

수질연속자동측정기의 상대정확도 적합성 및 유효성 연구

김승열¹ · 추용엽¹ · 김상윤¹ · 최종우^{2,†}

¹한국산업기술시험원, ²국립환경과학원

Suitability and Effectiveness of Relative Accuracy for Continuous Water Quality Measuring System

Sung-lyul Kim¹, Young-yeop Choo¹, Sang-yun Kim¹, and Jong-woo Choi^{2,†}

¹Korea Testing Laboratory, Seoul 152-718, Korea

²National Institute of Environmental Research, Environmental Research Complex, Incheon 404-170, Korea

Received June 11, 2013/Revised June 25, 2013/Accepted June 30, 2013

As a step to improve relative accuracy test for continuous water monitoring equipment (CWMS) and to respond to consolidated effluent limitation guideline for the effluents discharged to surface water and municipal sewage treatment plant, this study proposes scientifically proven and reasonable methods for relative accuracy test. The current relative accuracy test of the performance standards for CWMS does not accurately reflect accuracy of the equipment especially tested by water samples containing low contents of target analytes. This study focuses on accuracy test and proposes new accuracy test methods considering minimum detectable level (MDL) and effluent characteristics through the comparison of standards of MCERTs, JIS and ISO. MCERTs suggested 10% of standard reference methods as performance standard when the measured reading value is above 0.5 mg/L. Otherwise it applies ± 0.05 mg/L. Therefore, this study sets up suitable percent (%) area of standard reference methods over item specific standard and decides special value considering percent of main test method (corresponding suitable area) error as suitable standard of error. This study presents improvement suggestion 20% of current standard, 10% of UK and Japan and 15% of standard considering domestic conditions as percent (%) of main test method and suggests suitability and effectiveness of the results of the performance standards.

Key words: Continuous water monitoring equipment, Relative accuracy, Precision, Accuracy

1. 서 론

현재 하수, 폐수 처리시설 및 폐수 배출사업장의 수질 오염물질 배출상황을 실시간으로 감시함으로써 수질 오염사고를 예방하고 사업장으로 하여금 계절별, 시간대별 여러 상황에 따른 수질오염물질 배출상황을 분석, 관리하기 위하여, 수질원격감시체계(TMS)가 설치·운영되고 있다.¹⁻³⁾ 수질TMS는 각 사업장이나 처리시설의 방류구에 수질자동측정기를 설치하는데 측정항목은 BOD나 COD, TN, TP, pH, SS등이다. 수질 TMS는 2009년 3월말 기준으로 공공하수 처리시설 217개, 폐수종말처리

시설 55개, 배출사업장 127개로 총 399곳에 설치되었으며 총 5개의 관제센터를 통해 운영되고 있다.¹⁴⁻¹⁶⁾

수질오염의 증가에 따른 수질관리의 중요성 때문에 지난 2012년 1월 1일부터 하·폐수 처리장 및 일반 사업장 배출수에 대하여 기준이 강화되었다.

그렇지만 현재 설치·운영되고 있는 TMS의 정도검사⁴⁾ 강화된 환경측정기의 배출기준에 대하여, 배출수의 농도에 따라 달리 적용되는 주시험법과 수분석 값의 계산 방법의 차이 때문에 배출허용기준의 불연속성이 나타나기 때문에 합격기준에 대한 불합리성이 대두되고 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: +82-32-560-8383, E-mail: cjw111@korea.kr

이러한 문제의 해결을 위해 외국의 시험방법과 시험 규격에 맞추어 조사하고 이를 국내 현실적 여건과 고려하여 적용하여, 현행 환경측정기기의 형식승인·정도검사 등에 관한 고시에서 상대정확도의 불합리성을 연구하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 자료 수집 및 분야

본 연구는 국내의 인증제도의 비교를 통한 현 수질자동측정기의 성능시험방법의 개선을 연구하고자 한다. 이를 위해 영국의 MCERTs⁶⁾, 미국의 ETV Program^{7,8)}, 일본의 일본공업규격(JIS)^{9,10)}등을 조사하여, 국가별로 상이한 환경측정기기의 측정항목을 국내 제도를 중심으로 아래 Table 1과 같이 정리하였다.

2.2. 상대정확도 산정방법

상대정확도는 정도검사시 수질연속자동측정기기의 측정값을 주시험방법에 따라 분석했을 때 측정기기가 주시험분석값에 해당하는 값을 측정할 수 있는지 확인하는 시험이다.

현재 환경측정기기의 형식승인·정도검사 등에 관한 고시에서는 연속측정기기가 계속해서 변하는 수질의 측정값을 평균한 값과 채수한 시료를 수분석¹¹⁾ 분석한 값을 비교하여, 서로의 결과 값에 대하여 차이를 보이면, 부적합으로 판정되는 결과가 발생한다. 이러한 결과는

Table 1. Performance tests for continuous monitoring equipments in domestic and foreign countries

Test	Korea	U.S.A (ETV)	Japan (JIS)	U.K. (MCERTs)
DO	0	0	0	0
COD	0	-	0	0
BOD	0	-	-	-
TN	0	0	0	0
TP	0	0	0	0
TOC	0	0	0	0
pH	0	0	0	0
SS	0	-	-	-

연속자동측정기는 계속해서 변하는 수질의 측정값을 평균하여 제시하기 때문에 측정 중간에 방류수의 수질이 급변하는 경우, 일정시점에서 채수하여 주시험방법으로 분석한 분석값과의 차이를 보이게 된다. 현행 고시의 상대정확도 시험의 기준은 주시험에 의한 방법과 배출기준에 의한 방법으로 구분된다. 시료의 수분석 결과가 배출허용기준의 50%를 넘을 경우 주시험방법을 적용하며 그렇지 않을 경우 배출허용기준이 적용된다(Fig. 1).³⁾ 주시험법과 수분석값의 계산 방법은 다음과 같다.

① 주시험법에 의한 방법

$$\text{상대정확도}(\%) = \left(\frac{C_i - \bar{C}_r}{\bar{C}_r} \right) \text{의 최대 또는 최소값} \times 100$$

C_i : i 번째 측정값, \bar{C}_r : 주시험방법(또는 기준측정기)의 평균값

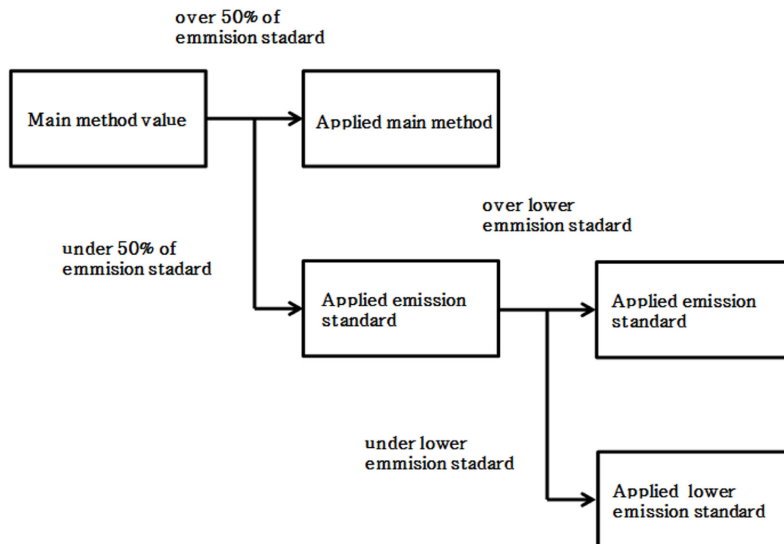


Fig. 1. Standard application according to discharge concentration.

② 배출기준에 의한 방법(수소이온농도는 해당 없음)

$$\text{상대정확도}(\%) = \left(\frac{C_i - \bar{C}_r}{\text{배출기준}} \right) \text{의 최대 또는 최소값} \times 100$$

C_i : i 번째 측정값, \bar{C}_r : 주시험방법(또는 기준측정기)의 평균값

3. 시험결과

3.1. 화학적산소요구량과 총인의 상대정확도 기준의 불합리성

현행 상대정확도 기준에 따른 화학적산소요구량 연속 측정기의 적합영역이다(Fig. 2). (지역과 지역의 공공하수처리시설 배출기준인 40 mg/L 적용) 수분석 측정값이 배출허용기준의 50% 이상인 20 mg/L 이상인 영역에서는 수분석 값의 ±20%가 적용된다.

따라서 Fig. 2에서처럼 수분석 값의 농도가 높아질수록 적합 영역의 폭이 넓어지는 것을 확인할 수 있다. 또한 50% 미만인 20 mg/L 이하인 영역에서는 배출허용기준(40 mg/L)의 ±15%가 적용되어 적합영역의 폭은 일정하게 된다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 주시험기준(±20%)구간과 배출허용기준(±15%)의 구분선에서 서로간의 적합영역의 불연속 구간이 발생하게 된다. 이는 주시험기준과 배출기준의 구분이 되는 수분석 20 mg/L 부분을 확대한 Fig. 3에서 확인이 가능하다. 따라서 배출허용기준의 50% 이하 영역에서의 적합영역과 배출허용기준 50% 이상 영역의 적합 영역의 불연속구간이 존재함에 따라 연속측정장비의 상대정확도의 적합 및 부적합 판정이 수분석 값에 의존하는 결과를 낳게 된다. 이는 실제 정확도와

정밀도가 같은 장비라 하더라도 수분석 값이 사업장 배출허용기준의 50% 이하일 경우 유리한 조건이 되며 불합리함을 알 수 있다.

이러한 문제점에 대한 해결책을 영국 MCERTs의 직선성(Linearity)와 반복성(Repeatability)⁴⁾ 시험 기준에서 찾을 수 있다. 예를 들어 TP의 경우 연속측정기의 측정값이 0.5 mg/L 이상일 경우 수분석값과 연속측정기의 측정값의 차이가 연속측정기의 측정값에 대하여 10% 이하일 때 적합판정을 내리며, 연속측정기의 측정값이 0.5 mg/L 이하인 경우에는 수분석값과 연속측정기의 측정값 차이가 0.05 mg/L 이하이면 적합이 된다(Fig. 4). 따라서 연속측정기 측정값이 0.5 mg/L인 지점에서 측정값의 10%가 되는 적합영역과 0.05%의 기준이 적용되는 지점의 적합영역은 정확히 일치하게 된다.

또한 배출기준이 시험의 결과 산정에 반영되지 않으므로 모든 장비에 대하여 같은 기준의 적용이 가능하다.

TP의 경우 상대정확도 기준에서는 최소배출기준한계가 적용되고 있다. 배출허용기준의 50%를 초과할 경우 주시험방법 측정값에 대한 오차의 퍼센트(%)를 계산하고(상대정확도 기준 20% 미만), 만약 주시험방법에 의한 측정값이 배출허용기준 50% 이하인 경우는 배출허용기준에 대한 오차 퍼센트(%) (15% 미만)로 상대정확도 결과를 산출한다. 2012년 이후 TP의 배출허용기준 최댓값은 2 mg/L이므로 현행 TP의 상대정확도 검사는 정확도 기준 20% 미만의 기준이 적용되고 있다. 이러한 경우의 적합영역은 아래 Fig. 4와 같다.

2012년부터 강화된 TP기준이 적용될 경우 배출허용기준의 50% 이하인 구간에서 최소배출기준한계인 2 mg/L가 적용되어 TP의 적합영역이 비 이상적으로 넓어진다. 실제 하수처리장은 배출허용기준의 50% 미만으로 운영하고 있는 곳이 대부분으로 이러한 경우 TP의 상대

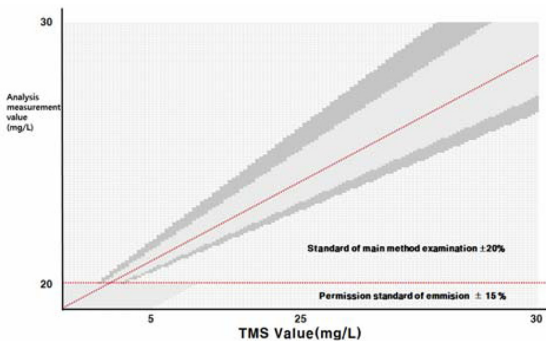


Fig. 2. Suitable Area of Relative Accuracy in COD Continuous Measurement Instrument (0~140 mg/L).

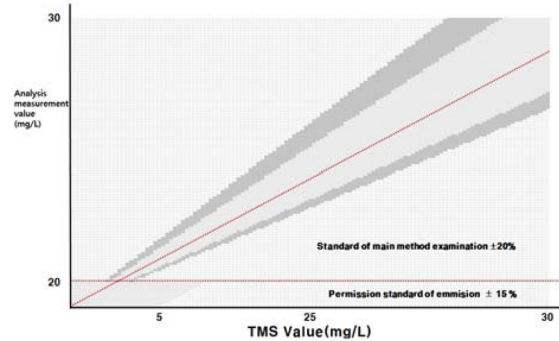


Fig. 3. Suitable Area of Relative Accuracy in COD Continuous Measurement Instrument (0~30 mg/L).

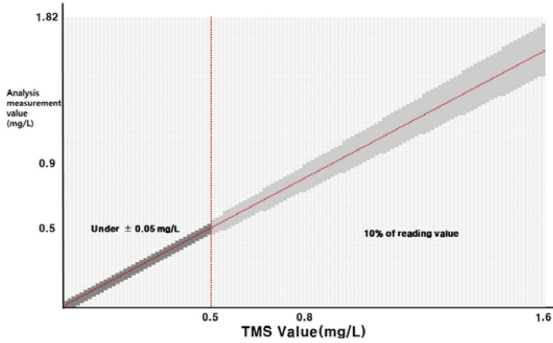


Fig. 4. Suitable Area of Relative Accuracy in TP Continuous Measurement Instrument in MCERTs.

정확도는 거의 모든 경우에서 적합 판정을 받게 된다.

3.2. 상대정확도 기준의 과학적 근거 마련

앞에 제시된 현행 상대정확도의 문제점에 대한 해결 방안으로 영국의 MCERTs의 시험기준을 조사하였다. 현행 정도검사의 상대정확도 시험을 MCERTs와 같이 연속측정기의 항목별 최소검출한계와 배출특성을 고려한 항목별 기준을 정하여 그 이상이 되는 구간은 현행과 같이 수분석 값의 퍼센트(%) 적합영역을 설정하는 동시에 그 이하 구간은 특정 값(적합 영역 폭에 해당하는)을 오

차의 적합기준으로 설정하면 적합영역에 대한 과학적 근거를 마련할 수 있다.

3.3. 기존 상대정확도 결과에 대한 제시된 정도검사 기준 적용

본 연구에서는 수분석 값에 대한 퍼센트(%) 적합영역과 그 이하 구간의 특정값을 10%, 15%, 20%로 실험하여 부적합률을 확인하였다.

2012년 1월부터 09월까지 수행된 정도검사의 상대정확도 항목 중 COD, TN, TP, SS, pH를 동시 검사한 총 25개 표본을 자료로 활용한 결과 표본 시료 중 TN 연속측정기 2건과 TP 연속측정기 1건이 부적합이었으며 TP 연속측정기는 총 25건 중 14건의 경우가 0.5 mg/L 이하였다.

이를 새로 시험한 기준에 대한 항목별 결과 값은 아래 Fig. 5와 같다

3.4. 상대정확도 시험 평가 결과

수질 연속자동측정기기 상대 정확도 항목의 현장 적용성 평가는 총 75개 사업장에 대하여 8월부터 10월까지 정도검사와 병행하면서 수행하였다.

총 75개 사업장 중 하수처리장은 61개소, 폐수처리장

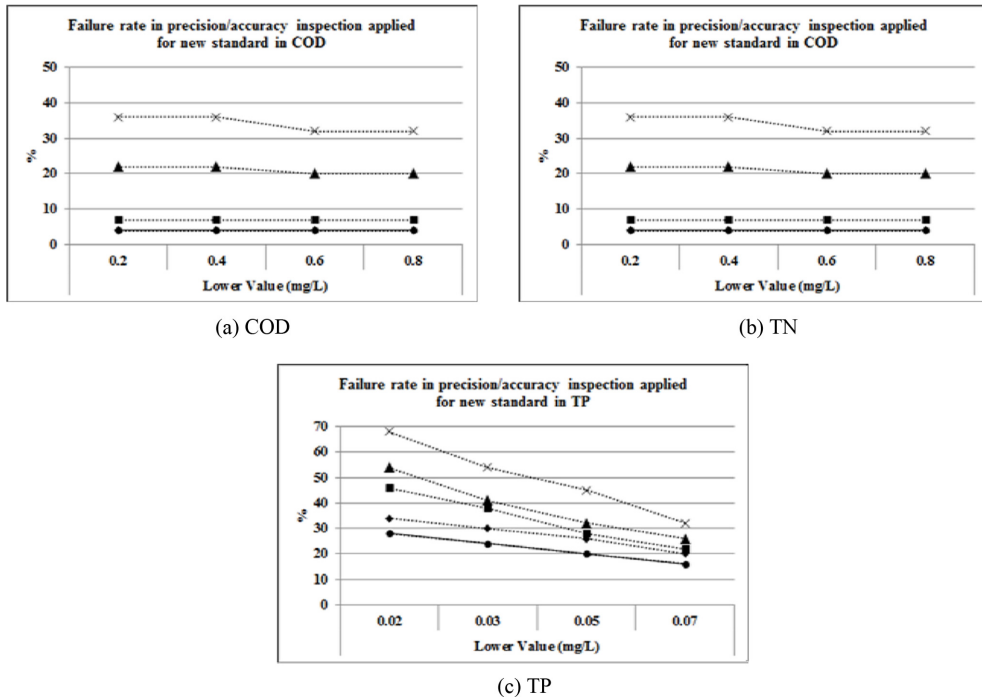


Fig. 5. Failure rate in precision/accuracy inspection applied for new standard.

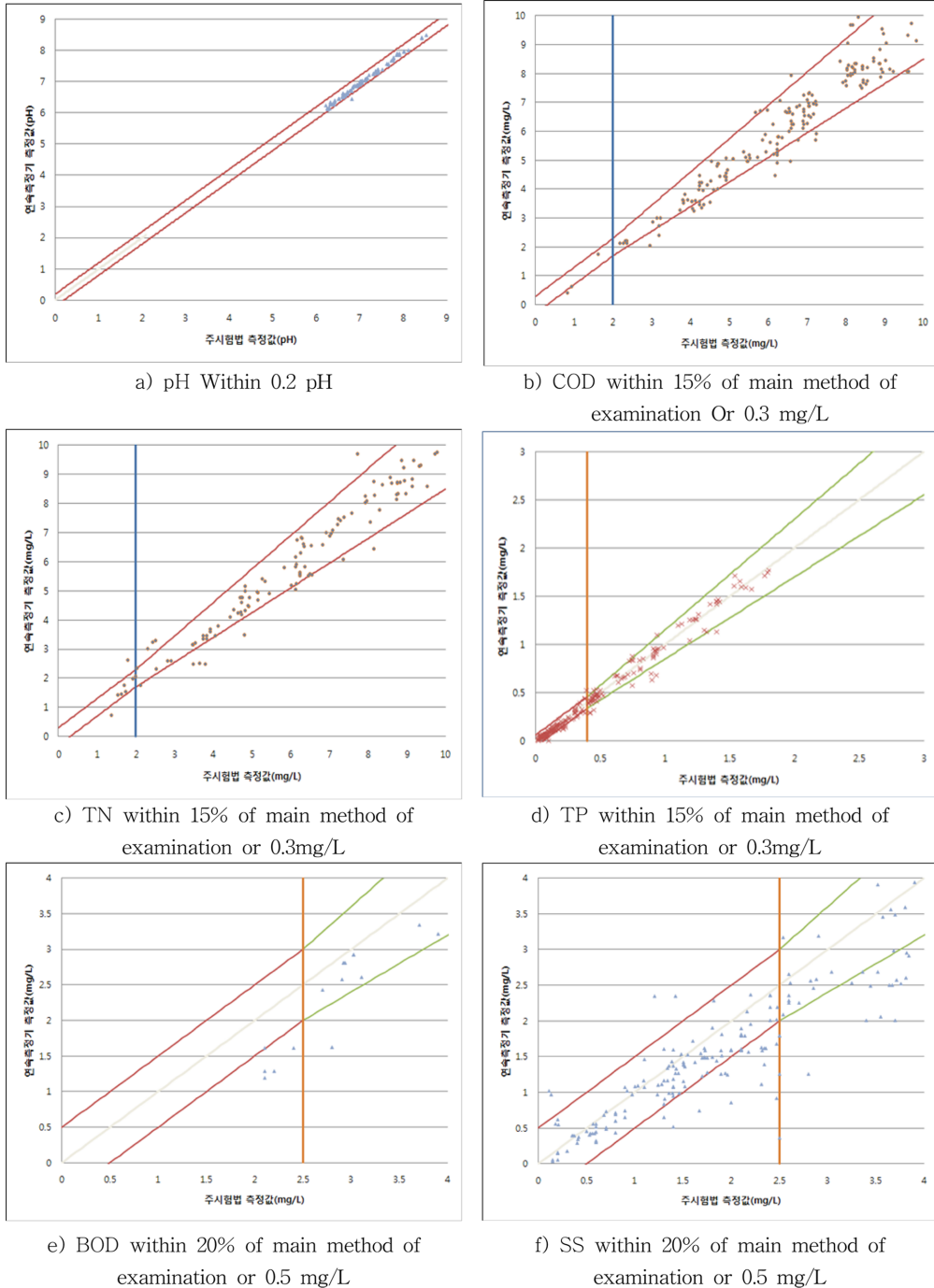


Fig. 6. Failure of Suitable area with improved precision/accuracy inspection.

12개소, 일반사업장 2개소를 대상으로 실시하였다. 그 중 현재 고시에 의한 방법으로는 TN 3건, TP 1건에 대한 부적합 결과를 나타내었다.

개선안에 대한 상대정확도 평가는 현행의 주시험방법

의 평균이 아닌 채수시점과 연속자동측정값에 대한 각각의 시료 평가로 수행하였다.

위의 개선안에 의한 상대정확도 시험결과를 Table 2로 나타내었다.

Table 2. Relative Accuracy Test Result in pH with Improvement Method

	Precision/accuracy inspection by improvement	Ratio of pass
pH	Within 0.2 pH	99.0%
COD	within 15% of main method of examination (Or 0.3 mg/L)	86.7%
TP	within 15% of main method of examination (Or 0.06 mg/L)	90.7%
TN	within 15% of main method of examination (Or 0.3 mg/L)	90.7%
BOD	within 20% of main method of examination (Or 0.5 mg/L)	84.8%
SS	within 20% of main method of examination (Or 0.5 mg/L)	78.2%

4. 결 론

본 연구에서는 강화된 수질연속자동측정기의 적합성 및 유효성 연구를 위하여 항목별시험방법과 대응하는 국내외의 제도를 조사하여, 상대정확도에 대한 기준을 연구하였다.

현재 정도검사시 상대정확도에 대한 기준은 배출허용기준에 따라 불연속성을 나타낸다.

이 때문에 발생하는 적합 영역의 불연속구간 때문에 상대정확도의 적합 및 부적합 판정이 수분석 값에 의존하는 결과를 낳게 되며, 실제 정확도¹²⁾와 정밀도¹³⁾가 같은 장비라 하더라도 수분석 값이 사업장 배출허용기준의 50% 이하일 경우에는 유리한 조건이 된다.

이를 개선하고자 영국의 MCERTs의 기준과 비교하여 이를 75개 사업장에 대한 COD, BOD, TN, TP, SS, pH의 항목에 대해 적용·시험하여 본 결과 개선안에 대한 수질연속자동측정기기의 적합결과는, SS측정기기를 제외한 모든 항목이 80% 이상의 적합률을 나타내었다.

수질 기준 강화에 따른 가장 우려를 하였던 총 인의 경우 합격률이 90.7%까지 나타내었다. 그리고 저 농도인 0.4 mg/L 이하에서도 90.4%까지 합격률을 도출하였으므로 본 연구의 연구결과가 적절한 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. 환경부 · 환경관리공단, “수질TMS 설치·운영 업무편람”, 2009. 6.
2. 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률.
3. WWW.WATERTMS.OR.KR
4. 환경분야 시험 · 검사 등에 관한 법률 [제11266호, 2012. 2.1.], 환경분야 시험 · 검사 등에 관한 법률 시행령 [대통령령 제23999호, 2012.7.31.], 환경분야 시험 · 검사 등에 관한 법률 시행규칙 [환경부령 제474호, 2012. 8.3.]
5. 국립환경과학원, “환경측정기기의 형식승인·정도검사 등에 관한 고시”, 2012.08.28.
6. Environment Agency, “Performance Standards and Test Procedures for Continuous Water Monitoring Equipment – part 2 Performance standards and test procedures for on-line monitors ver 3.1” 2010.8.
7. ETV Program Advanced Monitoring Systems Center, “Test/QA plan for Verification of Nutrient Analyzers at a Wastewater Treatment Plant”, 2005.4
8. ETV Program Advanced Monitoring Systems Center, “Test/QA plan for Long-Term Deployment of Multi-parameter water quality probes/sondes”, 2002.5
9. JIS, “JIS K 0808 Automatic total nitrogen analyzer”, 2008.7.20
10. JIS, “JIS K 0809 Automatic total phosphorus analyzer”, 2008.7.20
11. 환경부, “수질오염공정시험기준”, 2011.06. 16
12. 기술표준원, “KS A ISO 5725-1, 측정방법 및 측정결과에의 정확도(진도 및 정밀도) 제1부: 일반적인 원리 및 정의”, 2002.12.30
13. 기술표준원, “KS A ISO 5725-2, 측정방법 및 측정결과에의 정확도(진도 및 정밀도) 제2부: 표준 측정방법의 반복 정밀도 및 재현 정밀도를 구하기 위한 기본적 방법”, 2002.12.30
14. 환경관리공단, 2005, 폐수배출업소 오염물질 자동감시시스템 구축방안 수립을 위한 연구
15. 이충열 외 6인, 2007, 수질자동측정시스템에서 온라인 TOC 자동측정장치의 불확도 산출, Korean J. Limnol. 40(2), pp. 193~200
16. 변주대의 4인, 2010, 하수처리장 방류수 중 유기물 함량 지표로서 총유기탄소의 활용, J. of the Korean Society for Environmental Analysis.