



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

도시계획학 석사학위논문

토양의 중금속 자연함유량 중
공극수에 의해 용출되는 비율이
중금속 다매체 동태모형의 예측에
미치는 영향

2022년 8월

서울대학교 대학원
환경계획학과 환경관리전공
박 지 현

토양의 중금속 자연함유량 중
공극수에 의해 용출되는 비율이
중금속 다매체 동태모형의 예측에
미치는 영향

지도교수 이 동 수

이 논문을 도시계획학 석사학위논문으로 제출함
2022년 7월

서울대학교 대학원
환경계획학과 환경관리전공
박 지 현

박지현의 석사 학위논문을 인준함
2022년 7월

위 원 장 _____ 오 능 환 (인)

부위원장 _____ 정 수 종 (인)

위 원 _____ 이 동 수 (인)

국문초록

국내에서는 신규화학물질 또는 연간 1톤 이상 기존화학물질인 중금속이 유해성이 있다고 판단되면 위해성평가를 진행하는데, 이때 환경 매체별 중금속 오염도를 정량적으로 파악하는 것이 중요하다. 실측을 통해 정확한 농도를 파악할 수 있지만, 경제적 부담, 적은 실현 가능성, 실측 자체가 불가능한 경우도 많으므로, 이러한 문제점을 보완하고자 다매체 동태모형이 활용되고 있다. 모형의 예측력을 높이기 위해서는 입력 매개변수인 토양의 중금속 자연함유량 중 공극수에 의해 용출되는 비율(Available Fraction from Soil Background Concentration, FavaBCs)을 적절하게 선정하는 것이 매우 중요하다. 환경 중 관측되고 있는 범위 내에서 모형에 적합한 대푯값을 찾는 것은 개선된 측정방법이나 반복적인 측정을 통해 해결할 수 없으므로, 최적화를 통해 FavaBCs값을 찾아야 한다. 본 연구에서는 중금속 다매체 동태모형을 활용하여 FavaBCs의 분포에 따른 모형 예측결과의 불확실성을 정량적으로 살펴보고, 최적화를 통해 모형에 적합한 FavaBCs값을 찾았다.

최적화된 결과, 모든 매체에서의 중금속 농도 예측력을 약 3 ~ 29배 개선하였다. 최적화된 FavaBCs값은 Cd 30.4%, Ni 0.78%, Pb 0.50%, Zn 0.71%로, 실제 환경에서의 관측값 분포와 비교해본 결과, 모형에 전제된 환경조건에서는 토양의 자연함유량 중 공극수에 의해 용출되는 중금속이 Cd은 치환태(Exchangeable+Carbonate bound), Ni, Pb, Zn은 이온교환성 형태(Exchangeable)와 비슷한 것으로 확인되었다.

FavaBCs의 분포에 따른 모형 예측결과의 불확실성을 정량화한 결과, 인위적 배출이 있을 때 지표수에서 모형 예측결과의 PUF값이 Cd 9.2, Ni 2.6, Pb 73.7, Zn 27.1로 나타났고, 토양의 중금속 자연함유량에서 지표수로 이동하는 용존상 분율의 PUF값은 Cd 10.0, Ni 2.80, Pb 12.9, Zn 28.4로 나타났다. 각각의 PUF값이 비슷하게 나타나는 Cd, Ni, Zn과는 달리, Pb은 약 5.7배 정도로 차이가 크게 나타났다. 이는 Pb이 다른 물질

들에 비해 인위적 배출량의 영향을 크게 받는다는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 모형 예측결과에 큰 불확실성을 주는 매개변수에 기존 문헌으로부터 데이터를 광범위하게 수집하여 해당 분포에서 대푯값을 사용하는 것은 적절한 방법이 아니었음을 확인하였고, 최적화를 통해 모형에 적합한 FavaBCs값을 찾아낸 것에 큰 의의가 있다. 이는 향후 다매체 환경 내 중금속의 동태를 파악하는 연구 및 모형 개선에 참고자료로 활용될 수 있을 것이라 기대된다. 또한, FavaBCs의 분포에 따른 모형예측의 불확실성을 정량화함으로써 모형이 고평가되거나 저평가되는 원인을 규명하며, 다매체 환경의 관점에서 중금속 오염원의 관리가 이루어져야 함을 시사했다.

주요어 : 다매체 동태모형, 중금속, 자연함유량, 토양 공극수,
용출, 최적화

학 번 : 2020-25074

목 차

제 1 장 서론	1
제 1 절 연구 배경 및 목적	1
제 2 절 선행연구 고찰	3
제 2 장 연구 범위 및 방법	6
제 1 절 공간적 범위 및 대상 물질	6
제 2 절 대상 모형	7
제 3 절 연구 방법	9
제 4 절 데이터 수집	10
제 3 장 불확실성 평가	19
제 1 절 모형 평가	19
1. Monte-Carlo Simulation	19
2. 모형의 신뢰성 평가	20
제 2 절 모형 예측결과의 불확실성 평가	24
1. FavaBCs에 따른 모형 예측결과의 불확실성	24
2. 토양에서 지표수로 이동가능한 중금속 비율의 불확실성 평가	26
제 4 장 모형 매개변수의 최적화	28
제 1 절 민감도 분석	28
제 2 절 최적화 방법	33
제 3 절 최적화된 모형의 신뢰성 평가	36

제 5 장 매개변수값 비교평가	38
제 1 절 기존 매개변수값과 최적화 결과 비교	38
제 2 절 실측값 분포와 최적화 결과 비교	40
제 6 장 결론	43
제 1 절 연구결과 요약 및 고찰	43
제 2 절 연구의 의의 및 한계점	46
참고문헌	48
부록	56
Abstract	57

표 목 차

[표 2-1] 2019년 화학물질 배출·이동량 정보	6
[표 2-2] 토양의 Cd 자연함유량 중 중금속 형태별 비율 ..	11
[표 2-3] 토양의 Ni 자연함유량 중 중금속 형태별 비율 ..	13
[표 2-4] 토양의 Pb 자연함유량 중 중금속 형태별 비율 ..	15
[표 2-5] 토양의 Zn 자연함유량 중 중금속 형태별 비율 ..	17
[표 3-1] 지표수 C_{ratio} 의 90% 신뢰구간	21
[표 3-2] 토양 C_{ratio} 의 90% 신뢰구간	22
[표 3-3] 저토 C_{ratio} 의 90% 신뢰구간	23
[표 4-1] 지표수 중금속 오염도의 민감도 분석 결과	29
[표 4-2] 토양 중금속 오염도의 민감도 분석 결과	30
[표 4-3] 저토 중금속 오염도의 민감도 분석 결과	31
[표 4-4] 모형 최적화에 사용되는 실측값	34
[표 4-5] 최적화 결과	35
[부록 표 1] 2011 ~ 2020년 전국 하천수질측정망 자료	56
[부록 표 2] 2011 ~ 2019년 전국 토양측정망 자료	56
[부록 표 3] 2012 ~ 2020년 전국 퇴적물측정망 자료	56

그림 목 차

[그림 2-1] 중금속 다매체 동태모형의 schematic diagram	8
[그림 2-2] 연구의 흐름도	9
[그림 3-1] C_{ratio} 의 90% 신뢰구간 선정	20
[그림 3-2] 지표수에서의 Monte-Carlo Simulation 결과 ..	21
[그림 3-3] 토양에서의 Monte-Carlo Simulation 결과	22
[그림 3-4] 저토에서의 Monte-Carlo Simulation 결과	23
[그림 3-5] 모형 예측결과의 PUF	25
[그림 3-6] 토양 자연함유량 내 용존상 분율의 PUF	27
[그림 4-1] 최적화된 모형의 지표수 예측력 평가	36
[그림 4-2] 최적화된 모형의 토양 예측력 평가	37
[그림 4-3] 최적화된 모형의 저토 예측력 평가	37
[그림 5-1] FavaBCs값의 비교	39
[그림 5-2] FavaBCs의 실측값 분포와 최적화 결과 비교	41

제 1 장 서론

제 1 절 연구 배경 및 목적

다양한 오염원에서 배출되는 중금속은 환경 내 지속성으로 인하여 장기간에 걸쳐 생태계 내 순환 및 축적되며, 먹이 연쇄와 생물 농축으로 인해 먹이사슬의 최상위인 사람에게 독성을 일으킬 수 있다(Förstner and Wittmann, 1981; 김경태 외, 2015; 정구복 외, 2011; 이진수와 전효택, 2014). 국내에서는 「화학물질 등록 및 평가에 관한 법률(이하, 화평법)」에 의해 신규화학물질 또는 연간 1톤 이상 기존화학물질인 중금속이 유해성이 있다고 판단되면, 사람과 환경에 노출될 경우 사람의 건강이나 환경에 미치는 결과를 예측하고자 위해성평가를 진행한다. 이때 환경 노출평가를 진행하기 위해서는 환경 매체별 중금속 오염도를 정량적으로 파악하는 것이 중요하다. 실측을 통해 정확한 농도를 파악할 수 있지만, 다양한 중금속에 대해서 모두 실측한다는 것은 상당한 경제적 부담이 있고, 실현 가능성이 적으며, 대부분 낮은 농도로 환경 매체 내에 존재하기 때문에 실측 자체가 불가능한 경우도 많다(김종호 외, 2009). 실측의 이러한 문제점을 보완하고자 다매체 동태모형이 활용되고 있다.

다매체 동태모형은 실제 환경 중에서 일어나는 여러 기작을 단순화한 것으로, 각 환경 매체 내 중금속 오염도를 예측하는 데 있어 모형 구조 자체만으로도 불확실성을 갖지만, 모형에 입력할 매개변수 값을 선정할 때 발생하는 불확실성에 의해서도 모형 예측결과의 불확실성은 커진다.

국립환경과학원(2021)과 정자은(2021) 연구에 의하면 다매체 동태모형을 활용하여 토양과 지표수에서의 중금속 오염도를 예측할 시, 토양의

중금속 자연함유량과 이 중 토양 공극수에 의해 용출되는 중금속 함량 비율이 큰 영향을 미친다고 알려져 있다. 토양의 중금속 자연함유량 중 공극수에 의해 용출된 중금속은 토양 공극수 내에서 이동가능한 형태로 중분화되어 분자확산, 기저유출, 지표유출 등의 환경 기작을 통해 지표수로 이동하게 된다. 따라서 환경 노출평가 시 환경 매체별 중금속 오염도의 예측력을 높이기 위해서는 다매체 동태모형에 매개변수로 입력하는 토양의 중금속 자연함유량 중 공극수에 의해 용출되는 비율(Available Fraction from Soil Background Concentration, FavaBCs)을 적절하게 선정하는 것이 매우 중요하다. 환경 중 관측되고 있는 범위 내에서 모형에 적합한 대푯값을 찾는 것은 개선된 측정방법이나 반복적인 측정을 통해 해결할 수 없으므로, 최적화를 통해 모형에 가장 적합한 FavaBCs값을 찾아야 한다.

토양 내 중금속의 이동도는 중금속 형태 및 물질에 따라 다르다. 즉, 모형에 적합한 FavaBCs값을 선정하기 위해 고려되는 FavaBCs의 분포 자체에도 불확실성이 존재하기 때문에, 실제 환경 중에서 관측되는 FavaBCs의 분포에 따른 모형 예측결과의 불확실성을 파악하고, 이들의 분포와 최적화된 값의 비교평가를 진행하는 것이 중요하다.

따라서 본 연구의 목적은 중금속 다매체 동태모형(국립환경과학원, 2020)을 활용하여 1) FavaBCs의 분포에 따른 모형 예측결과의 불확실성을 정량적으로 살펴보고, 2) 최적화를 통해 모형에 적합한 FavaBCs값을 찾고자 한다.

제 2 절 선행연구 고찰

토양에 함유되어있는 중금속은 일반적으로 광물표면에 흡착, 광물형태로 침전, 탄산염광물, 산화광물 및 황화광물 등과 공동침전, 토양 중 유기물과 결합, 기타 규산염광물의 입자 격자 사이에 수반된 상태로 존재하며(연규훈, 2007; 제주지역환경기술개발센터, 2009), 이러한 중금속 형태에 따라 토양 내에서 이동도가 달라진다(Tessier et al., 1979; Kabala and Singh, 2001; Narwal et al., 1999). 따라서 토양의 중금속 자연함유량 중 공극수에 의해 용출되는 비율을 다매체 동태모형에 반영하고자 할 때 토양에서 중금속이 존재하는 형태의 비율을 파악하는 것이 중요하다. 토양에서의 중금속 이동도 연구에 사용되는 대표적인 방법으로는 단일용출법과 연속추출방법이 있다.

단일용출법이란 토양과 용출액을 일정 시간 및 고액비로 반응시킨 후 용출된 중금속 함량을 바탕으로 토양 내에서의 중금속 이동도를 평가하는 방법이다(한협조 외, 2020). 토양 내 중금속과 이온교환에 의한 중금속 추출방법(0.01 M CaCl_2 , 0.1 M NaNO_3 , 1 M NH_4NO_3 등), 유기산을 이용한 추출방법(0.11 M HOAc 등), 무기산을 이용한 추출방법(0.1 M HNO_3 , 0.1 M HCl 등), 혼합 용출제를 이용한 추출방법($\text{EDTA-NH}_4\text{OAc}$, DTPA-CaCl_2 , Mehlich 3 등)이 있다(한협조 외, 2020).

연속추출방법은 다양한 단일용출법을 하나의 토양에 연속적으로 적용하여 토양에 존재하는 중금속 형태를 확인하는 방법이다. 토양입자와 오염물질의 결합형태에 따라 구분하며, 해당 중금속의 용출 비율을 예측할 수 있다(한협조, 2020; 김명진과 장미정, 2011; 이홍길 외, 2016). 주로 SM&T(the EU Standards Measurement and Testing Program, 이전의 European Community Bureau of Reference) 방법과 Tessier 방법이 많이

쓰이며, 계속해서 수정 및 보완되어 현재까지도 많은 연구에 사용되고 있다. SM&T 방법은 중금속 형태를 Acid-soluble, Reducible, Oxidizable, Residual의 총 4가지 형태로 분류하는 대표적인 방법이다(Sungur et al., 2015). Tessier et al.(1979) 방법은 기본적으로 pH 중성 상태에서 Exchangeable 형태가 될 수 있는 것과 pH 5에서의 Carbonate 결합형을 구분한 다음, Fe-Mn Oxide 형태, Organic and Sulfide 형태, 그리고 나머지 Residual 형태까지 총 5단계로 구분한다(이병규 외, 2005). Tessier et al.(1979)의 연속추출방법은 용액 내에서 +2가의 산화수를 지니는 중금속을 대상으로 고안되었지만, 향후 연구들을 통해 다양한 산화수의 중금속에도 적용이 가능해졌다(한협조 외, 2020). 이외에도 중금속 형태를 Exchangeable fraction, Carbonate fraction, Easily reducible fraction, Moderately reducible fraction, Sulphidic/organic fraction, Residual fraction 총 6단계로 구분하는 Kersten and Förstner 방법도 널리 사용되고 있다(Kersten and Förstner, 1986; 김명진과 장미정, 2011)

이처럼 연속추출방법에 따라 중금속이 추출되는 단계는 다양하나, 이홍길 외(2016) 연구에 의하면 중금속의 형태는 크게 4가지(치환태, 환원태, 산화태, 잔류태)로 다음과 같이 분류할 수 있다.

치환태는 토양에서 이온교환성 형태(Exchangeable) 혹은 탄산염 형태(Carbonate bound)로 상대적으로 약하게 결합하여, 일반적으로 pH 5 부근의 환경에서 쉽게 용출될 수 있다(한협조 외, 2020; 이홍길 외, 2016; 현성수 외, 2017).

환원태는 철/망간 산화물과 결합한 형태(Fe/Mn oxide bound)로, 토양 환원환경에서 용출된다(이홍길 외, 2016).

산화태는 황화물 및 유기물과 결합한 형태(분자량이 크고 안정화된 휴믹물질과 결합, Organic matter bound)로, 토양 산화환경에서 아주 긴

시간에 걸쳐 적은 양이 용출되므로 실제적인 이동성이 낮은 것으로 보고되고 있다(Juan and Ana, 1993; 이홍길 외, 2016).

잔류태는 토양입자의 격자 구조 내 존재하거나 결정화된 산화물에 강하게 결합한 형태(Residual)로, 자연계에서는 용출이 불가능하다(이홍길 외, 2016; 박동혁 외, 2010).

제 2 장 연구 범위 및 방법

제 1 절 공간적 범위 및 대상 물질

토양에서의 중금속 자연함유량 중 일부는 공극수에 의해 용출되어 지표수로 이동하고, 지표수와 저토 사이의 다양한 환경 기작을 통해 저토의 중금속 오염도에도 영향을 미친다. 따라서 본 연구의 공간적 범위를 전국 규모의 토양, 지표수, 저토로 설정하였다.

본 연구의 대상 물질은 Cd, Ni, Pb, Zn으로 선정 기준은 다음과 같다. 1) 토양환경보전법에 따라 인체와 환경에 위해를 줄 우려가 있다고 인정된 위해성평가 대상 중금속이어야 한다. 2) 화평법에 의해 연간 1톤 이상 기존화학물질에 포함되어야 한다[표 2-1]. 3) 환경 내 주요 산화수가 한 가지(+2가)로 환경에서 많이 관측되는 물질이어야 한다(EPA, 2005a, 2005b, 2012, 2020). 4) 주기적으로 하천 및 저토에서 모니터링되는 중금속이어야 한다.

[표 2-1] 2019년 화학물질 배출·이동량 정보 (화학물질종합정보시스템, PRTR)

(단위 : kg/년)

그룹	화학물질명	총 배출량	자가매립량	총 이동량
I *	납 및 그 화합물	18,382	0	14,928,490
	니켈 및 그 화합물	39,087	82,640	7,181,844
	카드뮴 및 그 화합물	1,589	0	99,560
II **	아연 및 그 화합물	143,642	1,222,366	42,279,078

* I 그룹 : 취급량 1톤/년 이상인 배출량 조사대상 화학물질

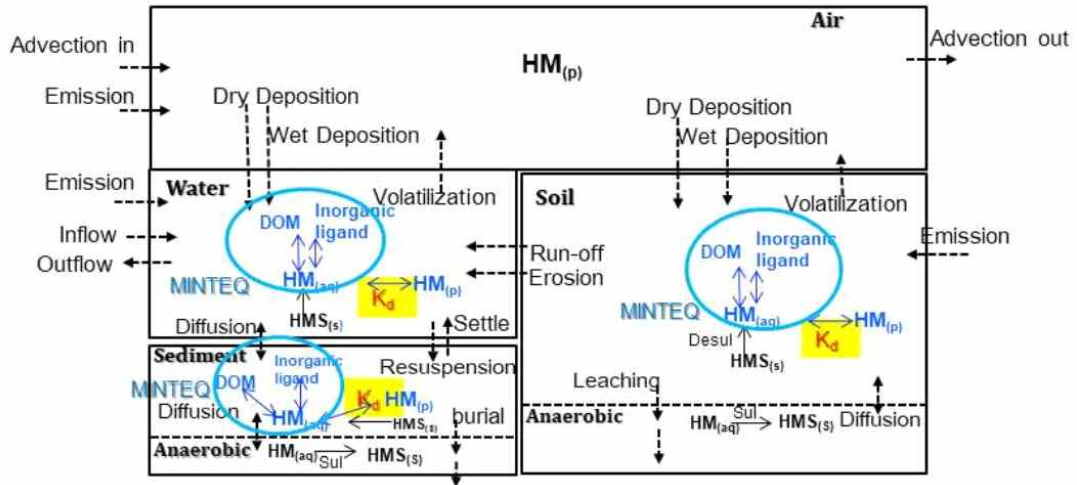
** II 그룹 : 취급량 10톤/년 이상인 배출량 조사대상 화학물질

제 2 절 대상 모형

중금속은 대부분 비휘발성 물질이기에 기존의 옥탄올-물 분배계수를 사용하는 다매체 동태모형을 활용하여 환경 중 중금속 농도를 예측하기에는 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 분배평형상수(K_d)를 사용한 중분화 프로세스가 반영된 중금속 다매체 동태모형(국립환경과학원, 2020)을 대상 모형으로 선정하였다.

FORTRAN 프로그래밍 언어로 개발된 중금속 다매체 동태모형은 전국 규모의 1-box dynamic 모형으로 총 6개의 compartment(대기, 물, 표층 토양, 저층 토양, 표층 저토, 저층 저토)로 구성되어 있다. 국립환경과학원(2021) 연구에 의하면 중금속 다매체 동태모형은 FavaBCs값에 따라 토양 배경농도를 환경동태에 참여하는 배경농도와 참여하지 않는 배경농도로 분류하였다. 환경동태에 참여하는 배경농도는 이후 모형에 입력된 배출량과 합쳐져 K_d 를 사용하여 입자상 형태와 용존상 형태로 분류되고, 용존상 형태는 또다시 free ion, metal-inorganic complex, metal-organic complex 형태로 중분화 되어 이동하게 된다. compartment 간의 주요 중금속 이동 기작은 [그림 2-1]과 같다.

표층 토양에서의 중금속은 강우에 의한 용출이나 분자확산을 통해 저층 토양으로 이동되며, 저층 토양으로 유입된 중금속은 다시 분자확산을 통해 표층 토양으로 이동되기도 한다. 토양에서 지표수로 유입되는 기작은 표층 토양으로부터의 지표유출, 저층 토양으로부터의 기저유출이 있다. 이후 지표수와 저토는 분자확산을 통해 중금속이 서로 이동한다.



[그림 2-1] 중금속 다매체 동태모형의 schematic diagram
 (HM(p): 입자상, HM(aq): 용존상, HMred: 환원형태, HMoxi: 산화형태,
 HMS: 황화합물결합형태, DOM: 용존유기물, Red: 환원반응, Oxi:
 산화반응, Sul: 황화물결합반응, deSul: 황화물해리반응) (국립환경과학원,
 2020)

제 3 절 연구 방법

본 연구는 DOC 농도, 공극수의 pH, 이화학적 조건 등의 모형 매개변수들이 선행연구를 통해 국내 대포깡으로 설정된 환경조건에서 진행되며, 연구 방법은 크게 3단계로 구성되어 있다[그림 2-2].

첫째, Monte-Carlo Simulation을 통해 FavaBCs값에 따른 모형 예측결과들을 10,000개 계산하고, PUF(Parameter Uncertainty Factor)를 사용하여 모형 예측결과의 불확실성을 정량적으로 평가한다.

둘째, 모형에 가장 적합한 FavaBCs값을 제시하기 위해 민감도 분석과 최적화 과정을 진행한다. 민감도 분석에서는 Sensitivity Index를 사용해 민감도를 정량화했으며, 민감도가 높은 매개변수들을 선정하여 PEST 소프트웨어를 활용한 모형 최적화를 진행한다.

셋째, FavaBCs값을 실측값, 기존 모형값, 최적화된 값 간에 비교평가하여 토양에서의 중금속 이동도를 파악하고자 한다.



[그림 2-2] 연구의 흐름도

제 4 절 데이터 수집

토양에서의 중금속은 다양한 결합형태에 따라 환경 내에서의 이동도가 달라지는데, 치환태가 다른 형태에 비해 이동성이 크다고 알려져 있다(Kabala and Singh, 2001; Narwal et al., 1999; T. Sherene, 2010; 오창환 외, 2003). 토양의 중금속 전함량 중 치환태 함량을 추출하는 용액의 pH 범위가 국내에서 실측된 토양 공극수의 pH 범위(5.79 ~ 8.33)와 비슷하므로(국립환경과학원, 2017), 본 연구에서는 토양의 중금속 자연함유량 대비 치환태 함량의 비율을 FavaBCs값으로 설정하였다.

국내에서는 연속추출방법을 활용한 연구가 많이 진행되지 않았고, 특히 오염되지 않은 토양에서의 자료는 매우 드물다. 따라서 본 연구에서는 불가피하게 국외 문헌 데이터를 사용하였다. 치환태 중금속 함량은 토양의 중금속 전함량과 토양 pH에 따라 다르게 나타난다는 선행연구에 근거하여(정구복 외, 2005), 본 연구에 사용되는 국내외 실측값 선정 기준을 다음과 같이 설정하였다.

1) 중금속 전함량의 농도가 국내 토양오염우려기준을 초과하지 않아야 한다.

2) 토양 pH가 국내 중금속 배경농도 지점의 토양 pH 범위 안에 존재해야 한다.

오창환 외(2003)와 Tessier et al.(1979) 연구에 따르면 유기물, 암석 형성 시 만들어진 1차광물, 풍화작용에 의해 만들어진 2차광물과 반응한 중금속은 치환태 단계에서 추출되기 힘들다고 판단되어, 데이터 수집 시 토양 pH 외의 다른 환경조건은 상대적으로 덜 고려하였다. 문헌을 통해 수집한 데이터를 [표 2-2] ~ [표 2-5]에 정리하였다.

[표 2-2] 토양의 Cd 자연함유량 중 중금속 형태별 비율

중금속 형태 분류 단계	연속추출방법	개수	치환태		환원태 (Fe and Mn Oxides, %)	산화태 (Organic matter Bound, %)	잔류태 (Residual, %)	전함량 (mg/kg)	출처
			Exchangeable (%)	Carbonate Bound (%)					
4	modified BCR	12	20.6		24.5	20.8	34.1	1.5	Sungur et al., 2015
4	McGrath and Cegarra(1992)	1	18.2		27.3	18.2	36.3	1.1	Orron~o and Lavado, 2009
4	modified BCR	1	42.1		40.1	14.5	3.17	0.2	Zemberyova et al., 2006
		1	29.9		59.2	8.7	2.33	0.3	
5	Shuman (1985)	1	52.3		37.3	8.6	1.75	0.2	
5	SM&T	1	6.0		33.1	32.3	28.6	0.4	Gray et al., 2008
5		9	58.4		8.3	16.7	8.3	0.1	Nannoni and Protano, 2016
6	Modified from Shuman (1985)	1	13.7		11.3	62.5	12.5	1.7	Li and Shuman, 1996
		1	29.2		4.2	51.2	15.5	1.7	
5	modified from Sadamoto et al. (1994)	1	31.5	16.7	20.6	21.1	10.2	0.2	Honma et al., 2015
		1	12	36.8	10	29.5	11.7	0.4	
		1	15.7	36.5	7.4	33	7.4	0.3	
		1	39	19.5	7.9	27.2	6.3	0.3	
		1	27	28.8	5.8	30.9	7.5	0.3	
		1	39.3	24.9	5.1	25	5.7	0.2	
		1	22.5	24.7	5.9	38	8.9	0.2	
		1	30.4	23.9	7.3	30	8.5	0.2	
		1	15.9	21.7	17.8	28	16.6	0.2	
		1	26.2	20.3	18.6	25	9.8	0.3	

5	McLaren and Crawford (1973) modified	1	4.5	4.5	18.2	9.1	63.6	0.2	Burachevskaya et al., 2021
5	McLaren and Crawford's method (1973)	1	43.6	23.4	7.2	8.6	17.4	0.6	T. Asami et al., 1994
5	Tessier et al. (1979)	1	2.6	0.5	18.0	0.5	78.3	1.9	C.-L. Liu et al., 2006
5	Tessier et al. (1979)	3	16.0	20.0	12.0	0.0	52.0	0.3	A. Chlopecka and D.C. Adriano, 1997
6	Kashemand	1	7.1	9.1	28.3	24.2	31.3	1.0	Kashem et al., 2011
	Singh (2001)	1	8.9	8.9	21.5	30.4	30.4	0.8	
		1	14.1	19.7	19.7	16.9	29.6	0.7	
		1	11.1	11.1	27.0	19.0	31.7	0.6	

[표 2-3] 토양의 Ni 자연함유량 중 중금속 형태별 비율

중금속 형태 분류 단계	연속추출방법	개수	치환태		환원태 (Fe and Mn Oxides, %)	산화태 (Organic matter Bound, %)	잔류태 (Residual, %)	전함량 (mg/kg)	출처
			Exchangeable (%)	Carbonate Bound (%)					
4	modified BCR	12	7.9		12.7	17.1	62.4	57.7	Sungur et al., 2015
4	McGrath and Cegarra (1992)	1	2.1		6.3	7.7	83.9	14.3	Orroño and Lavado, 2009
6	Modified from Shuman (1985)	1	0.4		3.3	1.9	94.4	23.4	Li and Shuman, 1996
		1	0.7		3.4	2.1	93.9	14.5	
5	Tessier et al. (1979)	1	2.2	7.1	5.3	6.8	93.2	59.6	Bose et al., 2008
5	Tessier et al. (1979)	1	0	0.6	24	0.1	75.4	-	O. Abollino et al., 2002
		1	0	1.9	9.5	2.8	85.8	-	
		1	0	1.0	3.5	1.7	93.8	-	
5	Tessier et al. (1979)	1	1.4	0.2	2.7	3.9	91.9	13.3	C.-L. Liu et al., 2006
5	McLaren & Crawford	1	4.5	2.5	13.3	4.6	75.2	7.6	Ladonin and Karpukhin, 2011
5	modified Tessier sequential extraction	30	2.4	4.6	16.3	14.0	62.7	46.1	Beygi and Jalali, 2019

6		1	0.4	4.6	14.1	8.7	72.2	26.3	
	Tessier et al.	1	0.4	5.4	16.9	12.9	64.4	27.8	Jalali and Khanlari,
	(1979)	1	1.1	13.3	23.3	11.1	51.1	9.0	2007
		1	0.5	10.4	11.4	20.3	57.4	20.2	
		1	0.5	6.9	21.1	22.5	49.1	21.8	
									B.
6	Arunachalam et al. (1996)	1	1.3	0.1	35.9	30.6	32.0		Krasnodębska-Ostęga et al., 2001

[표 2-4] 토양의 Pb 자연함유량 중 중금속 형태별 비율

중금속 형태 분류 단계	연속추출방법	개수	치환태		환원태 (Fe and Mn Oxides, %)	산화태 (Organic matter Bound, %)	잔류태 (Residual, %)	전함량 (mg/kg)	출처
			Exchangeable (%)	Carbonate Bound (%)					
4	modified BCR	12		1.1	28.2	34.7	36.1	18.7	Sungur et al., 2015
4	ICP-AES method	1		12.0	27.0	19.0	42.0	-	Sipos et al., 2005
4	McGrath and Cegarra (1992)	1		18.7	15.5	36.1	29.7	21.9	Orroño and Lavado, 2009
4	SM&T	16		0.5	10.6	46.1	42.8	16.3	이홍길 외, 2016
7	modified Shuman (1985)	1		2.0	14.7	28	55.3	9.7	Li and Shuman, 1997
5	Tessier et al. (1979)	1	0.1	0.4	10.6	30.9	58	11.0	Liang et al., 2014
		1	0.1	1.3	39.4	13.6	45.6	12.0	
		1	0.1	9.9	31.2	8.4	50.4	12.0	
5	Tessier et al. (1979)	1	9	8.3	46.2	3.8	32.1	15.6	J. DOMAŃSKA, 2008
		1	3.1	8.3	56.5	23.8	8.6	58.1	
		1	6.9	10.1	45.3	6.3	31.5	15.9	
5	Silveira et al. (2006)	1	7.2	1.2	42.2	1.2	41	8.3	Nogueirol and Alleoni, 2013
		1	11.1	1.9	22.2	1.9	51.9	5.4	
5	modified McLaren and Crawford (1973)	1	8.2	3.1	24.5	20.2	44.1	30.5	T. Asami et al., 1994

5	McLaren & Crawford	1	0	0.8	36.2	26.2	36.7	13.4	Ladonin and Karpukhin, 2011
5	Tessier et al., (1979)	3	6.7	6.0	24.0	10.9	52.4	26.7	A. Chlopecka and D.C. Adriano, 1997
6		1	0.9	3.5	20.7	5.8	69.0	13.3	
	Tessier et al.	1	0.3	4.2	19.2	4.7	71.6	27.5	
	(1979)	1	0.3	2.0	18.4	4.8	74.4	35.1	Tang et al., 2008
		1	0.4	3.1	25.4	3.4	67.7	19.0	
		1	0.3	2.0	26.3	2.5	68.9	20.1	
6		1	1.1	16.0	9.3	7.2	66.4	75.0	
	Salbu et al.	1	1.7	30.1	25.9	16.2	26.2	66.5	Jalali and Khanlari, 2007
	(1998)	1	1.2	26.9	10.3	4.8	56.9	98.5	
		1	1.2	24.1	13.1	14.1	47.6	108.0	
		1	1.9	25.5	22.3	23.2	27.0	47.0	
6	Tsai et al. (1998)	1	0.4	4.4	4.6	2.6	88.0	73.5	Jalali and Khanboluki, 2008
6		1	5.3	5.3	21.1	15.8	52.6	19.0	
	Kashem and	1	3.3	3.3	20.0	13.3	60.0	30.0	Kashem et al., 2011
	Singh (2001)	1	5.3	5.3	31.6	10.5	47.4	19.0	
		1	3.6	3.6	28.6	10.7	53.6	28.0	
6		1	9.6	10.5	13.5	12.9	53.5	37.3	
		1	10.6	10.4	13.3	12.7	52.9	35.7	
	Krishnamoorthy et	1	4.6	9.5	15.7	14.4	55.9	30.5	T. Sherene, 2010
	al. (1995)	1	10.6	10.4	13.3	12.7	52.9	47.9	
		1	9.2	10.6	13.6	12.9	53.8	13.1	
		1	10.6	10.4	13.4	12.7	52.9	21.4	
6	Arunachalam et	1	1.0	1.9	59.9	10.3	26.9	67.0	B. Krasnodębska- Ostęga et al., 2001
	al. (1996)								

[표 2-5] 토양의 Zn 자연함유량 중 중금속 형태별 비율

중금속 형태 분류 단계	연속추출방법	개수	치환태		환원태 (Fe and Mn Oxides, %)	산화태 (Organic matter Bound, %)	잔류태 (Residual, %)	전함량 (mg/kg)	출처
			Exchangeable (%)	Carbonate Bound (%)					
4	modified BCR	12	3.5		15.9	6.5	74.1	38.4	Sungur et al., 2015
4	J. Arunachalam et al. (1996)	1	7.0		14.0	9.0	36.0	106	J. Arunachalam et al., 1996
4	McGrath and Cegarra (1992)	1	1.8		1.3	12.3	84.6	51.4	Orrono and Lavado, 2009
5	Elliot et al. (1990)	28	9.1		9.9	1.2	79.8	47.6	Alvarez et al., 2006
5	SM&T	8	2.1		9.8	5.3	0.1	75.3	Nannoni and Protano, 2016
6	Modified from Shuman (1985)	1	0.1		3.6	2.5	93.8	60.0	Li and Shuman, 1996
	modification of the method by Shuman (1985)	1	1.5		6.8	14.5	77.3	26.5	
7		1	1.8		3.0	6.9	5.0	25.7	Li and Shuman, 1997
8	Krishnamurti and Naidu (2000)	11	1.2		1.2	28	57.8	20.8	Gummuluru et al., 2002
5	Silveira et al., (2006)	1	6.6	0.1	39	44.2	0.1	69.2	Nogueirol and Alleoni, 2013
		1	4.9	0.1	41.1	45.7	0.1	67.9	
5	Tessier et al. (1979)	1	11.7	8.8	47.5	6.5	17.2	142.9	Bose et al., 2008

5	Tessier et al. (1979) modified McLaren	3	0.7	2.1	16.7	32.3	48.2	85.1	M. Burachevskaya et al., 2019
5	and Crawford's method (1973) McLaren &	1	4.0	10.4	19.6	9.2	56.7	118	T. Asami et al., 1994
5	Crawford method	1	1.1	4.6	5.2	11.2	77.9	67.2	Ladonin and Karpukhin, 2011
6		1	0.3	1.3	4.8	2.9	90.7	31.3	
	Tessier et al. (1979)	1	0.2	2.3	3.6	4.3	89.6	44.4	Jalali and Khanlari, 2007
		1	2.1	4.0	12.5	7.1	74.3	60.6	
		1	0.7	5.3	7.0	6.9	80.2	88.9	
		1	0.3	1.1	4.4	5.0	89.3	66.3	
6	Tsai et al. (1998)	1	0.3	0.6	1.6	1.8	95.7	108.0	Jalali and Khanboluki, 2008
6		1	1.2	1.2	24.7	8.2	64.7	85.0	
	Kashem and Singh (2001)	1	0.9	6.3	22.3	13.4	57.1	112.0	Kashem et al., 2011
		1	1.1	3.3	18.5	5.4	71.7	92.0	
		1	0.9	1.8	25.9	8.0	63.4	112.0	
6	Tessier et al. (1979)	21	0.5	2.9	8.0	4.9	83.6	-	Khanlari and Jalali, 2008 B.
6	Arunachalam et al. (1996)	1	6.2	18.8	36.8	9.0	29.3	133.3	Krasnodębska-Ostreg a et al., 2001
7		3	0.5	0.3	2.8	0.6	46.3	-	
	Singh et al. (1988)	3	0.2	0.1	3.6	0.6	49.9	-	Maryam Zahedif, 2017
		3	0.3	0.2	8.3	0.8	53.6	-	

제 3 장 불확실성 평가

제 1 절 모형 평가

1. Monte-Carlo Simulation

중금속 다매체 동태모형에 Monte-Carlo Simulation을 접목하여 FavaBCs의 불확실성에 따른 모형 예측결과를 크게 3단계에 걸쳐 도출해 냈다. 1) 적합도 검정(goodness of fit test) Anderson-Darling test를 통해 수집된 실측값의 확률분포를 설정하고, 2) 분포 조건에 합당한 확률로 추출한 난수를 모형의 입력값(FavaBCs)으로 적용한다. 3) 모의기간 20년의 모형 예측결과는 기하 평균하여 하나의 값으로 계산하고 결과를 저장한다. 이와 같은 과정을 10,000번 반복 수행하여 얻은 매체별 중금속 오염도 예측결과에 90% 신뢰구간 범위를 적용하여 모형 예측결과의 불확실성 평가에 사용하였다.

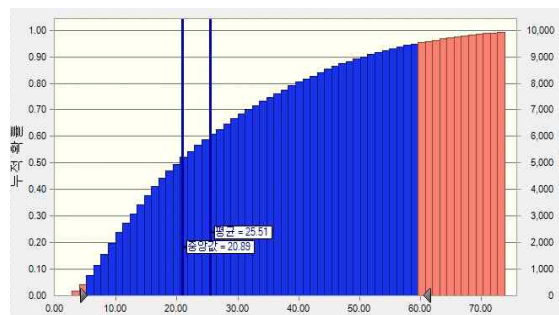
먼저 수집된 실측값을 통해 중금속 물질별로 FavaBCs의 불확실성 범위를 살펴보았다. Cd의 샘플수는 48개로 3.2 ~ 67.0%의 범위에서 유의수준 0.1에서 균등분포를 나타냈다. Ni의 샘플수는 57개로 0.4 ~ 14.4%의 범위에서 유의수준 0.01에서 로지스틱 분포를 나타냈다. Pb의 샘플수는 67개로 0.5 ~ 41.1%의 범위에서 유의수준 0.01에서 로그 정규분포를 나타냈다. Zn의 샘플수는 141개로 0.1 ~ 25.0%의 범위에서 유의수준 0.1에서 로그 정규분포를 나타냈다.

2. 모형의 신뢰성 평가

PRTR(화학물질배출량정보시스템)의 2001 ~ 2019년 중금속 배출량 정보를 사용하였고(국립환경과학원, 2020), Monte-Carlo Simulation 결과로 얻은 매체별 중금속 오염도 예측값과 측정망을 통해 수집된 실측값의 비교를 통해 중금속 다매체 동태모형의 신뢰성을 평가하였다. 지표수와 저토에서의 중금속 오염도 실측값은 물환경정보시스템(Water Environment Information System, WEIS)에서 제공되고 있는 2011 ~ 2020년 하천수질 측정망 자료와 2012 ~ 2020년 퇴적물측정망(하천) 자료를 사용하였고, 토양에서의 중금속 오염도 실측값은 2011 ~ 2019년 전국 토양측정망 자료를 사용하였다. 해당 데이터는 부록에 수록하였다.

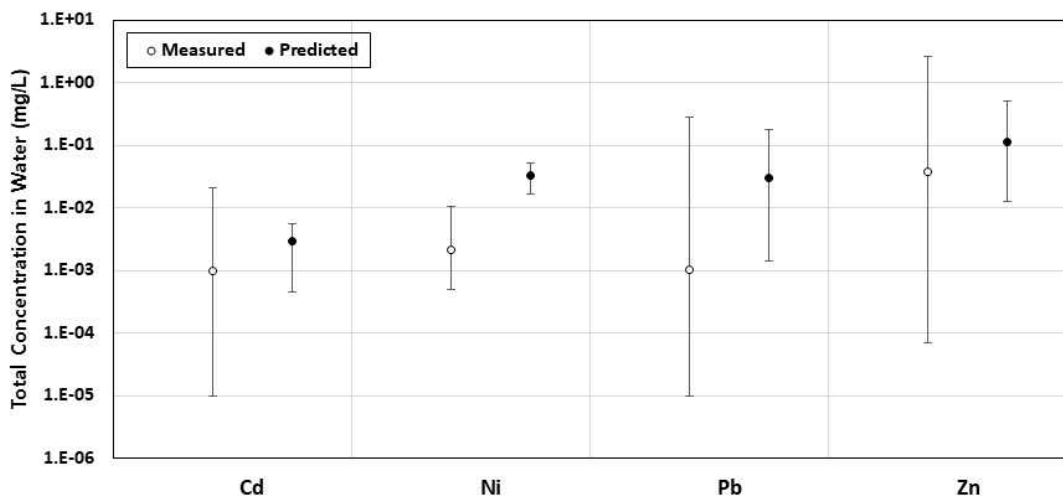
신뢰성 평가는 모형 예측값의 평균값과 실측값의 평균값 간에 단순 비교와 C_{ratio} (모형 예측값 분포/실측값 분포)의 90% 신뢰구간 비교평가로 진행하였다. 이때 C_{ratio} 를 구하기 위해 Oracle Crystal Ball 소프트웨어에 내장되어있는 Monte-Carlo Simulation을 시행하였다. 먼저 적합도 검정을 통해 모형 예측값과 실측값의 확률분포를 설정해주었고, Latin Hypercube 샘플링 방법으로 각각 난수를 10,000번 추출하여 계산하였다.

$$C_{ratio} = \frac{\text{predicted } C_{\text{compartment}} \text{ distribution}}{\text{measured } C_{\text{compartment}} \text{ distribution}}$$



[그림 3-1] C_{ratio} 의 90% 신뢰구간 선정

지표수의 경우 Ni을 제외한 모든 물질은 실측값 범위 안에 모형 예측값 범위가 존재하고 있었다[그림 3-2]. 실측값의 평균값과 모형 예측값의 평균값 차이는 Cd 3.0배, Ni 15.9배, Pb 28.9배, Zn 2.9배로 모형은 모든 물질에 대해 고평가하는 경향을 보였고, Cd과 Zn은 C_{ratio} 의 90% 신뢰구간 범위 내 1을 포함하며 양호한 예측력을 보였다[표 3-1]. C_{ratio} 의 90% 신뢰구간 내 중앙값은 Ni(20.89) > Pb(17.52) > Zn(15.25) > Cd(3.55) 순으로 크게 나타났다.

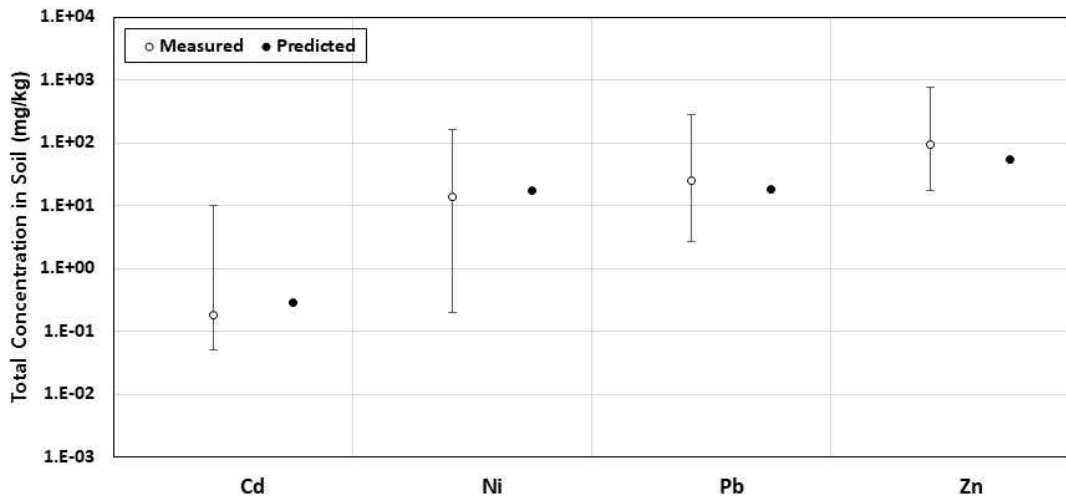


[그림 3-2] 지표수에서의 Monte-Carlo Simulation 결과

[표 3-1] 지표수 C_{ratio} 의 90% 신뢰구간

	min	max	mean	median
Cd	0.65	7.96	2.96	3.55
Ni	5.49	60.15	25.51	20.89
Pb	2.02	126.85	29.93	17.52
Zn	0.74	297.29	68.86	15.25

토양의 경우 Cd, Ni, Pb, Zn 모두 실측값 범위 안에 모형 예측값 범위가 존재하고 있었다[그림 3-3]. 실측값의 평균값과 모형 예측값의 평균값 차이는 Cd 1.6배, Ni 1.3배, Pb 0.7배, Zn 0.6배로 큰 차이가 없었고, 모든 물질이 C_{ratio} 의 90% 신뢰구간 범위 내 1을 포함하며 양호한 예측력을 보였다[표 3-2]. C_{ratio} 의 90% 신뢰구간 내 중앙값은 Cd(2.8) > Ni(1.61) > Pb(0.92) > Zn(0.68) 순으로 크게 나타났다.

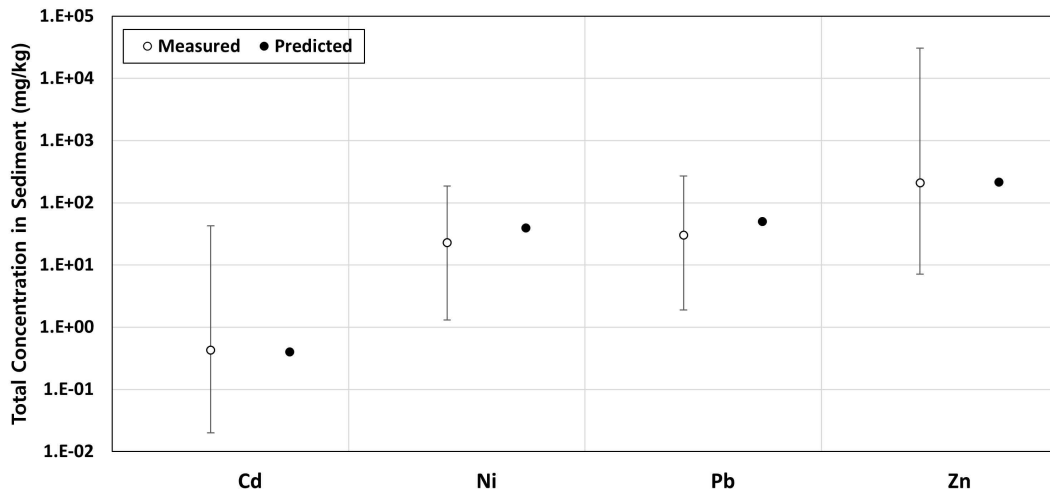


[그림 3-3] 토양에서의 Monte-Carlo Simulation 결과

[표 3-2] 토양 C_{ratio} 의 90% 신뢰구간

	min	max	mean	median
Cd	0.61	12.85	4.3	2.8
Ni	0.53	5.97	2.26	1.61
Pb	0.33	2.37	1.08	0.92
Zn	0.28	1.51	0.76	0.68

저토의 경우 Cd, Ni, Pb, Zn 모두 실측값 범위 안에 모형 예측값 범위가 존재하고 있었다[그림 3-4]. 실측값의 평균값과 모형 예측값의 평균값 차이는 Cd 0.9배, Ni 1.7배, Pb 1.7배, Zn 1.0배로 큰 차이가 없었고, 모든 물질이 C_{ratio} 의 90% 신뢰구간 범위 내 1을 포함하며 양호한 예측력을 보였다[표 3-3]. C_{ratio} 의 90% 신뢰구간 내 중앙값은 Ni(1.9) > Pb(1.8) > Zn(1.74) > Cd(1.4) 순으로 크게 나타났다.



[그림 3-4] 저토에서의 Monte-Carlo Simulation 결과

[표 3-3] 저토 C_{ratio} 의 90% 신뢰구간

	min	max	mean	median
Cd	0.47	4.15	1.74	1.4
Ni	0.85	5.83	2.64	1.9
Pb	0.91	3.98	2.05	1.8
Zn	0.53	5.3	2.17	1.74

제 2 절 모형 예측결과의 불확실성 평가

1. FavaBCs에 따른 모형 예측결과의 불확실성

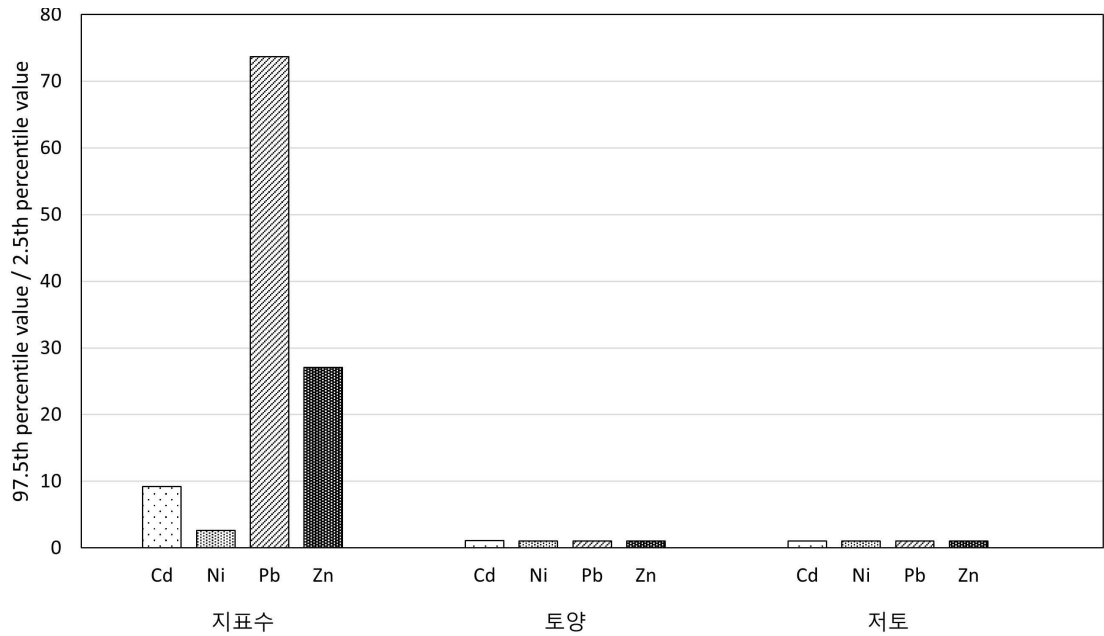
FavaBCs에 따른 모형 예측결과의 불확실성을 PUF(Parameter Uncertainty Factor)를 사용하여 정량적으로 평가하였다(Zelm and Hujibregts, 2013). FavaBCs의 불확실성에 따른 모형 예측결과의 불확실성 범위가 넓을수록 PUF값이 크게 나타난다.

$$PUF = \frac{97.5th \text{ percentile value of } C_{predicted}}{2.5th \text{ percentile value of } C_{predicted}}$$

먼저 환경 매체별로 불확실성 평가를 진행하였을 때, 지표수에서의 PUF 평균값이 28.2로 가장 크게 나타났다[그림 3-5]. 그 이유로는 지표수가 토양과 직접적으로 접하고 있어 토양과 저토에 비해 FavaBCs의 영향을 많이 받는 것으로 보이는데, 이는 지표수에서의 중금속 오염도 예측결과에 인위적인 배출로 인한 중금속 유입보다 토양으로부터의 중금속 유입이 더 크게 영향을 미친다는 국립환경과학원(2020) 연구와 동일한 결과를 보였다. 또한, 토양과 저토에서 PUF 평균값이 동일하게 1로 나타났는데, 이는 인위적인 배출로 인한 중금속 유입보다 기존의 자연함유량이 각 매질의 전함량에 크게 영향을 주기 때문으로 생각된다.

중금속 물질별로 불확실성 평가를 진행한 결과, 지표수에서의 PUF값은 Pb(73.7) > Zn(27.1) > Cd(9.2) > Ni(2.6) 순으로 컸으며, 이를 통해 FavaBCs의 불확실성에 따른 지표수에서의 모형 예측결과의 불확실성이 물질별로 다르게 나타나는 것이 확인되었다[그림 3-5]. 특히 Pb의 경우,

다른 물질들보다 약 3 ~ 29배 정도로 FavaBCs의 불확실성에 따른 모형 예측결과의 불확실성이 크기 때문에 모형에 적합한 FavaBCs 값을 찾는 것이 매우 중요함을 보여주고 있다.



[그림 3-5] 모형 예측결과의 PUF

2. 토양에서 지표수로 이동가능한 중금속 비율의 불확실성 평가

토양 공극 내 공기, 수분, 토양입자가 함께 존재하지만, 본 연구의 대상 물질인 Cd, Ni, Pb, Zn은 환경 내에서 기체상 형태로 존재하지 않기 때문에, 토양 공극수에서의 중금속은 K_d 에 의해 입자상과 용존상 형태로 분배평형이 일어난다고 중금속 다매체 동태모형에서는 가정하고 있다 (국립환경과학원, 2020).

$$[HM]_{total} = [HM]_{dis}^{II} + K_d [HM]_{dis}^{II} = (1 + K_d) [HM]_{dis}^{II}$$

$$\text{이때, } [HM]_{dis}^{II} = \frac{1}{1 + K_d} [HM]_{total}$$

$$[HM]_p = \frac{K_d}{1 + K_d} [HM]_{total}$$

HM : heavy metal(Cd, Ni, Pb, Zn)

[HM]_{total} : total concentration

[HM]_{dis}^{II} : dissolved concentration

[HM]_p : particulate concentration

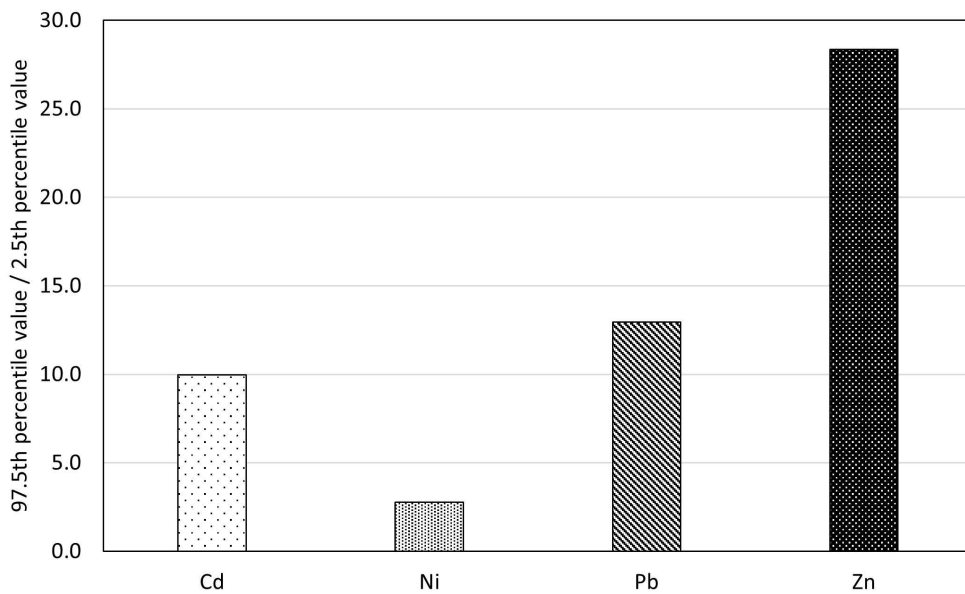
K_d : partition coefficient of HM (dimensionless)

용존상 형태의 중금속은 상대적으로 높은 이동성을 가지며 지표유출, 기저유출과 같은 기작에 의해 환경 매체 간 이동하게 된다. 본 연구에서는 토양에서 지표수로 이동하는 용존상 형태 중금속의 전함량 대비 비율이 FavaBCs에 따라 얼마나 영향을 받는지 살펴보고자, 토양에 인위적으로 배출되는 중금속은 없다는 전제하에 중금속 다매체 동태모형을 다시 10,000번 시뮬레이션하여, FavaBCs의 분포에 따른 용존상 분율 분포 결과를 90% 신뢰구간 범위에서 중금속 물질별로 살펴보았다. 이때 용존상

분율은 토양 공극수에 존재하는 용존상 형태 중금속 함량을 전함량으로 나누어 산출하였다. 그 결과, 용존상 분율의 PUF값은 Zn(28.4) > Pb(12.9) > Cd(10.0) > Ni(2.80) 순으로 크게 나타났다[그림 3-6].

Cd, Ni, Zn은 지표수에서의 모형 예측결과의 PUF값과 토양 내 용존상 분율의 PUF값이 비슷하게 나타났는데, 이는 지표수에서 위해성평가가 진행될 시 토양의 자연함유량 중 용출되는 비율이 반드시 함께 고려되어야 함을 보여준다.

Pb은 지표수에서의 모형 예측결과의 PUF값이 73.7로, 토양 내 용존상 분율의 PUF값인 12.9에 비해 훨씬 크게 나타났다. 이러한 결과는 앞서 지표수에서의 모형 예측결과가 고평가되는 이유로 Cd, Ni, Zn은 FavaBCs의 영향이 크게 차지하지만, Pb은 FavaBCs뿐만 아니라 인위적인 배출로 인해 유입되는 중금속의 함량과 토양의 오염도에 따라 토양에서 지표수로 이동하는 용존상 분율이 다른 중금속들에 비해 크게 달라질 것으로 시사된다.



[그림 3-6] 토양 자연함유량 내 용존상 분율의 PUF

제 4 장 모형 매개변수의 최적화

제 1 절 민감도 분석

모형에 입력되는 매개변수들의 불확실성(variance)이 모형 예측결과에 미치는 영향을 파악하기 위해 지표수에서 18개의 매개변수, 토양에서 19개의 매개변수, 저토에서 14개의 매개변수를 선정하여 Sensitivity Index(SI)를 사용한 민감도 분석을 진행하였다. SI는 기존에 설정되었던 모형 매개변수 값에서 $\pm 50\%$ 의 변화를 주어 모형에 입력하였을 때 계산되는 모형 예측결과의 상한값과 하한값의 차이를 기존 모형의 예측결과 값으로 나누는 방법이다. 본 연구에서는 SI가 0.5 이상이면 민감도 높음, 0.01 이상 0.5 미만이면 보통, 0.01 미만이면 민감도 낮음으로 분류하였다.

$$SI = \frac{|\text{기존 설정값의 } \pm 50\% \text{ 변화에 대한 모형 예측결과 변화량}|}{\text{기존의 모형 예측결과}}$$

지표수의 오염도 예측결과에 대해서는 유속(Water flow rate), 토양의 자연함유량 중 공극수에 의해 용출되는 비율(FavaBCs), 저토의 배경농도(Background Conc. for Sedi), 토사유출속도(Solid runoff rate)가 모든 물질에서 높은 민감도를 보였다. 기저유출속도(Basal flow rate)의 경우, Cd 과 Ni에서만 보통의 민감도를 보였으며, 나머지 매개변수들은 모든 물질에서 낮은 민감도를 보였다[표 4-1].

[표 4-1] 지표수 중금속 오염도의 민감도 분석 결과

매개변수	Cd	Ni	Pb	Zn
Water flow rate	1.33E+00	1.35E+00	1.33E+00	1.33E+00
Available Fraction from Soil Background Conc. (FavaBCs)	1.00E+00	9.76E-01	9.96E-01	9.94E-01
Background Conc. for Sedi	1.00E+00	9.76E-01	9.96E-01	9.94E-01
Solid runoff rate	9.56E-01	9.48E-01	9.84E-01	9.85E-01
Basal flow rate	2.84E-02	2.13E-02	7.20E-03	5.00E-03
Water runoff rate	8.96E-03	6.77E-03	2.28E-03	1.58E-03
Area of Water	2.48E-04	1.61E-02	2.91E-05	1.62E-03
Depth of Water	2.48E-04	1.61E-02	2.88E-05	1.62E-03
Dry deposition velocity	6.47E-06	7.60E-06	9.42E-06	1.81E-05
Precipitation	2.27E-06	1.11E-05	3.71E-05	6.62E-05
Wet deposition velocity	2.27E-06	1.11E-05	3.71E-05	6.62E-05
overall Mass Transfer Coefficient for Free ion and Inorganic complex (water-sediment)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
overall Mass Transfer Coefficient for DOM complex (water-sediment)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Resuspension Velocity	0.00E+00	0.00E+00	1.15E-07	0.00E+00
Settling Velocity	0.00E+00	0.00E+00	1.15E-07	0.00E+00
$\log K_d$ of Water	0.00E+00	0.00E+00	1.15E-07	0.00E+00
SS conc. In water	0.00E+00	0.00E+00	1.15E-07	0.00E+00
Background Conc. For Soil	0.00E+00	0.00E+00	1.15E-07	0.00E+00

(볼드체: SI가 0.5 이상)

토양의 오염도 예측결과에 대해서는 모든 물질에서 토양의 배경농도 (Background Conc. for Soil)가 높은 민감도를 보였고, 나머지 매개변수들은 모두 낮은 민감도를 보였다[표 4-2].

[표 4-2] 토양 중금속 오염도의 민감도 분석 결과

매개변수	Cd	Ni	Pb	Zn
Background Conc. for Soil	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00
Depth of Surface Soil	2.84E-03	1.47E-05	1.34E-03	5.42E-04
Soil Solid Density	2.84E-03	1.47E-05	1.34E-03	5.42E-04
Available Fraction from Soil Background Conc. (FavaBCs)	2.15E-03	1.71E-04	1.02E-03	7.70E-04
Solid runoff rate	2.12E-03	1.69E-04	1.02E-03	7.67E-04
pH of Soil Water	8.10E-04	2.28E-03	4.13E-05	8.71E-05
Soil Organic Matter	2.07E-05	1.13E-06	0.00E+00	5.53E-07
Water runoff rate	1.97E-05	1.13E-06	2.72E-06	1.29E-06
Area of Soil	1.15E-05	2.12E-04	1.52E-05	4.72E-04
Dry deposition velocity	1.97E-06	5.65E-07	1.63E-06	2.21E-06
Wet deposition velocity	9.86E-07	5.65E-07	5.98E-06	7.74E-06
Precipitation	6.57E-07	5.65E-07	5.98E-06	7.74E-06
Basal flow rate	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
overall Mass Transfer Coefficient for Free ion and Inorganic complex in soil (surface-deep)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
overall Mass Transfer Coefficient for DOM complex in soil (surface-deep)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Leaching rate of surface soil	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Depth of Deep soil	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Leaching rate of deep soil	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Background Conc. for Sedi	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

(볼드체: SI가 0.5 이상)

저토의 오염도 예측결과에 대해서는 모든 물질에서 저토의 배경농도 (Background Conc. for Sedi)가 높은 민감도를 보였고, 나머지 매개변수 들은 모두 낮은 민감도를 보였다[표 4-3].

[표 4-3] 저토 중금속 오염도의 민감도 분석 결과

매개변수	Cd	Ni	Pb	Zn
Background Conc. for Sedi	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00
surface sediment particle burial rate	5.43E-05	4.33E-06	2.61E-05	1.95E-05
Available Fraction from Soil Background Conc. (FavaBCs)	5.13E-05	4.33E-06	2.53E-05	1.95E-05
$\log K_d$ of Sediment	3.15E-05	4.07E-06	1.99E-07	1.60E-04
Depth of Surface Sediment	3.05E-05	2.54E-06	1.51E-05	1.16E-05
Sediment particle mixing rate	2.20E-05	2.04E-06	1.08E-05	8.37E-06
Background Conc. for Soil	8.50E-06	2.54E-07	3.39E-06	1.86E-06
Settling Velocity	6.50E-06	2.54E-07	3.39E-06	9.30E-07
deep sediment particle burial rate	4.00E-06	2.54E-07	1.79E-06	1.40E-06
Depth of Deep Sediment	1.75E-06	2.54E-07	7.97E-07	4.65E-07
Resuspension Velocity	1.50E-06	2.54E-07	5.98E-07	9.30E-07
overall Mass Transfer Coefficient for Free ion and Inorganic complex (water-sediment)	1.50E-06	2.54E-07	0.00E+00	9.30E-07
overall Mass Transfer Coefficient for DOM complex (water-sediment)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Area of Sediment	0.00E+00	0.00E+00	1.99E-05	0.00E+00

(볼드체: SI가 0.5 이상)

민감도 분석 결과 모든 물질에서 유속(Water flow rate), 토사유출속도(Solid runoff rate), 토양의 자연함유량 중 공극수에 의해 용출되는 비율(FavaBCs), 토양의 배경농도(Background Conc. for Soil), 저토의 배경농도(Background Conc. for Sedi)가 민감도가 높은 것으로 판단되었다. 환경 매체별 배경농도는 이미 많은 선행연구에 의해 관측치가 조사되었기 때문에 최적화를 진행할 때개변수에서 제외하였다. 최종적으로 배경농도를 제외한 나머지 세 개의 변수들로 최적화를 진행하였다.

제 2 절 최적화 방법

PEST(Model Independent Parameter Estimation and Uncertainty Analysis) 소프트웨어를 사용하여 실측값의 평균값과 모형 예측값의 평균값 비교를 통해 잔차제곱의 합을 최소화하는 매개변수 세트를 찾고자 한다. 최적화의 목적함수는 다음과 같다(김희석, 2016).

$$SSR = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n (\bar{O}_i - \bar{P}_i)^2$$

i : 해당 환경 매체(compartment No.)

n : 환경 매체 개수

O_i : 실측 농도

\bar{O}_i : 실측 농도의 기하 평균값

P_i : 예측농도

\bar{P}_i : 20년 모의기간 동안 예측된 농도의 기하 평균값

앞서 모형의 평가에서 사용된 실측값을 두 개의 독립적인 Dataset으로 분류하여 Dataset 1로 모형 최적화를 진행한 다음에 Dataset 2로 모형의 예측결과의 신뢰성을 평가하였다[표 4-4]. 유속(Water flow rate)과 토사유출속도(Solid runoff rate)의 경우 현재 모형에 적용되고 있는 값의 -50%와 +50%의 범위에서 최적화를 진행하였으며, 토양 공극수에 의해 용출되는 자연함유량 비율(FavaBCs)은 앞서 수집된 데이터들의 최솟값과 최댓값의 범위로 최적화를 진행하였다.

[표 4-4] 모형 최적화에 사용되는 실측값

중금속	환경매체	Dataset 1			Dataset 2		
		평균	최대	최소	평균	최대	최소
Cd	지표수 (mg/L)	9.71E-04	2.06E-02	1.00E-05	9.71E-04	1.84E-02	1.00E-05
	토양 (mg/kg)	1.04E-01	3.71E+00	5.00E-02	1.05E-01	9.81E+00	5.00E-02
	저토 (mg/kg)	8.42E-01	4.25E+01	4.00E-02	8.39E-01	3.40E+01	2.00E-02
Ni	지표수 (mg/L)	1.67E-03	1.03E-02	6.00E-04	1.65E-03	7.80E-03	5.00E-04
	토양 (mg/kg)	1.05E+01	9.64E+01	5.00E-01	1.05E+01	1.64E+02	2.00E-01
	저토 (mg/kg)	1.94E+01	1.86E+02	1.90E+00	1.93E+01	1.77E+02	1.30E+00
Pb	지표수 (mg/L)	1.03E-03	2.77E-01	1.00E-05	1.02E-03	2.53E-01	1.00E-05
	토양 (mg/kg)	2.01E+01	1.60E+02	3.30E+00	2.01E+01	2.75E+02	2.70E+00
	저토 (mg/kg)	2.73E+01	2.71E+02	4.70E+00	2.73E+01	1.94E+02	1.90E+00
Zn	지표수 (mg/L)	5.01E-03	2.57E+00	7.00E-05	4.99E-03	2.56E+00	7.00E-05
	토양 (mg/kg)	8.10E+01	5.93E+02	1.81E+01	8.11E+01	7.68E+02	1.77E+01
	저토 (mg/kg)	1.25E+02	3.05E+04	1.40E+01	1.25E+02	1.40E+04	7.10E+00

유속은 기존의 모형 설정값 $1.15E+06 m^3/hr$ 에서 최적화 이후 $1.68E+06 m^3/hr$ 로 매개변수 값이 증가하였으며, 토사유출속도는 기존의 모형 설정값 $3.21E-04 g/m^2$ 에서 최적화 이후 $1.61E-04 g/m^2$ 로 매개변수 값이 감소하였다[표 4-5].

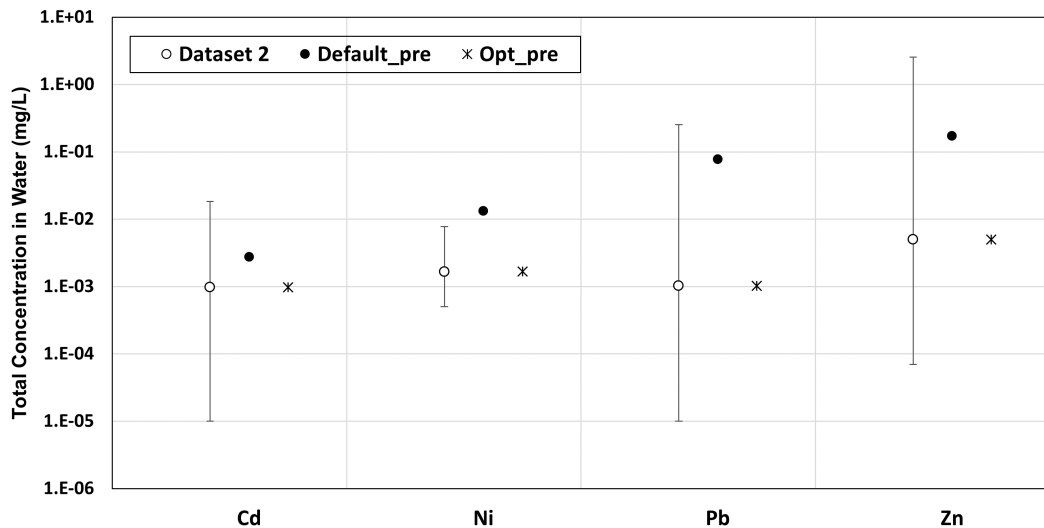
FavaBCs값의 최적화 결과, Cd은 32.7%에서 30.4%로, Ni은 2.60%에서 0.78%로, Pb은 15.7%에서 0.50%로, Zn은 11.8%에서 0.71%로 모든 물질에서 감소하는 경향을 보였다[표 4-5]. 특히 Pb은 FavaBCs 범위의 최솟값인 0.50%로 최적화가 완료되었는데, 이는 지표수에서의 모형 예측결과의 최솟값($2.65E-03 mg/L$)이 최적화에 사용된 Dataset 1의 지표수 오염도 평균값($1.03E-03 mg/L$)보다 높게 나타났기 때문으로 보인다.

[표 4-5] 최적화 결과

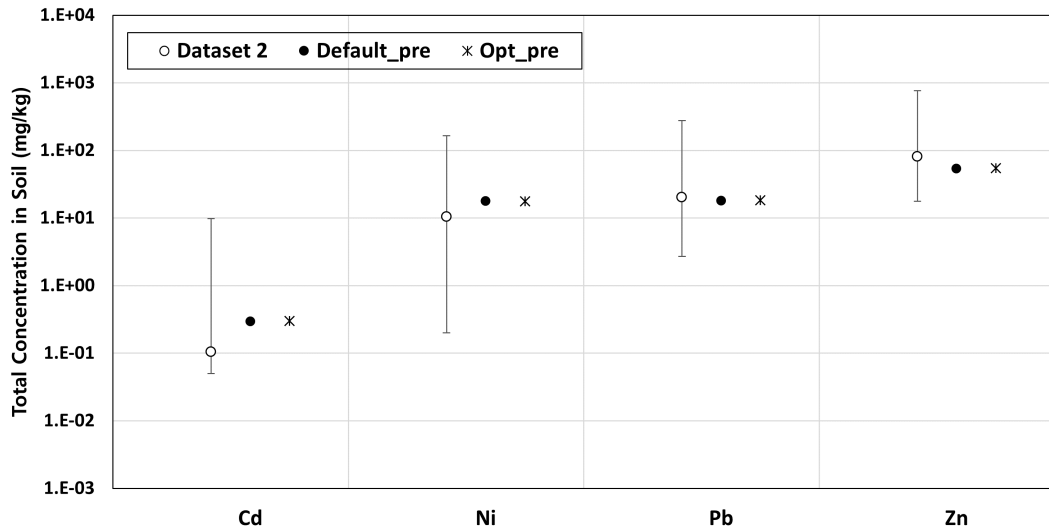
매개변수		모형 설정값	최적화된 값
유속 (m^3/hr)		1.15E+06	1.68E+06
토사유출속도 (g/m^2)		3.21E-04	1.61E-04
토양 공극수에 의해 용출되는 자연함유량 비율 (FavaBCs, %)	Cd	32.7	30.4
	Ni	2.60	0.78
	Pb	15.7	0.50
	Zn	11.8	0.71

제 3 절 최적화된 모형의 신뢰성 평가

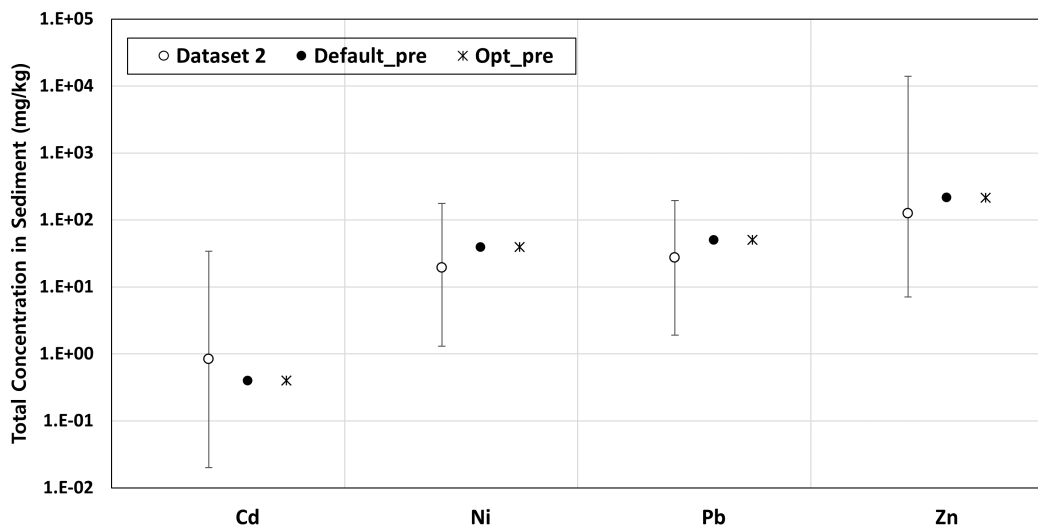
Dataset 1을 통해 최적화된 모형에 PRTR 배출량을 적용하여 계산된 모형 예측결과를 Dataset 2와 비교하여 최적화된 모형의 신뢰성을 평가하였다. 지표수에서 실측값의 평균값과 기존 모형 예측값의 평균값 차이는 Cd 2.8배, Ni 8.0배, Pb 75.6배, Zn 34.7배였고, 모형의 매개변수 최적화를 진행한 결과, Cd, Ni, Pb, Zn 모든 물질에 대해 최적화된 모형 예측값이 실측값과 거의 동일하게 나타났다[그림 4-1]. 토양과 저토의 경우에는 여전히 자연함유량의 영향이 크게 나타나 최적화 전후로의 모형 예측결과가 크게 변동되지 않았다[그림 4-2, 4-3]. 최적화 결과, 모든 매체에 실측값의 평균값과 모형 예측값의 평균값 차이가 감소하여 모형의 최적화가 잘 진행된 것으로 판단된다.



[그림 4-1] 최적화된 모형의 지표수 예측력 평가
(Dataset 2: 실측값, Default_pre: 기존 모형 예측값의 평균값,
Opt_pre: 최적화된 모형 예측값의 평균값)



[그림 4-2] 최적화된 모형의 토양 예측력 평가
 (Dataset 2: 실측값, Default_pre: 기존 모형 예측값의 평균값,
 Opt_pre: 최적화된 모형 예측값의 평균값)



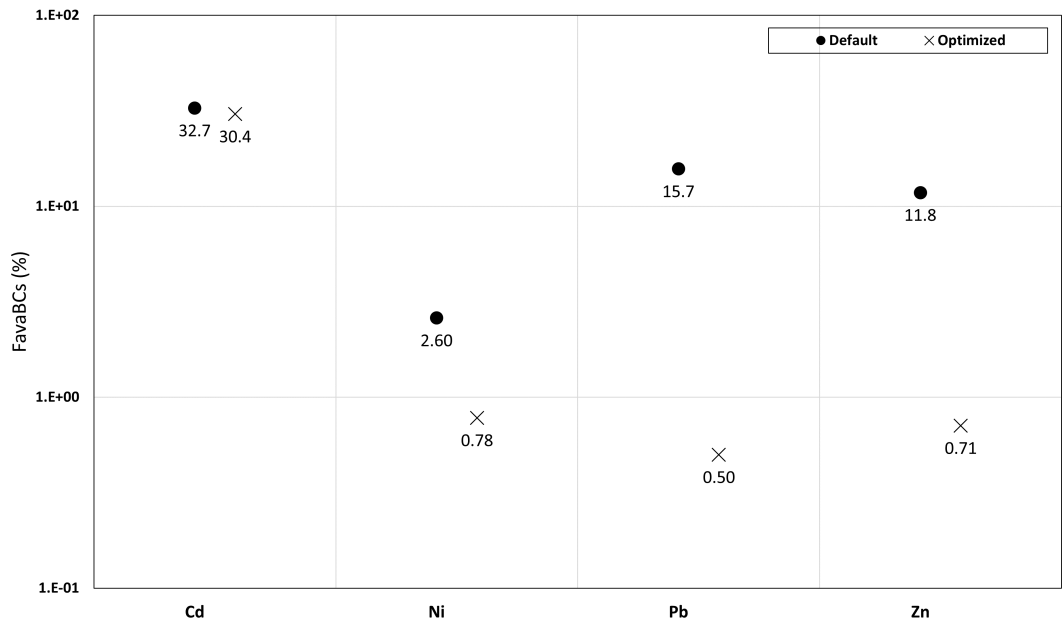
[그림 4-3] 최적화된 모형의 저토 예측력 평가
 (Dataset 2: 실측값, Default_pre: 기존 모형 예측값의 평균값,
 Opt_pre: 최적화된 모형 예측값의 평균값)

제 5 장 매개변수값 비교평가

제 1 절 기존 매개변수값과 최적화 결과 비교

매개변수의 최적화 이후, $Pb > Zn > Cd > Ni$ 순으로 기존 모형의 FavaBCs값과 큰 차이를 보이며 최적화된 FavaBCs값이 모든 중금속에서 감소하는 결과를 보였다[그림 5-1]. 기존 모형에 설정되었던 FavaBCs값은 토양 중 중금속 형태를 구분하는 연속추출방법이 아닌, 국립환경과학원(2005)에서 제시한 단일용출법(0.1N HCl 가용성법) 실험결과 값으로 사용하였다. 김경웅(1997) 연구에 의하면 0.1N HCl을 용출액을 사용하여 전함량에서 용출되는 중금속 함량을 살펴보면 환원태(Fe /Mn oxide bound)까지 분석될 가능성이 크다고 알려져 있다. 이러한 이유로 기존 모형의 FavaBCs값이 높게 설정되어, 앞선 모형 예측결과로 모든 중금속 물질에 대해 지표수에서 상당히 고평가된 경향이 나타난 것으로 생각된다.

단일용출법은 연구목적에 따른 적정 용출액을 선별하기가 어렵고, 추출된 함량이 지닌 과학적 의미를 명확히 파악하기 어렵다는 단점이 있다(한협조 외, 2020). 선행연구에 따르면 토양 내 중금속의 잠재적인 이동성을 이해하기 위해서는 단일용출법에 의한 단순한 비교보다는 연속추출방법으로 중금속 형태를 검토하는 것이 더 유용하다고 알려져 있다(L. Ramos et al., 1994; T. Sterckeman et al., 2000; Kabala and Singh, 2001; 정구복 외, 2005). 따라서 기존 문헌들의 실험결과를 통해 모형에 입력할 매개변수값을 선정할 때는 단일용출법에 의한 결과보다는 연속추출방법에 의한 결과를 사용하는 것이 모형의 예측력을 높이는데 더 적합할 것으로 판단된다.



[그림 5-1] FavaBCs값의 비교

제 2 절 실측값 분포와 최적화 결과 비교

실제 환경에서 이동성이 있다고 알려진 치환태는 Tessier et al.(1979) 연구진이 고안한 연속추출방법에 따라 Exchangeable 형태와 Carbonate bound 형태로 토양 내 중금속 형태가 또다시 세분화되어 설명될 수 있다. 모형 최적화 결과로 나온 FavaBCs값이 실제 환경 중 어느 중금속 형태에 있는지를 파악하기 위해, 앞서 수집된 실측값을 활용하여 Exchangeable 형태의 분포, 치환태(Exchangeable + Carbonate bound)의 분포, 최적화된 FavaBCs값을 서로 비교하였다[그림 5-2].

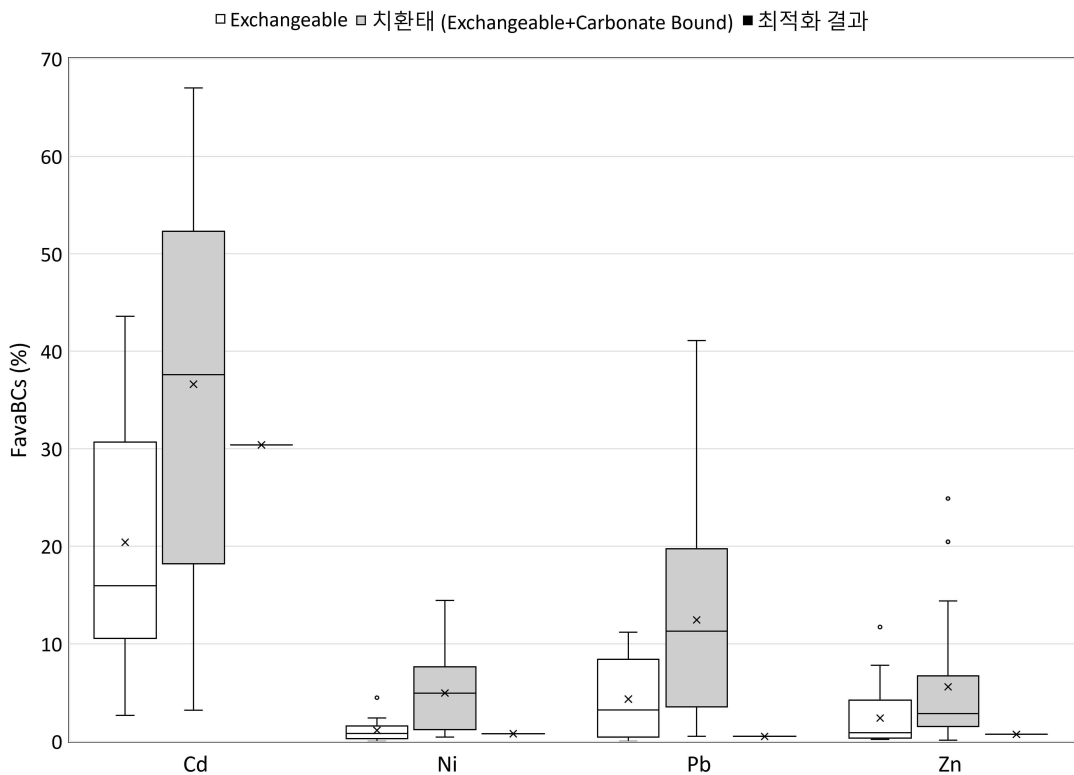
먼저 치환태 분포와 최적화된 FavaBCs값을 비교해보면, 물질별 치환태 분포의 중앙값과 최적화 결과의 차이는 Cd 1.24배, Ni 6.33배, Pb 22.6배, Zn 4.04배로 나타났다. 모든 중금속 물질의 최적화된 결과가 각 치환태 분포 안에 존재하긴 하지만, Cd의 최적화 결과만이 치환태 분포와 비슷한 양상을 보이는 것으로 판단되고, 나머지 Ni, Pb, Zn의 최적화 결과는 각 치환태 분포의 최솟값 ~ 제1분위수 범위에 존재했다.

다음으로는 Exchangeable 형태 분포와 최적화된 FavaBCs값을 비교하였다. Exchangeable 형태 분포의 중앙값과 최적화 결과의 차이는 Cd 0.52배, Ni 1.03배, Pb 6.44배, Zn 1.27배로 나타났다.

Cd의 경우 Exchangeable 형태 분포의 중앙값이 최적화 결과보다 작게 관측되어, 모형에 전제된 환경조건에서 Cd은 치환태의 이동성을 갖는다고 확인되었다.

Ni의 Exchangeable 형태 분포의 중앙값과 최적화 결과는 각각 0.80%, 0.78%로 상당히 비슷하게 나타났고, Zn도 각각 0.89%, 0.70%로 나타나, Ni과 Zn은 모형에 전제된 환경에서 Exchangeable 형태와 비슷한 이동성을 갖는다고 확인되었다.

Pb의 경우 최적화된 FavaBCs값이 Exchangeable 형태 분포의 중앙값인 3.22%보다 훨씬 작은 0.50%로 설정되었다. 이는 모형에 전제된 환경 조건에서 Pb은 자연함유량 중 공극수에 의해 거의 용출되지 않아 자연적으로는 환경 내 이동성이 거의 없다고 판단된다.



[그림 5-2] FavaBCs의 실측값 분포와 최적화 결과 비교

본 연구에 사용된 중금속 다매체 동태모형에서는 토양의 중금속 자연 함유량이 FavaBCs에 따라 환경 동태 프로세스에 유입되고, 이후 K_d 를 이용하여 입자상과 용존상 형태로 종분화되어 다매체 오염도 예측에 영향을 준다. 이때 토양의 K_d 값은 pH, SOM(Soil Organic Matter), 총 중금속 함량을 설명변수로 하는 GPF(General Purpose Freundlich)식을 사용하여 추정하고 있다(국립환경과학원, 2020; S. Sauvé et al., 2000). 모형에서는 국내 관측값을 바탕으로 토양 공극수의 pH를 6.75로 설정하였는데,

이는 Tessier et al.(1979)의 연속추출방법에서 Exchangeable 형태의 중금속을 추출할 때 사용되는 용출액의 pH(중성)와 비슷한 값을 가지므로, Cd을 제외한 중금속 물질들의 최적화된 FavaBCs값이 Exchangeable 형태 분포의 중앙값과 비슷한 결과를 얻게 되었다고 생각된다.

반면에 Cd의 FavaBCs값은 다른 물질들과는 달리 치환태 분포의 중앙값과 비슷한 양상을 보인다. Cd은 pH 8 이하에서 용존상 형태의 Cd^{2+} 로 대부분 존재하기 때문에 이동도가 크게 나타난다(한국환경정책평가연구원, 2003). 앞서 실제 환경 중에서 관측된 Cd의 치환태 분포가 넓은 범위에서 균등분포(유의수준 0.1)로 존재하는 것을 적합도 검정을 통해 확인하였다. 따라서 다른 중금속 물질들보다 토양의 자연함유량에서 공극수에 의해 쉽게 용출될 수 있는 양상을 보이며, Cd의 최적화 결과 역시 Exchangeable 형태 분포의 중앙값과 치환태 분포의 중앙값 사이에 위치하는 것으로 보인다.

자연계로 유출된 대부분의 Pb은 토양층에 강하게 유착되어 있고 매우 적은 양만이 지하수 또는 지표수로 유출되며, 특히 유기물함량이 높고 pH 6~8의 조건에서 Pb은 비용해성 유기 납착화합물을 형성한다고 알려져 있다(김효식과 최상일, 2008; 한국환경정책평가연구원, 2003). 따라서 모형에 설정된 pH의 조건에 의해 이동성이 낮게 나타나게 되어, FavaBCs값이 다른 물질들에 비해 작게 최적화가 된 것으로 생각된다.

모형에 전제된 다양한 환경조건에 의해 FavaBCs값이 영향을 많이 받는 것이 확인되었다. 실제로 FavaBCs는 토양의 pH, 양이온교환능력, 유기물함량 등 토양의 물리화학적 특성 혹은 실험방법에 따라서도 다양한 값을 가지기 때문에(한협조 외, 2021), 모형의 입력 매개변수값 선정 시 다양한 조건에서 관측되는 문헌 데이터보다는 최적화를 통해 선정하는 것이 적절한 것으로 보인다.

제 6 장 결론

제 1 절 연구결과 요약 및 고찰

본 연구에서는 최적화를 통해 중금속 다매체 동태모형에 적합한 FavaBCs값을 중금속 물질별로 구하였으며, 그 결과 모든 매체에서의 실측값과 모형 예측값의 차이를 1 order 이내로 낮추어 모형의 예측력을 약 3~29배 개선하였다. 또한, 모형에 적합한 FavaBCs분포에 따른 모형 예측결과의 불확실성을 정량적으로 평가하였다.

최적화된 FavaBCs값을 물질별로 실제 환경 내 관측되는 분포와 비교해본 결과, 모형에 전제된 환경조건에서는 토양의 자연함유량 중 공극수에 의해 용출되는 중금속이 Cd은 치환태(Exchangeable + Carbonate bound), Ni, Pb, Zn은 Exchangeable 형태와 비슷한 것으로 확인되었다.

기존 문헌을 통해 다른 중금속 형태보다 이동도가 크다고 알려진 치환태의 환경 중 실측값을 수집하여 해당 분포의 대푯값을 모형에 매개변수로 입력하는 방법도 가능하지만, 본 연구결과, 모형에 최적화된 FavaBCs값은 환경 중 분포의 대푯값보다도 더 작은 값을 나타냄을 확인하였다. 즉, 모형의 매개변수에 입력할 하나의 값을 기존 문헌을 통해 얻은 광범위한 분포에서 대푯값을 찾아 사용한다는 것은, 민감도가 높은 모형 매개변수에 대해서는 적절한 방법이 아닐 수 있다는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구의 대상 물질 외에도 추가적인 중금속 물질에 대해 모형에 적합한 FavaBCs값을 찾고자 한다면 최적화를 진행하거나, 모형에 전제된 환경조건과 부합하는 FavaBCs 실측자료 혹은 중금속의 형태 등을 잘 파악하여, 그 범위 안에서 대푯값을 선정하는 것이 중요하다.

매개변수의 최적화 결과, 중금속별 FavaBCs값은 Cd 30.4%, Ni 0.78%, Pb 0.50%, Zn 0.71%로 나타났다. Pb의 최적화 결과가 가장 작게 나타났는데, 이는 토양의 중금속 자연함유량 중 공극수에 의해 용출될 수 있는 중금속 함량이 다른 물질들에 비해 적다는 것을 의미한다. 하지만 인위적 배출이 있을 때 지표수에서 모형 예측결과의 PUF값과 토양의 중금속 자연함유량에서 지표수로 이동하는 용존상 분율의 PUF값이 비슷하게 나타나는 Cd, Ni, Zn과는 달리, Pb은 각각의 PUF값이 약 5.7배 정도로 차이가 크게 나타났다. 이는 Pb이 다른 물질들에 비해 배출량의 영향을 크게 받을 수 있음을 시사한다.

모형에 입력되는 매개변수의 불확실성이 크고 민감도가 높을수록 모형 예측결과의 불확실성은 증가한다. 본 연구에서는 Cd, Ni, Pb, Zn 모두 지표수에서의 중금속 오염도 예측 시 FavaBCs가 다른 매개변수들에 비해 민감도가 높은 것으로 나타났으며, FavaBCs 분포에 따른 지표수에서의 모형 예측결과의 PUF값이 Pb(73.7) > Zn(27.1) > Cd(9.2) > Ni(2.6) 순으로 크게 나타났다. 이는 중금속 다매체 동태모형을 활용하여 지표수 내 중금속 오염도를 예측할 때 Pb > Zn > Cd > Ni 순으로 FavaBCs값 선정하는 것을 중요하게 고려해야 한다는 것을 의미한다.

본 연구에서는 한정된 데이터로 불확실성 평가를 진행할 수 있는 Monte-Carlo Simulation 방법을 활용하였고, 수집된 FavaBCs의 분포를 설정해주기 위해 적합도 검정(Anderson-Darling Test)을 진행하였다. 적합도 검정의 귀무가설은 수집한 데이터가 특정분포를 따르는 것이고, 대립가설은 수집한 데이터가 특정분포를 따르지 않는 것이다. 즉, 적합도 검정 결과, 유의확률이 유의수준보다 크게 나올수록 수집한 데이터의 분포를 잘 설명해주는 것이다.

Pb은 수집된 데이터 개수가 연구 대상 물질 중에서 두 번째로 많았음

에도 불구하고, 적합도 검정 결과 상대적으로 낮은 유의수준인 0.01에서 로그 정규분포로 설정되었다. 이로 인해 FavaBCs 분포 자체의 불확실성이 다른 물질들에 비해 크기 때문에, 지표수에서의 PUF값이 가장 크게 나타난 것으로 보인다. 이러한 결과는 수집된 데이터의 개수가 많아질수록 오히려 매개변수의 환경 중 분포 특성을 알맞게 나타내기가 어려워질 수 있어, 불확실성이 더욱 커질 수 있음을 시사한다.

Cd의 경우, 실제 환경 중에서 관측되는 FavaBCs 분포의 범위가 가장 넓게 나타났음에도, 유의수준 0.1에서 FavaBCs의 분포를 균등분포로 적합도 검정을 통해 적절하게 설정해주어, FavaBCs 분포 자체의 불확실성이 작게 나타나 지표수에서의 PUF값도 작게 나타난 것으로 보인다. 따라서 제한된 데이터로 연구를 진행할 경우, 수집된 데이터의 개수보다는 적합도 검정을 통해 데이터의 확률분포를 얼마나 잘 나타내는지 매개변수의 불확실성을 줄이는데 더 중요하게 작용한다는 것을 보여준다.

제 2 절 연구의 의의 및 한계점

본 연구에서는 모형 예측결과에 큰 불확실성을 주는 매개변수에 기존 문헌으로부터 데이터를 광범위하게 수집하여 해당 분포에서 대푯값을 사용하는 것은 적절한 방법이 아니었음을 확인하였고, 최적화를 통해 모형에 적합한 FavaBCs값을 찾아낸 것에 큰 의의가 있다. 이는 향후 다매체 환경 내 중금속의 동태를 파악하는 연구 및 모형 개선에 참고자료로 활용될 수 있을 것이라 기대된다.

모형 예측결과에 민감도가 큰 매개변수의 분포에 따른 모형 예측결과에 대한 불확실성을 환경 매체별 그리고 중금속 물질별로 정량적으로 평가하였다. 선행연구를 통해 FavaBCs가 토양과 지표수 오염도 예측 시 큰 불확실성을 주는 것이 확인되었지만, 중금속 물질별로 FavaBCs가 환경 매체별 오염도에 주는 영향을 정량적으로 파악하는 연구는 극히 드물었다. 본 연구에서는 FavaBCs의 분포에 따른 모형예측의 불확실성을 정량화함으로써 모형이 고평가되거나 저평가되는 원인을 규명하였다. 이러한 결과는 다매체 환경의 관점에서 중금속 오염원의 관리가 이루어져야 함을 시사하였으며, 추후 다매체 동태모형의 개선 방향 및 중금속 물질별 수질 모니터링 계획 수립에 도움이 될 수 있을 거라 생각된다.

본 연구의 가장 큰 한계점은 데이터의 부족이었다. 단일용출법이 가장 편리하면서도 비교적 정확하게 이동성이 높은 중금속 함량을 예측할 수 있으므로(한협조 외, 2020), 많은 시간과 비용을 요구하는 연속추출방법에 비해 현재까지는 토양 내 중금속 오염평가 방법으로 단일용출법이 널리 이용되고 있다. 하지만 본 연구를 통해 단일용출법으로는 토양 내 중금속 이동도를 적절하게 설명할 수 없음을 확인하였기에, 향후 연속추출방법을 이용한 오염되지 않은 토양에서의 중금속 이동도에 대한 연구

가 많이 이루어질 것이라 기대된다.

중금속 배출량도 모형의 예측결과에 큰 불확실성으로 작용한다. FavaBCs 또는 자연함유량이 모형 예측결과에 민감도가 높은 매개변수로 나타났지만, 불확실성 평가 결과 Pb의 경우 배출량에 의해서도 큰 영향을 받는 것이 확인되었다. 따라서 좀 더 정확한 평가가 이루어지기 위해서는 추가적인 매체별 중금속 배출량 추정 연구가 필요하다.

중금속은 중분화된 형태에 따라 위해성이 크게 달라지기 때문에 다매체 환경에서의 동태를 파악하는 연구가 상당히 중요하다. 토양 내 중금속 이동도 연구에 사용된 연속추출방법은 대부분 산화수가 +2가인 중금속에 한정되어 사용되고 있다(Tessier et al., 1979). 즉, 현재까지 중금속의 이동도 연구를 진행할 수 있는 중금속 물질이 상당히 제한적이기 때문에, 향후 기술이 더 발전될 수 있기를 기대한다.

참 고 문 헌

- 국립환경과학원. (2005). 토양오염기준 평가 및 확립에 관한 연구(Ⅱ).
- 국립환경과학원. (2017). 환경유래 식품오염물질 다매체통합모니터링(Ⅱ).
- 국립환경과학원. (2020). 중금속의 다매체 예측모형 개발 및 적용성 평가(Ⅱ).
- 국립환경과학원. (2021). 중금속의 다매체 예측모형 개발 및 적용성 평가(Ⅲ).
- 국립환경연구원. (2004). 토양오염기준 평가 및 확립에 관한 연구(Ⅰ).
- 김경웅. (1997). 달성광산지역 토양의 중금속함량 분석결과와 평가. 지하수토양환경, 4(1), 20-26.
- 김경태, 나공태, 김종근, 김은수, 김종관, 심원준. (2015). 고현만의 조선소 주변 표층해수 중의 용존 중금속 농도 분포. 한국해양환경·에너지학회지, 18(1), 36-44.
- 김명진, 장미정. (2011). 부산 신항만 준설퇴적물로부터 중금속의 연속추출에 관한 연구. 대한환경공학회지, 33(2), 93-102.
- 김중호, 곽병규, 신치범, 전원진, 이종협. (2009). 배출량산정모델과 다중매질모델링을 이용한 환경오염물질의 노출평가 및 위해도 평가. 화학공학, 47(2), 248-257.
- 김효식, 최상일. (2008). 사격장 납 오염토양 복원을 위한 토양세척시 HCl과 EDTA의 영향 연구. 지하수토양환경, 13(1), 60-66.
- 김희석. (2016). 다매체동태모형 최적화를 위한 농도 관측자료의 선택이 예측의 불확실성에 미치는 영향. 서울대학교 박사학위논문.
- 물환경정보시스템. (2011-2020). 수질측정망 자료조회. <http://water.nier.go.kr/>
- 물환경정보시스템. (2012-2019). 퇴적물측정망 자료조회. <http://water.nier.go.kr/>
- 박동혁, 조윤철, 최상일. (2010). 연속 안정화 공법을 이용한 중금속 오염 농경지 토양 안정화 처리를 위한 Column 실험 연구. 지하수토양환경, 15(4), 39-45.
- 박수진, 손연규, 홍석영, 박찬원, 장용선. (2010). 한국 주요 토양유형의 공간적 분포와 토양형성요인을 이용한 예측가능성 평가. 대한지리학회지, 45(1), 95-118.
- 연규훈. (2007). 광물찌꺼기의 지구화학적 특성 평가. 광해방지기술, 1(1), 76-87.

- 오창환, 유연희, 이평구, 이영엽. (2003). 용출액의 pH 변화가 토양내 중금속 용출에 미치는 영향과 그에 따른 국내 토양 오염 공정시험방법의 문제점. 자원환경지질, 36(3), 159-170.
- 윤정기, 김동호, 김태승, 박종겸, 정일록, 김종하, 김혁. (2009). 우리나라 토양의 중금속 자연배경농도 평가. 지하수토양환경, 14(3), 32-39.
- 이병규, 고일하, 김행아. (2005). 단계별추출법에 의한 울산지역 토양 중의 중금속 Partitioning 특성연구. 대한환경공학회지, 27(1), 25-35.
- 이진수, 전효택. (2004). 금속광산지역 독성 중금속원소들의 인체 위해성 평가. 자원환경지질, 37(1), 73-86.
- 이홍길, 김지인, 노회정, 박정의, 김태승, 윤정기. (2016). 농경지 및 공장지역 토양 내 중금속 존재형태와 토양 특성과의 상관성 평가. 지하수토양환경, 21(6), 169-178.
- 정구복, 김민경, 이종식, 김원일, 김건엽, 고병구, 강기경, 권순익. (2011). 태안지역 강우의 중금속 함량 평가. 한국환경농학회지, 30(2), 143-149.
- 정구복, 김원일, 이종식, 김진호, 신중두, 윤순강. (2005). 토양특성별 중금속 유효도와 토양오염 평가방법의 개선점. 한국환경농학회지, 24(2), 106-116.
- 정승우. (2003). 토양오염물질의 물리, 화학적 특성과 이동성에 따른 환경영향평가 방안. 기본연구보고서, 2003, 1-208.
- 정자은. (2021). 습지를 포함한 다매체 환경 중 유,무기 수은 동태 예측 모형의 개발 및 평가 -양수리 지역의 사례 연구. 서울대학교 박사학위논문.
- 제주지역환경기술개발센터. (2009). 제주지역 토양오염기준 설정을 위한 연구. 토양지하수정보시스템. (2011-2019). 토양측정망 지역별 통합 데이터 조회.
<https://sgis.nier.go.kr/web>
- 한협조, 고명수, 고주인, 이종운. (2020). 토양의 중금속 오염평가를 위한 토양용출법 조사. 한국자원공학회지, 57(5), 471-482.
- 한협조, 송창우, 이종운. (2021). 토양의 물리화학적 특성이 중금속 단일용출법에 미치는 영향에 대한 통계학적 연구. 자원환경지질, 54, 259-269.
- 현성수, 김세라, 이민규, 감상규. (2017). 제주도 토양 중 중금속의 화학적 형태. 한국환경과학회지, 26(7), 847-858.
- 화학물질종합정보시스템. (2019). 화학물질 배출,이동량 정보.

<https://icis.me.go.kr/prtr/main.do>

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C., Petrella, F. (2002). Heavy metals in agricultural soils from Piedmont, Italy. Distribution, speciation and chemometric data treatment. *Chemosphere*, 49(6), 545-557.
- Ahn, Y., Yun, H. S., Pandi, K., Park, S., Ji, M., Choi, J. (2020). Heavy metal speciation with prediction model for heavy metal mobility and risk assessment in mine-affected soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(3), 3213-3223.
- Alvarez, J. M., Lopez-Valdivia, L. M., Novillo, J., Obrador, A., Rico, M. I. (2006). Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma*, 132(3-4), 450-463.
- Arunachalam, J., Emons, H., Krasnodebska, B., Mohl, C. (1996). Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. *Science of the total environment*, 181(2), 147-159.
- Asami, T., Kubota, M., Orikasa, K. (1995). Distribution of different fractions of cadmium, zinc, lead, and copper in unpolluted and polluted soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 83(3), 187-194.
- Beygi, M., Jalali, M. (2019). Assessment of trace elements (Cd, Cu, Ni, Zn) fractionation and bioavailability in vineyard soils from the Hamedan, Iran. *Geoderma*, 337, 1009-1020.
- Bose, S., Jain, A., Rai, V., Ramanathan, A. L. (2008). Chemical fractionation and translocation of heavy metals in *Canna indica* L. grown on industrial waste amended soil. *Journal of Hazardous Materials*, 160(1), 187-193.
- Burachevskaya, M. V., Mandzhieva, S. S., Bauer, T. V., Zamulina, I. V., Minkina, T. M., Mazarji, M. (2021, October). Comparative analysis of Cd fractional composition in soils under anthropogenic and artificial pollution. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 862, No. 1, p. 012019). IOP Publishing.
- Burachevskaya, M., Minkina, T., Mandzhieva, S., Bauer, T., Chaplygin, V.,

- Sushkova, S., Tsitsuashvili, V., Popileshko, Y. (2019). Chemical partitioning of Zn in soil: application of two sequential extraction procedures. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 19(2), 93–100.
- Chlopecka, A., Adriano, D. C. (1997). Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. *Science of the Total Environment*, 207(2-3), 195–206.
- Corrêa Nogueirol, R., Ferracciu Alleoni, L. R. (2013). Sequential extraction and speciation of Ba, Cu, Ni, Pb and Zn in soil contaminated with automotive industry waste. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 25(1), 34–42.
- Domańska, J. O. L. A. N. T. A. (2008). Sequential fractionation of lead in contaminated and non-contaminated soils. *Polish J. Soil Sci*, 41(2), 119–126.
- Förstner, U., Wittmann, G. T. (2012). *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer Science & Business Media.
- García-Miragaya, J., Sosa, A. M. (1994). Trace metals in Valencia lake (Venezuela) sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*, 77(1), 141–150.
- Gray, C. W., McLaren, R. G., Roberts, A. H., Condron, L. M. (2000). Fractionation of soil cadmium from some New Zealand soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31(9–10), 1261–1273.
- Honma, T., Ohba, H., Makino, T., Ohyama, T. (2015). Relationship between cadmium fractions obtained by sequential extraction of soil and the soil properties in contaminated and uncontaminated paddy soils. *Journal of Chemistry*, 2015.
- Jalali, M., Hemati, N. (2013). Chemical fractionation of seven heavy metals (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) in selected paddy soils of Iran. *Paddy and Water Environment*, 11(1), 299–309.
- Jalali, M., Khanboluki, G. (2008). Redistribution of zinc, cadmium, and lead among soil fractions in a sandy calcareous soil due to application of poultry litter. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1), 327–335.

- Jalali, M., Khanlari, Z. V. (2007). Redistribution of fractions of zinc, cadmium, nickel, copper, and lead in contaminated calcareous soils treated with EDTA. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 53(4), 519-532.
- Kabala, C., Singh, B. R. (2001). Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of environmental quality*, 30(2), 485-492.
- Kersten, M., Förstner, U. (1986). Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Science and Technology*, 18(4-5), 121-130.
- Khanlari, Z. V., Jalali, M. (2008). Concentrations and chemical speciation of five heavy metals (Zn, Cd, Ni, Cu, and Pb) in selected agricultural calcareous soils of Hamadan Province, western Iran. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 54(1), 19-32.
- Krasnodębska-Ostręga, B., Emons, H., Golimowski, J. (2001). Selective leaching of elements associated with Mn - Fe oxides in forest soil, and comparison of two sequential extraction methods. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 371(3), 385-390.
- Krishnamurti, G. S., Naidu, R. (2002). Solid- solution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soils. *Environmental science & technology*, 36(12), 2645-2651.
- Ladonin, D. V., Karpukhin, M. M. (2011). Fractional composition of nickel, copper, zinc, and lead compounds in soils polluted by oxides and soluble metal salts. *Eurasian Soil Science*, 44(8), 874-885.
- Li, Z., Shuman, L. M. (1996). Redistribution of forms of zinc, cadmium and nickel in soils treated with EDTA. *Science of the Total Environment*, 191(1-2), 95-107.
- Li, Z., Shuman, L. M. (1997). Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract-II. Redistribution among soil fractions. *Environmental Pollution*, 95(2), 227-234.
- Liang, S., Guan, D. X., Ren, J. H., Zhang, M., Luo, J., Ma, L. Q. (2014). Effect of aging on arsenic and lead fractionation and availability in soils: coupling sequential extractions with diffusive gradients in thin-films technique. *Journal of hazardous materials*, 273,

272-279.

- Liu, C. L., Chang, T. W., Wang, M. K., Huang, C. H. (2006). Transport of cadmium, nickel, and zinc in Taoyuan red soil using one-dimensional convective - dispersive model. *Geoderma*, 131(1-2), 181-189.
- Lu, Y., Zhu, F., Chen, J., Gan, H., Guo, Y. (2007). Chemical fractionation of heavy metals in urban soils of Guangzhou, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 134(1), 429-439.
- Md, A. K., Bal, R. S., Shigenao, K. (2011). Fractionation and mobility of cadmium, lead and zinc in some contaminated and non-contaminated soils of Japan. *Journal of Soil Science and Environmental Management*, 2(9), 241-249.
- Nannoni, F., Protano, G. (2016). Chemical and biological methods to evaluate the availability of heavy metals in soils of the Siena urban area (Italy). *Science of the Total Environment*, 568, 1-10.
- Narwal, R. P., Singh, B. R., Salbu, B. (1999). Association of cadmium, zinc, copper, and nickel with components in naturally heavy metal rich soils studied by parallel and sequential extractions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 30(7-8), 1209-1230.
- Orroño, D. I., Lavado, R. S. (2009). Distribution of extractable heavy metals in different soil fractions. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 21(4), 193-198.
- Ramos, L., Hernandez, L. M., Gonzalez, M. J. (1994). Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Donana National Park (Vol. 23, No. 1, pp. 50-57). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.
- Rauret, G. (1998). Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46(3), 449-455.
- Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H. E. (2000). Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental science & technology*,

34(7), 1125–1131.

- Sherene, T. (2010). Distribution of Different Fractions of Lead at Various Horizons of Contaminated Soil Pedons of Coimbatore District, Tamilnadu. *Nature, Environment and Pollution Technology*, 9(2), 447–452.
- Sipos, P., Németh, T., Mohai, I., Dódony, I. (2005). Effect of soil composition on adsorption of lead as reflected by a study on a natural forest soil profile. *Geoderma*, 124(3–4), 363–374.
- Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourrier, H. (2000). Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environmental Pollution*, 107(3), 377–389.
- Sungur, A., Soylak, M., & Ozcan, H. (2014). Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 26(4), 219–230.
- Sungur, A., Soylak, M., Yilmaz, E., Yilmaz, S., Ozcan, H. (2015). Characterization of heavy metal fractions in agricultural soils by sequential extraction procedure: the relationship between soil properties and heavy metal fractions. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 24(1), 1–15.
- Tang, X. Y., Cui, Y. S., Duan, J., Tang, L. (2008). Pilot study of temporal variations in lead bioaccessibility and chemical fractionation in some Chinese soils. *Journal of Hazardous Materials*, 160(1), 29–36.
- Tessier, A. P. G. C., Campbell, P. G., Bisson, M. J. A. C. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844–851.
- U.S. EPA. (2005a). Toxicological Profile for Nickel.
- U.S. EPA. (2005b). Toxicological Profile for Zinc.
- U.S. EPA. (2012). Toxicological Profile for Cadmium.
- U.S. EPA. (2020). Toxicological Profile for Lead.
- Van Zelm, R., Huijbregts, M. A. (2013). Quantifying the trade-off between

- parameter and model structure uncertainty in life cycle impact assessment. *Environmental science & technology*, 47(16), 9274–9280.
- Wong, S. C., Li, X. D., Zhang, G., Qi, S. H., Min, Y. S. (2002). Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China. *Environmental pollution*, 119(1), 33–44.
- Zahedifar, M. (2017). Sequential extraction of zinc in the soils of different land use types as influenced by wheat straw derived biochar. *Journal of geochemical Exploration*, 182, 22–31.
- Žemberyová, M., Bartekova, J., Hagarova, I. (2006). The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. *Talanta*, 70(5), 973–978.

부 록

[표 1] 2011 ~ 2020년 전국 하천수질측정망 자료(물환경정보시스템)

단위 : mg/L

통계치	Cd	Ni	Pb	Zn
평균	9.82.E-04	2.10.E-03	1.02.E-03	3.76.E-02
최대	2.06.E-02	1.03.E-02	2.77.E-01	2.57.E+00
최소	1.00.E-05	5.00.E-04	1.00.E-05	7.00.E-05
개수	32308	204	32461	663

[표 2] 2011 ~ 2019년 전국 토양측정망 자료(토양지하수정보시스템)

단위 : mg/kg

통계치	Cd	Ni	Pb	Zn
평균	1.84.E-01	1.36.E+01	2.46.E+01	9.36.E+01
최대	9.81.E+00	1.64.E+02	2.75.E+02	7.68.E+02
최소	5.00.E-02	2.00.E-01	2.70.E+00	1.77.E+01
개수	999	999	999	999

[표 3] 2012 ~ 2020년 전국 퇴적물측정망 자료(물환경정보시스템)

단위 : mg/kg

통계치	Cd	Ni	Pb	Zn
평균	4.26.E-01	2.29.E+01	3.03.E+01	2.10.E+02
최대	4.25.E+01	1.86.E+02	2.71.E+02	3.05.E+04
최소	2.00.E-02	1.30.E+00	1.90.E+00	7.10.E+00
개수	2638	2638	2638	2638

Abstract

The effects of the fractions of the natural content of heavy metals extracted by soil pore water on the prediction of fate and transport model for heavy metals in the multimedia environment

Jihyun Park

Department of Environmental Planning

The Graduate School of Environmental Studies

Seoul National University

Heavy metals emitted from various pollutants circulate and accumulate in the ecosystem over a long period due to their persistence, and they can cause toxicity in humans and the

environment. When conducting the risk assessment of heavy metals, it is important to quantify the concentration of heavy metals in the environment. Although accurate concentration can be found through sampling, the multimedia model is often used due to various problems. To increase the model prediction of the concentration of heavy metals in the environment, it is important to appropriately select an Available Fraction from Soil Background Concentration (FavaBCs) value. Finding the appropriate FavaBCs value for the model within the range of observation in the environment cannot be solved through improved sampling methods, so optimization should be used to find the best FavaBCs value for the model. Therefore, this study aims to quantitatively examine the uncertainty of the model prediction according to the distribution of FavaBCs using a heavy metal multimedia dynamic model and to find the suitable FavaBCs value for the model through optimization.

As a result of optimization, the prediction of heavy metal concentration in surface water, soil, and sediment improved by approximately 3 to 29 times. The optimized FavaBCs values were Cd 30.4%, Ni 0.78%, Pb 0.50%, and Zn 0.71%, and compared with the distribution of observation, Cd was similar to Exchangeable and Carbonate bound phase and Ni, Pb, and Zn were similar to Exchangeable phase under the environmental conditions premised on the model. As a result of quantifying the uncertainty of the model prediction according to the distribution of FavaBCs, the PUF values of the model prediction in the surface water were Cd 9.2, Ni 2.6, Pb 73.7 and Zn 27.1, and the PUF values of the dissolved phase fraction in the natural content of heavy metals in the soil were Cd 10.0, Ni 2.80, Pb 12.9 and Zn 28.4. Unlike Cd, Ni, and Zn, the difference in PUF values of Pb was approximately 5.7 times. This result

demonstrates that Pb is more affected by PRTR emissions than other substances.

The results obtained from this study indicate that using the representative value of sampled FavaBCs data for input parameters with high uncertainty in model prediction was not an appropriate method. It is better to find the FavaBCs value for the multimedia model through optimization. The results of this study suggest that heavy metal pollutants should be managed from the perspective of a multimedia environment, and it may also be a reference to further heavy metal fate and transport research.

**keywords : Multimedia model, Heavy metal, Natural content,
Soil pore water, Leaching, Optimization**

Student Number : 2020-25074