

# 방류수 수질 원격감시체계 시범운영

## -상대정확도 비교분석

이경진  
동문과학상사 팀장

### 목 차

1. 서론
2. 방류수 수질 원격감시시스템 설치
  - 2.1 시스템 설치
  - 2.2 시스템 운영 및 유지관리
3. 이론적 배경
  - 3.1 상대정확도 시험의 목적 및 수행시기
  - 3.2 상대정확도 시험의 기준 및 산출방법
    - 3.2.1 시험방법
    - 3.2.2 상대정확도 산출방법
4. 상대정확도 실험결과 및 분석
  - 4.1 실시간 측정자료 비교
  - 4.2 상대정확도 실험
5. 결론

#### ※ 기술문의

- TEL : (02)890-3591
- 홈페이지 : [www.dongmoonsci.co.kr](http://www.dongmoonsci.co.kr)
- E-Mail : [dmscien@kornet.net](mailto:dmscien@kornet.net)

### 1. 서 론

근대화에 따른 산업화의 속도가 빨라짐에 따라 여러 가지 변화를 맞게 되는데, 물환경측면에서는 공업화의 부산물로서 많은 폐수가 발생하게 되었으며, 1970년대부터 산업폐수로 인한 수질오염이 심각한 환경문제로 등장하게 되었다. 1963년 국민보건의 향상을 목적으로 제정된 공해방지법의 공해안전 기준에 대한 폐수의 수질기준이 제정된 이후 폐수를 관리하기 위한 배출허용기준은 현재 수질환경보전법상 특정수질 유해물질 17종을 포함한 BOD 등 수질오염물질 29개 항목에 대해 배출허용기준을 설정하여 관리하고 있다. 폐수배출허용기준 및 관련법은 배출억제라는 수단을 통해 건강보호와 쾌적한 삶을 위한 목표 기준인 환경기준을 달성하기 위한 것으로 배출허용기준은 수단으로써의 의미를 지닌다고 할 수 있다.

산업폐수에 의한 수질오염을 예방하기 위해서 배출시설 설치허가(신고), 배출허용기준 위주의 농도 규제, 토지이용 규제, 폐수종말처리시설 운영 등의 제도를 통해 관리를 하고 있으나, 신규오염원의 증가, 유해물질의 사용증가, 토지이용 규제의 한계 등으로 산업폐수 관리에 대한 국민의 우려가 증가하고 있다. 또한, 현행 관리체계는 업종별 특성, 방류수계의 수질현황, 유해물질 사용증가 등을 반영하지 못하고 획일적 기준에 의존하고 있는 실정이다. 특히, 농도 중심의 규제에서 총량규제로 전환함에 따라 폐수배출시설에 대한 관리 방법의 변화가 요구되고 있으며, 각종 화학물질의 개발과 사용증가에 따라 유해물질에 대한 관리의 필요성도 증가하고 있다.

환경문제의 해결은 좋은 환경정책이 있다고 하여서 이루 어지는 것이 아니라 그 정책이 제대로 집행되어야만 기대하는 환경개선 효과를 얻을 수 있다. 그리고, 정책수립의 기본

전제로서 정확한 환경의 질에 대한 파악이 선행되어야 한다. 이러한 측면에서 환경오염도에 대한 분석은 매우 중요한 위치를 차지하게 된다. 환경관련 업무의 착수와 더불어 진행되어야 할 필수적인 작업은 현재의 오염상태를 정확히 파악하는 환경분석이다. 그리고 동일한 문제의 재발을 방지하기 위해서는 지속적인 관찰 즉, 모니터링이 필요하다. 오염의 확대가 일어나지 않는지, 주기적이 관찰 등 환경분쟁의 대상이 될 수 있는 오염물질 배출시설 등에 대한 지속적인 모니터링을 위해서는 오염도 측정분석의 객관성 및 정확성 유지 또한 필수적인 요건이 된다.

이러한 정책의 일환으로 2006년 환경부는 환경기초 시설 및 배출시설에서 발생되는 오염물질을 실시간으로 감시하고, 수질오염총량제를 위한 정확한 자료를 확보하여 배출부과금의 합리적인 산정, 사업장의 오염물질 처리에 대한 실시간 감시 등의 행정목적과 배출허용기준 초과우려 업체에 대해 예·경보를 실시함으로써 배출사업장 스스로 오염물질 관리에 대한 통제 및 시설개선이 가능하도록 하기 위하여 pH, 유기물질(BOD 또는 COD), 총질소(TN), 총인(TP), 부유물질(SS) 등 수질을 측정할 수 있는 자동측정기를 설치하여 중앙기관의 'TMS 관제센터'로 연결하기로 하였다.

그러나, 2007년 4월에 배출사업장의 부착시기에 대한 법적적용이 유예되었고, 하·폐수종말처리장의 부착대상 시설규모 및 시기가 당초계획보다 다소 지연됨에 따라 현재까지 수질 자동측정기기에 대한 정밀한 검토 및 현장적용 사례가 다소 미흡한 부분이 많은 실정이다.

따라서, 이번 시범운영의 목적은 2006년 9월부터 설치·운영 중인 '방류수 수질 원격감시 시스템(TMS)'에서 사용되어지고 있는 장비들에서 측정되는 자료와 수질오염공정시험법과 비교분석하여 상대정확도를 구하여 추후 본격적으로 확대될 수질 TMS 구축사업이 성공적으로 정착되기 위한 기초자료를 제공하는데 있다.

## 2. 방류수 수질 원격감시 시스템 설치

### 2.1 시스템 설치

방류수 수질 원격감시 시스템을 2006년 9월에 부산광역시 동래구에 위치한 부산환경공단 수영하수처리장 내의 B-12지 방류수로에 수온, pH, 전기전도도, 화학적산소요구량, 총질소, 총인 및 부유물질 자동측정기를 세로 3m, 가로 4m, 높이 2.6m의 단열재로 제작된 가건물을 설치하여 방류수의 수질을 측정하고, 측정된 자료는 자료저장장치인 Data Logger를 통하여 무선통신(CDMA)을 이용하여 환경공단의 중앙제어실로 송신하도록 설치하였다. 이 후 환경부의 표준통신규격안이 결정됨에 따라 2007년 6월 및 7월말 2번에 걸쳐서 화학적산소요구량 측정기를 생물학적산소요구량 측정기로 교체하였으며, 시료 이송관로의 오염에 따른 자료의 급변이 예상되어 이송관로의 교체 및 CDMA 방식을 이용하던 자료 전송 방식은 인터넷망을 통해서 자료를 전송할 수 있도록 시스템을 재구성하였다. 이렇게 재구성된 시스템에 대한 구성 및 배치도는 Fig. 1과 같다.

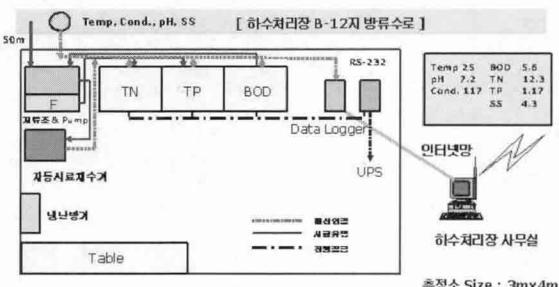


Fig. 1. Configuration of Effluent Tele Monitoring System

설치된 측정장비는 수질 원격감시체계 시범운영에 부합되도록 측정값에 대한 신뢰성, 내구성 등에 대한 안정성 및 원활한 유지관리가 되어야 한다. 특히, 현행 환경기술 개발 및 지원에 관한 법률 제 14조의 규정에 의거하여 형식승인을 취득한 장비로 선정하였으며, 각 장비들에 대한 기본 사항을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Specification of Continuous Water Monitoring Equipments.

측정항목	구분	사양	형식승인번호	비고
pH	측정방식 측정범위 정 확 도 출력신호	유리전극방식 0 ~ 14units ± 0.2unit RS-232C	WTMS-pH-2007-2호	
부유물질 (SS)	측정방식 측정범위 정 확 도 출력신호	90°광산란광 방식 0 ~ 20mg/L 0.01mg/L RS-232C	WTMS-SS-2007-1호	자동세정 장치장착
생물학적 산소요구량 (BOD)	측정방식 측정범위 정 확 도 응답시간 출력신호	미생물연료전지방식 0 ~ 5mg/L ± 5% 이하 30분(조절가능) RS-232C	WTMS-BOD-2001-2호	
총질소 (TN)	측정방식 측정범위 정 확 도 응답시간 출력신호	UV산화 흡광광도법 0 ~ 50mg/L ± 3% 이내 45분 RS-232C	WTMS-TN-2003-7호	
총인 (TP)	측정방식 측정범위 정 확 도 응답시간 출력신호	UV산화 아스코르бин산법 0 ~ 5mg/L ± 3% 이내 45분 RS-232C	WTMS-TP-2002-5호	

## 2.2 시스템 운영 및 유지관리

수질자동측정기기는 기기의 선정과 더불어 유지관리가 매우 중요하다. 또한 기기의 특성상(전기, 전자, 화학, 화공, 환경 등 다분야의 기술이 필요함) 사업장에서 자체 관리를 하기 위해서는 동 분야에 대한 전문기술 인력이 필요로 하게 된다.

그러나, 현재까지는 일부의 사업장 및 처리장에는 TMS와 유사한 시스템이 설치되어 운영중에 있으나 유지관리가 제대로 수행되지 않아서 상당수의 시스템이 제대로 기능을 발휘하지 못하고 있는 실정이다.

따라서, 이번 시범운영에서는 1인의 전문인력을 현지에 상주시켜 1주일에 최소 1회 장비의 점검 및 시약의 조제 및 교체, 측정소 내부의 청결상태 유지, Data Logger의 상태 파악 등 방류수 수질원격감시시스템의 전반적인 운영을 담당하게 하였다.

## 3. 이론적 배경

### 3.1 상대정확도 시험의 목적 및 수행시기

상대정확도 시험이란 수질자동측정기기에서 측정·기록되는 측정자료와 수질오염공정시험방법의 상대정확도 시험방법에 따라 측정한 자료간의 오차율 등을 비

교하여 측정기기의 정확성을 확인하는 작업으로 수질자동측정기를 교체하거나 형식승인범위의 변경이 필요하거나, 수질자동측정기를 개선-주요부품의 교체-하거나 측정위치를 변경할 경우에 수행하도록 되어 있다.

### 3.2 상대정확도 시험의 기준 및 산출방법

상대정확도의 시험기준은 환경부의 '환경측정기기의 형식승인·정도검사에 관한 고시'의 상대정확도 시험의 기준을 따른다.

#### 3.2.1 시험방법

##### 가) 시험시료

사업장 수질자동측정기기에 측정시료가 도입되는 시점과 동일한 시점에 상대정확도 시험용 시료를 채취하여 수질오염공정시험방법의 주시험법 또는 기준측정기에 따라 분석을 실시하여야 한다.

##### 나) 상대정확도 산출방법 및 기준

5회 이상 채취한 시험 시료를 수질오염공정시험방법 또는 기준측정기로 분석한 결과로써 상대정확도를 산출한 후 기준의 적합여부를 판정하여야 한다. Table 2에 시험방법 및 기준에 대한 내용을 나타내었다.

Table 2. Water Quality Standard Examination and Relative Accuracy Standard

측정항목	시험방법 (주시험법)	상대정확도 기준
pH	수질오염공정시험방법 제4장 제4항	- 기기분석법 방법의 20% 이하
BOD	수질오염공정시험방법 제4장 제5항	- 주시험법 및 기기 분석법 방법의 20% 이하
COD	수질오염공정시험방법 제4장 제6항 <1.1산성 100°C과당간산칼륨에 의한 화학적 산소요구량>	단, 측정값이 해당 배출기준의 50% 이하인 경우에는 배출 기준에 의한 방법의 15% 이하
SS	수질오염공정시험방법 제4장 제8항 <1.유리섬유 거름종이법>	
T-N	수질오염공정시험방법 제4장 제14항<1.흡광광도법>	
T-P	수질오염공정시험방법 제4장 제17항<1.흡광광도법(아스코르빈산 환원법)>	

#### 3.2.2 상대정확도 산출방법

### 가) 주시험법에 의한 방법

수질오염공정시험방법 제4장에 의한 각 항목의 주시험법(이하 ‘주시험법’이라 한다)과 수질자동측정기로 동시에 측정값을 구하되, 수질자동측정기로 시료가 도입되는 시점에 맞추어 분석용 시료를 채취하여 분석한다. 같은 방법으로 5회 이상의 측정값을 구하고 다음 식에 따라 상대정확도를 계산한다.

$$\text{상대정확도}(\%) = \frac{|\bar{d}| + C.I_{95}}{\text{주시험법 측정값 평균}} \times 100$$

여기서,  $|\bar{d}|$ : 측정편차(연속자동측정기 측정값 – 주시험법 측정값)의 평균

$C.I_{95}$  : 95%의 신뢰구간

$$C.I_{95} = \frac{t_{.975}}{n\sqrt{n-1}} \sqrt{n(\sum d^2) - (\sum di)^2} = \dots \quad (1)$$

여기서,  $di$ : 각 측정값의 오차(연속자동측정값 – 보정값)

$n$ : 측정회수

$t_{.975}$ : 측정값이 참값의 95% 이내에 존재할 확률에 대한  $t$ 값

Table 3.  $t_{.975}$

n	$t_{.975}$	n	$t_{.975}$
4	3.182	8	2.365
5	2.776	9	2.306
6	2.571	10	2.262
7	2.447	11	2.228

### 나) 기기분석법에 의한 방법

상대정확도를 측정하기 위하여 기준측정기를 사용할 경우에는 형식승인 및 정도검사를 득한 측정기로 실시하여야 한다. 검사대상 수질자동측정기와 기준측정기로 동시에 동일 시료로 측정·분석하되, 같은 방법으로 5회 이상의 측정값을 구하고 다음 식에 따라 상대정확도를 계산한다.

$$\text{상대정확도}(\%) = \frac{|\bar{d}| + C.I_{95}}{\text{기기분석법으로 구한 측정값 평균}} \times 100$$

여기서,  $|\bar{d}|$ : 측정편차(연속자동측정기 측정값 – 기기분석법 측정값)의 평균

$C.I_{95}$  : (1)식에 준함.

### 다) 배출기준에 의한 방법

위 식으로 상대정확도 성능기준을 산정할 때 주시험법 및 기준측정기에 의한 측정값이 배출허용기준 및 방류수 수질기준(이하 ‘배출기준’이라 한다)의 50% 미만일 경우에 적용하는 방법으로 배출수 중의 오염물질농도가 아주 낮을 경우, 작은 측정편차에도 상대정확도의 차이가 심하게 나타나 과대평가될 가능성이 있으므로 이러한 경우에는 ‘배출기준에 의한 방법’으로 상대정확도를 산출하는 것이 합리적이라 할 수 있다.

시료 측정값을 얻는 방법은 ‘가’ 내지 ‘나’ 항의 주시험법 또는 기기분석법에 의한 방법과 동일하며, 상대정확도는 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{상대정확도}(\%) = \frac{|\bar{d}| + C.I_{95}}{\text{배출기준}} \times 100$$

여기서,  $|\bar{d}|$ : 측정편차(연속자동측정기 측정값 – 주시험법 또는 기기분석법 측정값)의 평균

$C.I_{95}$  : (1)식에 준함.

## 4. 상대정확도 실험결과 및 분석

### 4.1 실시간 측정자료 비교

방류수 수질 원격감시체계 시범운영을 실행하면서 설치된 측정장비의 정확성을 확인하기 위하여 2007년 5월 1일부터 2007년 9월 11일까지 총 15회에 걸쳐서 수질오염공정시험법으로 측정항목과의 자료를 비교분석을 실시하였다. 5개의 측정항목 중 TMS 측정소로 유입되는 시료는 중력식 섬유여과기를 통과한 시료가 측정장비를 통해서 분석이 이루어지기 때문에 pH와 부유물질을 측정항목에서 제외시켰으며, 총질소와 총인은 알칼리성 과항산 칼륨법을 사용하여 분석을 실시하였다. 총질소와 총인에 대해서 실험기간 동안 자료전송장비(Data Logger)에 저장된 자료와 수분석과의 비교 결과를 Fig.

2에 나타내었다.

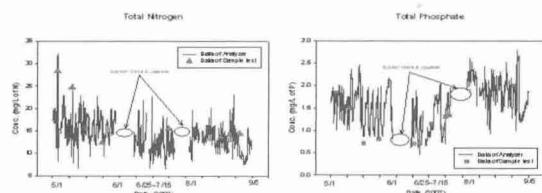


Fig. 2. Comparison Data of TN and TP between at TMS plants.

Fig 2에 나타낸 것과 같이 총질소의 경우 실험기간 동안 평균 15.00~20.00mg/l 정도의 값을 나타내었으며, 총인은 약 1.00~2.00mg/l의 값으로 측정이 되었다. 측정 중간의 자료가 유실이 된 원인은 앞서 설명한 것과 같이 시료 이송관로의 보수 및 시스템의 점검으로 인하여 시스템의 운전이 불가능한 상황으로 인하여 발생된 것이다.

실험기간 중 5월에 측정한 4회의 실험은 상대정확도의 실험을 하지 않고, 단순 수분석을 실시하였으며 6월의 실험부터는 상대정확도 실험의 절차에 따라서 실험을 실시하였으며, 각 총질소와 총인의 실험결과를 Table 4에 요약하였다.

Table 4. Sample Test data and Continuous Water Monitoring Equipments

구 분 일자	총질소		총인	
	수분석	측정장비	수분석	측정장비
5월 3일	28,254	31,730	1,847	1,770
5월 10일	24,760	22,700	1,488	1,550
5월 17일	15,475	14,510	0,726	0,950
5월 25일	12,411	14,380	0,811	0,940
6월 25일			0,708	0,652
6월 28일			0,719	0,667
7월 5일	12,516	13,256	1,157	1,075
7월 12일	15,565	13,737	1,311	1,417
7월 19일	—	—	1,339	1,458
8월 2일	—	—	—	—
8월 17일	16,421	13,737	—	—
8월 25일	14,790	14,288	2,088	2,110
8월 30일	14,494	10,495	—	—
9월 11일	16,300	13,165	1,809	2,490

실험기간 중 6월 25일, 28일 및 8월 30일과 같이 현장여건 및 측정장비의 조건 변화 등이 발생하였을 경우에는 총질소, 총인 중 한 개의 항목만 실험을 실시하였다.

이러한 수분석 자료와 측정장비 자료와의 상관관계를 Fig. 3에 나타내었다.

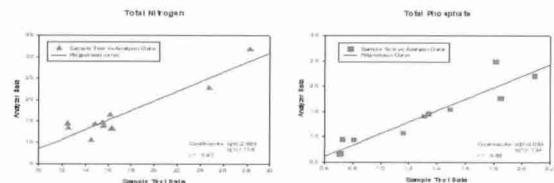


Fig. 3. Regression Curve of TN and TP

위의 결과에 나타난 것과 같이 수분석 자료와 측정장비 자료와의 비교 결과 총인의 경우 상관계수( $r^2$ )가 0.87로 나왔으며 총인의 경우 상관계수( $r^2$ )가 0.88로 매우 양호하게 나타나는 것을 알 수 있다.

#### 4.2 상대정확도 실험

시범운영에 사용되어 지고 있는 측정장비의 상대정확도를 파악하기 위하여 상기에 논의 했던 주실험법으로 분석을 하였다. 분석은 2007년 6월 25일부터 2007년 9월 11일까지 주 1회씩 한 시료당 5번의 실험을 실시하였다. 분석항목은 총질소(TN), 총인(TP)이고 실험법은 알칼리성 과황산칼륨 총질소총인 동시분석법으로 분석하였다. 그리고 상대정확도시험 업무처리 절차에 나와 있는 상대정확도 산출방법에 따라 상대정확도를 구하였다.

먼저 매주 주시험법으로 분석하고 측정장비로 측정한 총질소와 총인의 자료를 Table 5와 Table 6에 나타내었다.

Table 5. Concentration of TN from Sample test and TMS Equipment

시험방법	7월 5일	7월 12일	8월 17일	8월 24일	8월 30일	9월 11일
	12,275	15,792	14,602	13,728	14,537	16,680
주시험법	12,238	15,206	14,971	14,625	14,700	16,381
	12,714	15,645	13,642	14,694	13,778	15,296
	12,714	15,536	12,648	16,142	14,456	16,436
	12,641	15,645	12,824	14,763	14,998	16,707
Mean	12,516	15,565	13,737	14,790	14,494	16,300

TMS	12.905 13.537 14.222 13.193 12.424 Mean	14.602 14.971 13.642 12.648 12.824 13.256	16.704 16.927 16.162 15.892 16.421 13.737	13.789 13.535 14.627 15.201 10.064 14.288	10.760 10.566 10.588 12.992 13.655 10.495	12.917 13.028 13.233 12.992 13.655 13.165
-----	--	--	--	--	--	--

Table 6. Concentration of TP from Sample test and TMS Equipment

시험방법	6월 25일	6월 28일	7월 5일	7월 12일	7월 19일	8월 24일	9월 11일
주시험법	0.719	0.701	1.160	1.310	1.350	2.039	1.802
	0.707	0.735	1.144	1.310	1.340	1.991	1.819
	0.694	0.721	1.162	1.298	1.317	1.999	1.810
	0.711	0.717	1.166	1.300	1.336	1.975	1.802
	0.709	0.725	1.154	1.339	1.352	2.039	1.810
	Mean	0.708	0.719	1.157	1.311	1.339	1.809
TMS	0.630	0.629	1.108	1.323	1.824	2.340	2.564
	0.634	0.683	1.056	1.438	1.524	2.173	2.505
	0.642	0.658	1.094	1.463	1.436	2.121	2.391
	0.693	0.679	1.045	1.428	1.319	2.501	
	0.659	0.688	1.074	1.433	1.189	2.489	
	Mean	0.652	0.667	1.075	1.417	1.458	2.211

상대정확도 산출방법은 주시험법에 의한 방법, 기기분석법에 의한 방법, 배출기준에 의한 방법으로 되어있다. 이중 주시험법에 의한 방법과 배출기준에 의한 방법을 사용하였다. 총질소와 총인의 상대정확도 기준은 주시험법의 경우 20% 이하이다. 그러나, 측정값이 해당 배출기준의 50% 이하인 경우 배출기준에 의한 방법의 15% 이하로 적용한다. 산출방법에 따라 구한 상대정확도를 Table 7과 8에 나타내었다. 주시험법에 의한 방법으로 상대정확도를 구하였고 총질소와 총인의 측정값이 배출기준(TN : 60mg/l, TP : 8mg/l - 2007년 12월 31일까지)의 50% 이하로 측정되어서 배출기준에 의한 방법을 적용해 보았다.

Table 7. Relative Accuracy of Total Nitrogen(%)

Date	주시험법에 의한 방법	배출기준에 의한 방법 60mg/L(2007.12.31 기준)
7월 5일	12.74	2.66
7월 12일	20.73	5.38
8월 17일	7.82	2.12
8월 24일	10.66	2.63
8월 30일	31.45	7.60
9월 11일	24.19	6.57
Mean	17.93	4.49

Table 8. Relative Accuracy of Total Phosphate

Date	주시험법에 의한 방법	배출기준에 의한 방법 8mg/L(2007.12.31 기준)
6월 25일	12.63	1.12
6월 28일	9.87	0.89
7월 5일	9.86	1.43
7월 12일	13.53	2.22
7월 19일	31.09	5.20
8월 24일	11.91	2.99
9월 11일	42.14	9.53
Mean	18.72	3.34

먼저 주시험법에 의한 방법으로 구한 상대정확도는 TN의 경우 7.82~31.45%의 범위로 평균 17.93%로 20% 이하를 만족하였고, TP는 9.86~42.14%의 범위로 평균 18.72%로 20% 이하를 만족하였다.

배출기준에 의한 방법은 2007년 12월 31일까지의 기준인 TN 60mg/l 와 TP 6mg/l 의 값에서는 TN의 경우 평균 4.49%, TP는 평균 3.34%로 TN, TP 둘다 모든 측정값에서 상대정확도가 15% 이하를 만족하였다.

측정값이 배출기준의 50% 이하인 경우 적용이 가능 한데 현재 측정값의 경우 2007년 12월 31일까지의 TN, TP 배출기준인 60mg/l 과 8mg/l 에는 적용할 수 있지만 2008년 1월 1일부터의 배출기준인 20mg/l 와 2mg/l 에는 측정값이 배출기준의 50%보다 크기 때문에 적용할 수가 없었다.

## 5. 결 론

1. 2007년 5월 1일부터 9월 11일까지 자료전송장치에 저장된 총질소 자동측정기와 총인 자동측정기의 자료를 분석해 본 결과 총질소는 평균 15.00~20.00mg/l 의 분포를 나타내었으며, 총인은 약 1.00~2.00mg/l 의 값이 측정되는 것으로 나타났다.

2. 총 14회의 수분석을 실시하여 측정장비와의 상관관계를 구해본 결과 상관계수(r2)가 총질소는 0.87, 총인은 0.88로 매우 양호하게 나타나는 것을 알 수 있었다.

3. 총질소의 경우 6회, 총인의 경우 7회의 상대정확도 실험을 실시하여 주시험법에 의한 방법으로 상대정확도를 구하였을 경우 총질소의 경우 평균 17.93%로 20% 이하를 만족하였으며, 총인도 평균 18.72%로 20%이하를 만족하였다. ③