition : J (estimated), UJ (not detected-estimated), R (rejected)

를 통해 시약과 분석 장비로 인한 측정분석과정의 오류는 없는 것으로 확인하였다.

3.1.5. 정확도(Accuracy) 결과

정확도 검증은 LCS(Laboratory Control Sample)와 MS(Matrix Spike) 방법을 사용하여 평가하였다. 이를 위한 시료는 SDG(Sample Delivery Group)별 1회로 시료

를 선정하였다. LCS는 대상시료와 동일한 매질의 인증표준물질(CRM; Certified Reference Material)을 사용하였으며, 사용된 표준물질은 독일 BAM에서 제공하는 중금속 함유 인증 토양으로서 BAM-U111을 사용하여 총 4회에 걸쳐서 실시하였다. 국내 토양오염공정시험기준에서 제시하는 기준을 충족시키는 81~113%의 범위를 나타내었으며, 그 값은 Table 6과 같았다.

Table 4. The results of continuing calibration verification

-		As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Note	
#1	Data	1.0259	1.0542	1.0397	1.0503	1.0720	1.0328	Phase I	
	Definition	J	J	J	J	J	J		
#2	Data	1.0149	1.0413	1.0355	1.0411	1.0621	1.0242		
	Definition	J	J	J	J	J	J		
#13	Data	1.0174	1.0383	1.0128	1.0343	1.0664	1.0070		
	Definition	J	J	J	J	J	J		
#14	Data	0.9957	0.9435	1.0266	1.0364	1.0724	1.0167		
	Definition	J	J	J	J	J	J		
#1	Data	1.0022	0.9779	1.0153	-	1.0024	1.0263		Phase II
	Definition	J	J	J	-	J	J		
#2	Data	0.9825	0.9425	1.0090	-	0.9827	1.0068		
	Definition	J	J	J	-	J	J		
#76	Data	1.0115	1.0111	0.9985	-	1.0206	1.0017		
	Definition	J	J	J	-	J	J		
#77	Data	1.0017	1.0002	0.9744	-	1.0037	0.9844		
	Definition	J	J	J	-	J	J		

※ Data unit : mg/L

※ Data Definition : J (estimated), UJ (not detected-estimated), R (rejected)

Table 5. The results of reagent blank verification

-		As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Note
#01 ~ #14	Data	N.D ⁽¹⁾	Phase I					
	Definition	UJ	UJ	UJ	UJ	UJ	UJ	
#01 ~ #64	Data	N.D ⁽¹⁾	N.D ⁽¹⁾	N.D ⁽¹⁾	-	N.D ⁽¹⁾	N.D ⁽¹⁾	Phase II
	Definition	UJ	UJ	UJ	-	UJ	UJ	

※ Data Definition : J (estimated), UJ (not detected-estimated), R (rejected)

(1) N.D : Not Detected

Table 6. Accuracy verification results by analysis of LCS

구 분		As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Note
#1	Conc.	36.321	4.321	72.654	69.819	214.192	606.140	-
	Accuracy (%)	84.08	89.27	89.48	83.12	97.36	107.09	
	Definition	J	J	J	J	J	J	
#2	Conc.	38.508	4.742	84.800	-	178.433	640.719	
	Accuracy (%)	89.14	97.97	104.43	-	81.11	113.20	
	Definition	J	J	J	-	J	J	
#3	Conc.	36.282	4.091	67.588	-	213.245	575.258	
	Accuracy (%)	83.99	84.53	83.24	-	96.93	101.64	
	Definition	J	J	J	-	J	J	
#4	Conc.	41.761	4.202	72.945	-	179.882	634.378	
	Accuracy (%)	96.67	86.81	89.83	-	81.76	112.08	
	Definition	J	J	J	-	J	J	
Certificated conc. of CRM used for this study		43.2	4.8	81.2	84	220	566	BAM-U111

※ Conc. unit : mg/kg

※ Data Definition : J (estimated), UJ (not detected-estimated), R (rejected)

Table 7. Accuracy verification results by analysis of MS

	-	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Sample No.
#1	C _A ⁽¹⁾	33.333	33.333	33.333	33.333	33.333	33.333	-
	C _S ⁽²⁾ (mg/kg)	4.079	0.360	5.271	3.221	25.984	41.893	
	C _{AM} ⁽³⁾ (mg/kg)	36.059	33.766	43.167	34.763	56.958	74.239	SG-1S
	Accuracy (%)	96.38	100.22	111.82	95.10	96.02	98.69	
	Definition	J	J	J	J	J	J	
#2	C _S ⁽²⁾ (mg/kg)	15.096	1.823	32.068	-	18.837	76.214	
	C _{AM} ⁽³⁾ (mg/kg)	43.662	27.738	64.673	-	43.741	105.614	SG-1JS
	Accuracy (%)	90.16	78.90	98.89	-	83.84	96.41	
	Definition	J	J	J	-	J	J	
#3	C _S ⁽²⁾ (mg/kg)	23.581	2.260	33.033	-	21.526	68.790	
	C _{AM} ⁽³⁾ (mg/kg)	50.028	28.863	61.838	-	44.433	96.669	SG-1JD
	Accuracy (%)	87.90	81.09	93.18	-	81.00	94.66	
	definition	J	J	J	-	J	J	
#4	C _S ⁽²⁾ (mg/kg)	14.777	0.490	39.465	-	39.186	77.934	
	C _{AM} ⁽³⁾ (mg/kg)	43.171	27.460	68.560	-	64.833	108.918	SG-DS1-1
	Accuracy (%)	89.73	81.19	94.18	-	89.40	97.89	
	Definition	J	J	J	-	J	J	

※ Data Definition : J (estimated), UJ (not detected-estimated), R (rejected)

(1) C_A : spiking conc.

(2) C_S : Conc. of sample before spiked

(3) C_{AM} : Conc. of sample after spiked

Table 8. The maximum relative percent difference of field duplicate sample as a function of analyte

구 분	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Sample No.	SG-438JD	SG-438JD	SG-185JD	SG-325JS	SG-325JS
Primary data	23.214	3.960	29.932	21.109	54.700
Duplicate data	18.720	2.933	39.561	28.519	64.531
RPD ⁽¹⁾ (%)	21.43	29.79	27.71	29.86	16.49
Definition	J	J	J	J	J

※ Data unit : mg/kg

※ Data Definition : J (estimated), UJ (not detected-estimated), R (rejected)

(1) RPD : Relative Percent Difference

LCS와 함께 주어진 sample matrix에 대한 영향(편차)을 살펴보기 위해 MS의 검증으로 정확도 평가를 동시에 수행하였다. 시료의 전처리 전에 분석대상 항목의 알고 있는 농도(표준물질)를 분석대상 시료에 첨가하여 표준물질의 첨가 전(C_S)과 첨가 후(C_{AM})의 차이를 첨가 농도(C_A)에 대한 회수율로 정확도를 평가하였다. 그 결과 Table 7 과 같이 78~111%의 정확도 범위를 나타내어 정확도 판정 허용기준 이내로 적합한 것으로 나타났다.

3.1.6. 정밀도(Precision) 검증결과

정밀도 검증은 현장 이중시료(Field Duplicate)와 실험실 이중시료(Laboratory Duplicate)의 분석을 통하여 실시하였다. 현장 이중시료는 동일한 위치에서 동일한 조건으

로 중복하여 채취한 시료를 독립적으로 분석하여 그 결과를 비교하는 것으로 시료 채취 및 분석의 정밀도를 평가하는데 사용한다. 본 연구에서 현장 이중시료는 정밀조사 시료 채취의 1%에 해당하는 10개의 시료를 가지고 실시하였다. 정밀도 검증 기준은 USEPA의 규정(USEPA, 2004)에서 제시한 상대편차백분율 35% 기준을 대상으로 하였으며, 본 연구의 모든 현장 이중시료 결과는 상대편차백분율 30% 이내로 적합한 것으로 나타났다. Table 8 은 각 항목별 최대 상대편차백분율을 나타낸 결과이다.

실험실 이중시료는 주어진 sample matrix에 대한 method와 분석자의 정밀성을 판단하는 데 활용된다. 본 연구의 이중시료 분석은 1batch별 1회로 총 78개의 시료를 대상으로 수행하였다. 시험결과 분석항목별로 최대 상

Table 9. The maximum relative standard deviation of laboratory duplicate sample as a function of analyte

구분	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Sample No.	SG-431JD	SG-70JS	SG-477JD	SG-88S	SG-477JD	SG-43JD
Primary	12.300	2.054	40.679	18.067	45.523	37.025
Duplicate	17.705	2.346	25.639	19.126	28.081	51.189
RSD ⁽¹⁾ (%)	18.01	6.64	22.68	2.85	23.70	16.06
Definition	J	J	J	J	J	J
Note	Phase II	Phase II	Phase II	Phase I	Phase II	Phase II

※ Data unit : mg/kg

※ Data Definition : J (estimated), UJ (not detected-estimated), R (rejected)

(1) RSD : Relative Standard Deviation

Table 10. Contaminated status of agricultural soil in studied mine area (MIRECO, 2013)

Standard ⁽¹⁾	Surface (GL~0.3 m depth)		Subsurface (0.3 m~0.6 m depth)		Total	
	No. of parcels	Area (m ²)	No. of parcels	Area (m ²)	No. of parcels	Area (m ²)
Concern ~ countermeasure	84ea	116,689	96ea	149,870	113ea	159,580
Countermeasure	43ea	67,722	42ea	52,286	52ea	76,821
Sum	127ea	184,411	138ea	202,156	165ea	236,401

※ Criteria for agricultural soil from Soil Environmental Conservation Act of Korea

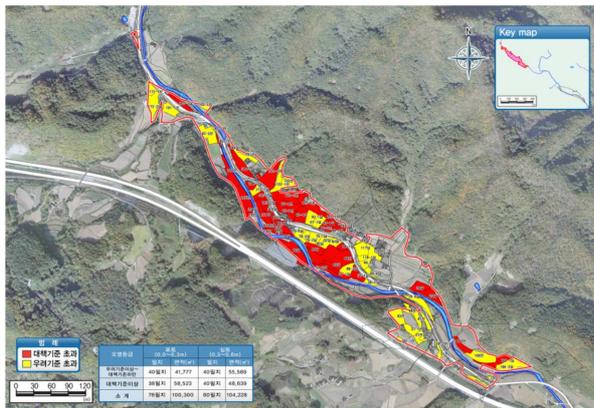


Fig. 1. The contaminated area within 1 km (0~1 km) downstream from the mine (MIRECO, 2013).

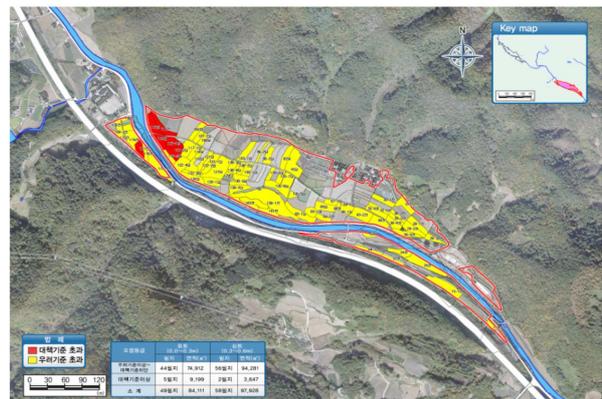


Fig. 2. The contaminated area within 2 km (1~2 km) downstream from the mine (MIRECO, 2013).

대표준편차는 As 18%, Cd 6%, Cu 22%, Ni 2%, Pb 23%, Zn 16%로 나타났으며 이러한 값은 정도관리 기준치인 30% 이내 결과로 분석 전과정에 걸쳐 정밀도가 적합한 수준으로 관리되고 있는 것으로 판단하였다. Table 9는 분석항목별로 최대 상대표준편차를 기록한 시료에 대한 값을 나타낸 것이다.

3.2. 연구지역 오염도 결과

연구 대상지역인 S광산지역의 조사결과 As의 경우 469개 시료에서 기준치를 초과하는 농도가 검출되었으며, Cd는 124개 시료, Pb는 29개 시료, Zn은 58개 시료에서

기준치를 초과하는 농도가 검출되었다. Cu는 기준치를 초과하지 않았다. 이런 결과를 종합하면 Table 10과 같이 우려기준 이상으로 오염된 지역이 113필지로 약 159,580 m²의 면적으로 조사되었으며 대책기준이상으로 오염된 지역이 52필지, 76,821 m²으로 조사되었다. S광산 토양오염원의 특성은 As가 주요 오염물질로 나타났으며, Fig. 1과 Fig. 2에서 나타낸 것처럼 광산지역에 가까운 상부지역에서의 우려기준초과의 오염도를 보이는 시료가 더 많았으며, 이를 통해서 광산을 기점으로 오염이 하부로 확산되어 가는 경향을 확인 할 수 있었다. 이를 통해서 주요오염원인 광산지역을 복구함으로써 추가적인 하부로 오염이

전이되는 것을 차단할 수 있을 것이다. 따라서 지속적인 오염확산을 차단하기 위한 조치가 필요할 것이다.

4. 결 론

본 연구는 광산지역 토양오염 정밀조사에서 주요한 분야인 오염도 분석 결과의 신뢰성을 제고하기 위해서 시험·검사기관이 자체 정도관리 프로그램을 운영하도록 하였다. 정도관리 내용은 검정곡선, 바탕시료, 정확도, 정밀도 등 총 4개 항목에 걸쳐 분석데이터의 검증작업을 실시하였다. 이를 통하여 분석결과에 대한 신뢰성을 확보하고, 향후 사업추진을 위한 설계의 기본 자료로 활용되도록 하였다.

본 연구의 정도관리 대상지역 중 오염농경지 165필지로 오염면적은 236,401 m²를 선정하여 다음과 같은 세부 정도관리 지침과 방법을 준수하여 그 결과를 확인하였다.

1) 총 22회에 걸쳐 IC를 수행하였으며 결정계수가 0.999 이상으로 도출되었다. 이는 토양오염공정시험기준의 0.98을 상회하는 적합한 수준이다. 1 mg/L 표준용액을 기준으로 실시한 ICV 검증결과 정도관리 허용기준인 기준 농도대비 ±10% 이내의 적합한 수준을 나타내었다. 총 91회 수행한 CCV 검증결과도 정도관리 허용기준인 기준 농도대비 ±10% 이내인 적합한 수준으로 검정곡선에 관한 정도관리 허용기준을 모두 충족하였다.

2) 시약바탕시료 방식으로 전처리과정, 시약 및 측정 장비로부터의 오염여부를 평가한 검증결과는 전 회에 걸쳐서 분석대상 중금속 항목이 불검출 되었다. 이를 통해 분석과정에서의 내부 오염에 대한 영향 없이 적합한 수준으로 관리되고 있었다.

3) 정확도 평가는 SDG별 1회 실시하였으며 평가방법은 LCS, MS 분석값에 대한 회수율을 사용하였다. LCS는 CRM을 이용하여 총 4회에 걸쳐 실시하였는데 전 분석결과에서 81~113%의 정확도를 나타내었다. 분석대상 시료에 표준물질질을 주입하는 MS는 총 4회 실시하였으며, 전 분석결과 78~111%의 정확도로 정도관리 기준을 충족하였다.

4) 정밀도 평가는 현장 이중시료와 실험실 이중시료 평가방법을 활용하였다. 현장 이중시료는 총 10회에 걸쳐 진행되었으며 모든 시료에서 상대편차백분율 35% 이내로 정도관리기준을 만족하였다. 실험실 이중시료는 batch당 1회, 총 78회 실시하였으며 모든 항목에서 상대표준편차 30% 이내로 정도관리 기준을 만족하는 수준이었다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 본 연구지역의 토양오염도 조사 결과는 신뢰성이 있는 것으로 판단되었으며, 향후 오염복원을 위한 설계 등의 자료로 활용될 계획이다. 아울러 시험·검사기관을 이용하는 이용자와 시험·검사기관 종사자는 시험·검사의 중요성을 함께 공감하여 신뢰성 있는 결과 도출을 위해 상호 협력하는 관계로 발전해야 할 것을 기대해 본다.

References

- Jang, S.K., Park, S.K., Chung, Y.H., and Ryu, J.K., 1999, Inventory of Quality Control on the Analysis and Measurement of Environmental Pollutant, *J. Kor. Environ. Sci. Soc.*, **8**(4), 547-554.
- Kim, D.H., 2014, The plan of strengthen the competitiveness on testing·certification industry, *KIET Industrial Economy*, 100-103 p.
- KOLAS (Korea Laboratory Accreditation Scheme) 2014, webpage (www.koras.go.kr)
- ME (Ministry of environment), 2009, Korea Standard Method-Soil (2009-255).
- MIRECO (Mine Reclamation Corp), 2013, The Report of Soil environmental assessment in S-abandoned mine.
- MIRECO (Mine Reclamation Corp) webpage (www.mireco.or.kr).
- NIER (NATIONAL INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL RESEARCH), 2011, Handbook of Environmental Testing·Inspection QA/QC.
- USEPA, 2004, USEPA Contract Laboratory Program National Functional Guidelines for Inorganic Data Review.