

## 土壤中에서 Cd, Cu 및 Zn의 吸着 및 溶脫에 미치는 土壤溶液 pH의 影響

林秀吉\* · 이영준\*\* · 최호진\*

### Effects of soil solution pH on adsorption and desorption of Cd, Cu and Zn by soils

Lim H. Sookil, Lee Young-Jun, and Ho-Jin Choi.

#### Abstract

In order to reveal the mechanism of heavy metal behavior in soils relating to factors such as soil pH, organic matter, C.E.C. and soil minerals influencing the activities of heavy metals, Cd, Cu and Zn were applied to soil columns filled with 8 different soils with adjusted soil pH to several levels between 3.0 to 11.0 and the amounts of adsorption and desorption of these heavy metals were measured.

1. At the adsorption maxima of three heavy metals(Cd, Cu and Zn) soil pH appeared to be near 6.0 regardless of properties of the 8 soils, and adsorption gradually decreased above and below pH 6.0. This phenomenon was the same in both heavy metal solutions and mixed solutions, and the mixed solution, containing three heavy metals, revealed slightly higher amounts of Cu adsorption and Cd adsorption.
2. It was also found that the adsorption of Cu and Zn by soils was positively correlated with C.E.C. and the organic matter of soils, respectively. However, the pH values showing maxima of heavy metal adsorption were negatively correlated with organic matter content by contrast with the correlation between the maxima and the C.E.C. values in soils.
3. The adsorption of Cu by soils markedly increased more with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  application than with  $\text{NaOH}$  application for soil pH adjustment. This was probably because of Ca effects in Cu precipitation in soils, in addition to the effect of the simple soil pH itself on Cu adsorption
4. It was also revealed that adsorbed Cu was hardly desorbed by  $\text{N-NH}_4\text{OAC}$  solution from the

\*고려대학교 농과대학 농화학과 \*\*고려대학교 자연자원대학원

본 논문은 1991년 한국환경과학 연구협의회 학술연구 조성비의 지원을 받아 연구되었음

Daejeong soil series compared to the Jeonbug and Yechun soil series. This was because the Daejeong soil series consisted of large amounts of expanding type Vermiculite minerals and also was high in C.E.C. and soil organic matter.

## 緒 言

產業發達과 人口增加 및 人口의 大都市集中 등으로 인하여 大氣, 水質汚染이 점증되고 이는 급기야 土壤污染을 유발하여 農作物의 生육장해에 의한 수량減少는 물론 궁극적으로는 土壤肥沃度를 떨어뜨리고 또한 土壤 자체를 황폐화 시키게 된다.<sup>(1, 2, 3)</sup>

汚染源들중 특히 重金屬에 의한 農業用水 및 土壤污染은 作物生育에 대한 직접장해 뿐아니라 작물체내에 집적됨으로서 인축에 대한 해로운 食品을 생산하는 연쇄공해를 유발한다.<sup>(3, 4, 5)</sup>

土壤중에 존재하는 重金屬은 여러종류의 化學形태로 존재하고 있으며 이들의 행동과 作物에 대한 해작용도 달라진다.<sup>(6, 7, 8, 9, 10, 11)</sup>

土壤내의 重金屬이온의 총농도가 작물에 대한有效度를 나타내는 가장 좋은 方法은 아니나 土壤내 이들의 분포는 식물의 生육에 미치는 영향에 대한 정보를 제공한다 하겠다.

土壤내 重金屬들의 가능한 化學反應은 Ion exchange, 吸着과沈澱 및 complex形成으로 구분할 수 있으며 이들反應은 土壤粘土含量과 種類, 有機物含量, 土壤中の酸化物 및 水酸化物에 의하는데 이는 또 土壤溶液의 조성과 농도, 기타 置換性陽ion의 種類와 量, 土壤pH, 酸化, 還元狀態 정도등이 크게 영향한다.

土壤중 높은 有機物含量은 Z.P.C.(Zero Point of Charge)<sup>(12, 13)</sup>를 낮추며 따라서 Cd와 Cu吸着과 相關係를 가진다. Z.P.C.는 粘土 및 酸化物 表面의 전하특성을豫想하는데 중요한 역할을 한다.<sup>(14, 15, 16)</sup> 즉 Z.P.C.보다 높은 pH에서 粘土 및 硫화물들은 陰性電荷를 띠며 낮은 pH에서는 그 반대이다.

이러한 土壤污染에 대한 대책은 汚染土壤을 완전히 세척하여 汚染物質을 除去하거나 또는 매몰시키는 物理的 방법과 土壤改良劑等을 處理하여 重金屬을 不溶化 내지 雜溶化하여 植物體로의 흡수를 억제시키는 방법 등이 있다.<sup>(17, 18, 19, 20, 21, 22, 23)</sup>

본 시험은 후자의 改良劑處理 등에 의한 重金屬의

輕減對策에 대한 연구를 목적으로 하였으나 단순改良劑處理에 의한 輕減效果 시도가 아닌 더욱 근본적으로 土壤 重金屬의 土壤自體의 理化學的性質과의 關係를 규명함을 목적으로하여 重金屬중 Cd, Cu, Zn의 土壤中에서의 吸着, 脫着에 있어서 土壤 pH, O.M., 土性, 土壤礦物의 種類 및 含量의 影響을 調査코져 하였다.

## 材料 및 方法

### 供試土壤

試料土壤은 全國의 耕作地 土壤중에서 비슷한 母材로부터 發達된 8개 土壤의 表土(0~12cm)를 採取하였다. 이 8개의 土壤은 慶尚北道의 華東統(Hwadong), 예천統(Yecheon), 慶尚南道의 旼암統(Gyuam), 全羅北道의 全北統(Jeonbug), 龍池統(Yongji) 및 만경統(Mangyeong) 그리고 済州道의 조천統(Jocheon) 및 대정統(Daejeong)들이다.

### 材料分析

土壤의 一般 物理化學的成分은 農村振興廳 農業技術研究所 土壤 分析法<sup>(23)</sup>에 준하였으며 이중  $P_2O_5$ 는 Bray No. 2법, Mn, Zn, Cu 및 Cd는 N-NH<sub>4</sub>OAC에 의하여 抽出하였다.<sup>(24)</sup> 또한 등전점(Z.P.C.)은 0.01, 0.1 및 1N의 KCl溶液을 사용하여 Potentiometric titration에 의하여 測定하였다.<sup>(19, 20)</sup> 土壤礦物은 NaOAC를 이용하여 碳酸鹽礦物을 除去하고  $H_2O_2$ 에 의하여 有機物質과 遊離 Fe을 除去한 후 粘土만을 分離하여 分析하였다.

ethylene glucol중기를 24시간 處理한 試料, K 및 Mg 饱和試料를 만들어 그 自體 및 550°C에서 3時間 이상 加熱한 試料 및 無處理 粘土粉末 試料를 각各調製하여 X-ray 回折 分析方法<sup>(19)</sup>에 의하여 分析하였다. X-ray 回折分析은 Philips XRG(Model 3100) 기기로 Cu K $\alpha$  X-ray를 利用하여 分析하였으며 이들土壤의 物理化學的特性과 矿物組成은 表 1, 2와 같다.

### 吸着 및 脫着 實驗 方法

Table 1. Physico-chemical properties of soils studied

Soil Series	Clay	O.M	C.E.C	Z.P.C	pH	Exchangeable Cations (me/100g)	T.N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe	Al	Mn	Cu	Zn	
	(%)	(%)	(me/100g)		(1 : 5)	Ca	Mg	K	Na	(%)	(ppm)	(%)	—	ppm
Hwadong	26.0	1.97	8.35	4.78	5.20	3.60	0.86	0.17	0.27	0.15	46	2.50	44	8.2 1.43 3.67
Jeonbug	32.0	1.52	13.85	4.80	5.45	6.24	2.87	0.25	0.54	0.10	18	3.13	18	79.9 3.00 6.45
Gyuam	12.0	1.87	7.95	4.54	5.10	2.64	0.46	0.27	0.24	0.11	165	2.50	65	67.0 2.70 10.96
Yongji	24.0	2.60	12.75	4.74	5.28	3.12	0.94	0.33	0.16	0.17	108	2.85	56	31.5 1.82 9.57
Mangyeong	30.0	1.65	13.55	4.92	5.50	3.60	1.08	0.63	0.20	0.08	56	3.11	35	114.2 1.18 6.10
Yecheon	12.0	3.44	8.15	4.70	5.30	3.24	0.62	0.13	0.06	0.19	61	3.01	42	45.0 1.71 5.41
Jocheon	23.8	4.86	18.35	5.02	5.76	4.32	1.34	0.23	0.14	0.16	119	3.20	19	9.6 0.18 8.53
Daejeong	26.1	19.14	45.15	4.72	5.01	4.20	0.14	0.17	0.24	0.14	149	3.25	55	1.4 — 13.67

Table 2. Mineralogical composition of the clay fractions

Clay minerals Soil series	Kaolinite	Vermiculite	Illite	Chlorite	Apatite	Calcite
Hwadong	*** * *	*** *	*	—	*	*
Jeonbug	*** * *	*** *	**	—	*	*
Gyuam	*** * * *	**	—	—	*	*
Yongji	*** * * *	**	*	—	*	*
Mangyeong	*** * *	**	*	—	*	*
Yecheon	*** * *	**	*	—	**	*
Jocheon	*** * *	**	—	—	*	—
Daejeong	*** *	*** *	**	—	—	—

\* \* \* \* Dominant, \* \* \* Abundant

\* \* \* Moderate, Detectable

吸着實驗은 100ml Centrifuge tube에 2g의 土壤試料를 평량하고 特급시약 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 그리고 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 끓은 HNO<sub>3</sub>로 용해하여 조제한 2.5 ppm의 Cd, 25 ppm의 Cu 및 50 ppm의 Zn溶液 40 ml를 각각 添加하여 土壤懸濁液을 만들고 이의 pH는 0.1 및 1.0 N NaOH, HCl 그리고 Ca(OH)<sub>2</sub> 鮑和溶液을 사용하여 調節하고 48시간 王복진탕기에서 진탕할후 最終 pH를 测定하고 遠心分離하여 측정하였다.

한편 脫着 實驗은 吸着 實驗과 同一한 方法으로 處理하고 最終 遠心分離前에 化學平衡을 기해 48時間 放置하였다. 遠心分離後 土壤中의 剩餘의 重金屬除去를 위하여 蒸溜水로 1회 洗滌하였다. 이

土壤試料를 1日, 2日, 4日 및 7日 後에 각각 10ml의 N-NH<sub>4</sub>OAC 용액을 가하여 24시간 진탕, 濾過하여 浸出된 重金屬을 测定하였다.

## 結果 및 考察

### 1. 土壤에 의한 重金屬 吸着

#### 1) Cd의 吸着

Fig. 1-3은 HCl 또는 NaOH로 pH를 調節한 土壤溶液중의 Cd單獨 그리고 Cd, Cu 및 Zn混合溶液의 濃度를 달리 하였을 때의 Cd의 吸着量을 나타내었다. 그 중 Fig. 1은 Cd單獨溶液과 Cd, Cu 및 Zn混合溶液 自體중의 Cd용해도에 미치는 pH影響을 調

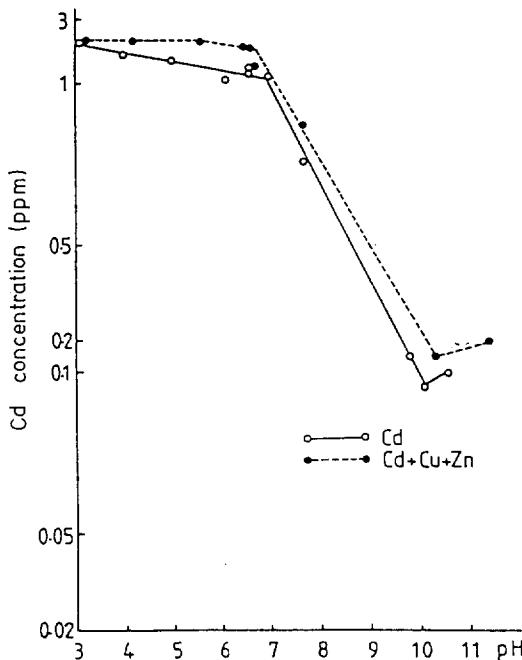


Fig. 1. The concentration of Cd in blank solution as a function of pH adjusted by HCl or NaOH.

查한 것으로 中性이상으로 pH를 높일수록 溶解度가 급격히 떨어짐을 나타내고 있다. Fig. 2, 3은 8종의 土壤에 이들 重金属의 吸着에 대한 pH영향을 試験, 전복, 규암, 영지의 4종 토양에 대한 것으로 Fig. 1과는 달리 土壤種類 그리고 Cd單獨 또는 混合溶液에 關係없이 모두 pH 6을 중심으로 약 5~8사이의 中性부근에서 最大 吸着을 보였으며 酸性조건인 pH 4~5사이에서 급격히 土壤에 의한 吸着이 減少하였으며 pH增加에 따라 pH 7~8사이에서 다시 土壤吸着이 급격히 減少하였는데 이 現象은 Cd單獨溶液處理에서 현저하였고 Cu, Zn과 함께 Cd를 處理하였던 境遇에는 Cd吸着은 中性이상으로 pH를 增加시킬 境遇 土壤에 의한 吸着量 減少가 酸性의 境遇에 비하여는 완만하게 減少하였으며 또한 나머지 4개 土壤의 결과도 同一하다.

이 結果들은 Cd單獨 또는 Cd, Cu 및 Zn混合溶液 자체의 pH變化에 따른 溶解度變化(Fig. 1)와는 달리 土壤에 있어서는 pH變化에 따른 重金属吸着에 대한 특정한 기작이 있음을 시사한다.

## 2) Zn 및 Cu의 吸着

세가지 重金属의 사용농도가 각각 달라서 Cd는 7.5ppm, Cu는 25ppm 그리고 Zn은 50ppm 溶液을 使用하였으나 Zn 및 Cu의 吸着현상도 Cd의 경우와 거의 모든 면에서 類似한 양상을 띠었다. 먼저 Zn, Cu 두 重金属에 있어서 土壤없이 이들 溶液 자체의 pH를 변화시키면서 溶解度 변화를 조사한 결과 Cd의 경우와 동일한 様相을 띠어 산성에서 중성쪽으로 pH가 변화할수록 점진적으로 감소하였으며 이 현상은 單獨溶液 각각에서나 이 세 重金属의 混合溶液에서나 모두 Cd의 변화 Pattern과 類似하였으며 또한 단독용액에 있어서 중성부근에서의 최저 용해도 혼합용액의 경우보다 약간 더 낮았다. 더욱이 Cu의 경우는 Cd과 Zn의 境遇와는 약간 달리 pH 6.0을 넘어 6.5에서 대단히 급격히 용해도가 減少함을 보였다.

土壤 용액중에서의 Zn, Cu의 吸着 양상도 Cd와 유사하여 모두 토양용액 pH의 中性부근에서 최대 흡착이 일어났으며 역시 Cd와 同一하게 토양없는

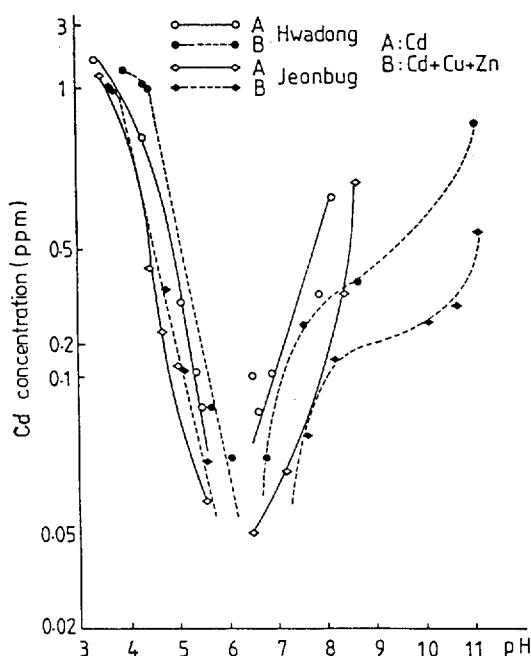


Fig. 2. The concentration of Cd in solution of Hwadong and Jeonbug soil series as a function of pH adjusted by HCl or NaOH.

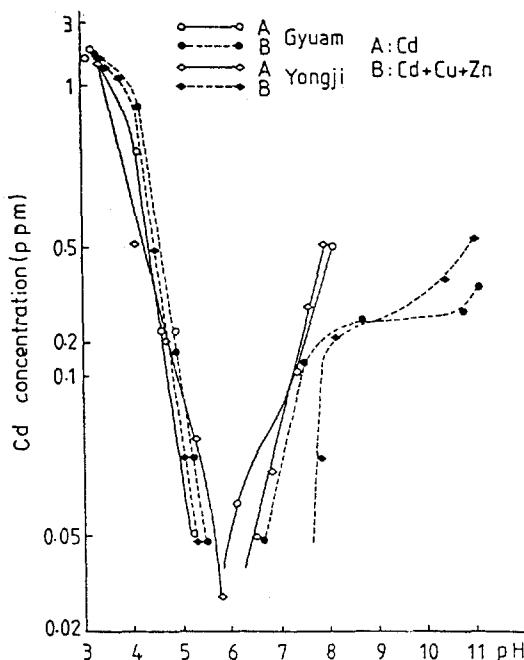


Fig. 3. The concentration of Cd in solution of Gyuam and Yongji soil series as a function of pH adjusted by HCl or NaOH.

Zn, Cu 용액 자체(Blank solution)의 境遇 중성이상의 pH 조건에서도 감소된 용해도가 증가하지 않는 현상과는 달리 중성이상으로 pH가 높아지면 다시 점진적으로 土壤에 의한 흡착량이 감소하여 세 種의 重金属 모두에서 동일하게 용액 자체만의 pH에 의한 용해도 변화와 토양에 있어서 이들 중금속의 토양에 의한 흡착 양상은 달랐다.

또한 Zn, Cu의 경우에 있어서는 Cd와 달리 높은 농도의 용액을 사용하였던 관계로 중성부근에서의 최대 흡착농도도 측정할 수 있었다.

한편 Cu吸着의 境遇에 있어서 Zn 및 Cu의吸着의 境遇와 差異가 있는 것은 Cu單獨溶液의 境遇와 Cd 및 Zn混合溶液 간에 Cu吸着 Pattern이 현격한 差異가 있는 점이었다. 즉 Cu單獨溶液處理時 土壤에의吸着이混合溶液處理時 Cu의吸着 양상에 비하여 Cu의 最高吸着量이 土壤종류에 關係없이 훨씬 높았음을 보여주고 있으며 또한 最高吸着量이 나타나는 土壤溶液의 pH값도 달라混合溶液處理時에는 Cu單獨solution處理時에 비하여 훨씬 낮은

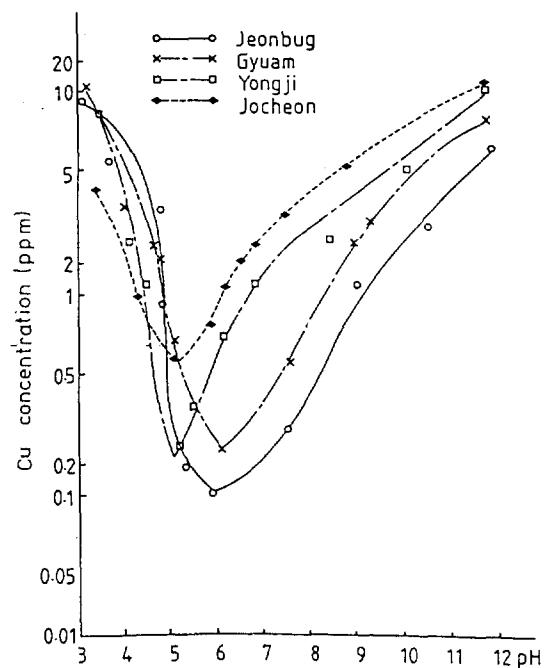


Fig. 4. The concentration of Cu in soil solution of original soil as a function of pH adjusted by HCl or NaOH.

pH값에서 최고 吸着量을 보였다.

이상 Cd, Zn, Cu 모두에서 絶對量은 다르나 모두 pH中性 부근인 土壤전하의 等電點 부근에서 最大吸着을 보였고 이 等電點에서 멀어질수록 吸着量이減少하는 傾向을 보였다.

Fig. 4는 4가지 土壤을 위의 實驗에서 사용하였던 0.5mm대신 2mm체로 통과시켜 吸着量을 調査한結果다. 吸着 pattern은 0.5mm체로 통과시킨同一土壤과 같으나 吸着量에 있어서 다소 減少된 것을 볼 수 있어 미립질 토양 입자에의 중금속 흡착을 입증하였으며 특히 土壤 有機物과 C.E.C.가 큰 용지统과 조천统에 있어서 吸着量이 현저히 減少된 것을 보여주어 土壤 有機物과 C.E.C.가 吸着量과의 正의 關係가 있음을 입증해 주었다. 이와같은 有機物과 C.E.C.의 重金属 吸着과의 정의 關係는 앞의 모든 實驗結果에서 조천统 뿐만 아니라 有機物과 C.E.C.가 현저히 큰 대정统의 境遇 다른土壤에 비하여 항상 吸着量이 큰 것을 보여준結果로서도 잘 나타나있다.

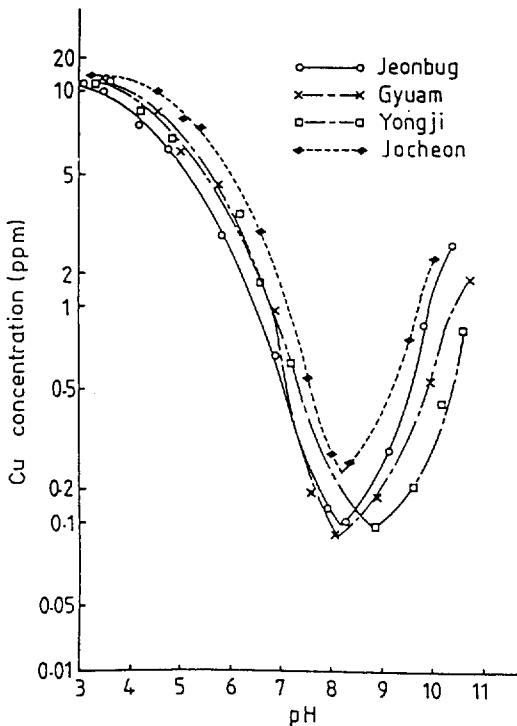


Fig. 5. The concentration of Cu in soil solution of organic matter removed soils as a function of pH adjusted by HCl or NaOH.

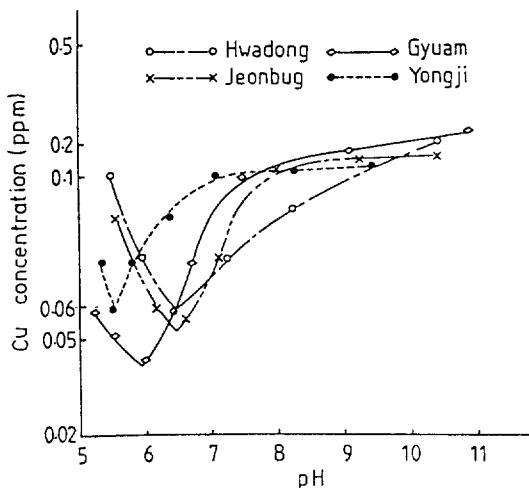


Fig. 6. The concentration of Cu in soil solution as a function of pH adjusted by  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Hwadong, Jeonbug, Gyuam, and Yongji soil series).

Fig. 5는 Fig 4에 사용한 土壤에서 有機物를 除去한 후 吸着量을 調査한 結果로서 4개 土壤統 모두에서 pH값 8.0 근처에서 最大 吸着量을 나타내고 있다. 이는 土壤 有機物을 除去함으로하여 土壤의 등전점 (Z.P.C.)의 變化가 일어났기 때문으로 思料된다.

Fig. 6은 土壤 pH를 實際 耕作에 사용하는 石灰 物質中의 한 種類인  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 을 사용하여 調節하고 Cu의 吸着量을 調査한 結果이다. 最大 吸着量을 보인 pH값은 HCl과 NaOH로 pH를 調節하였을 때와 거의 같은 pH 6.0 근처였으며 最大 吸着量도 類似하였다. pH增加에 따른 吸着量의 減少가 NaOH로 調節하였을 때와는 달리 대단히 높은 pH 범위까지 吸着量의 減少가 보이지 않아 石灰 物質使用에 의한 Cu의 吸着量이 큰 것을 보여 주었다.

土壤 pH와 重金屬의 吸着과의 密接한 關係에 대하여는 많은 報告가 있다. Frawzy et al(1973)은 낮은 土壤 pH값에서의 낮은 吸着력은 酸性下의  $\text{H}^+$ 과 重金屬의 競合 때문이며 반대로 높은 土壤 pH값에서의 土壤 吸着의 減少는 Alkali 熔解性 有機酸의 放出 때문에 다시 이에 의한  $\text{H}^+$ 과 重金屬의 競合 때문이라고 하였다.

#### 4) 重金屬의 吸着과 土壤特性과의 關係

Zn의 最大 吸着量과 C.E.C. 및 有機物(O.M.)과는 각각 고도의 유의성 있는 정의 상관을 나타내었는데 (Fig. 7. A 그리고 B) 이는 Cd와 Cu의 경우도 같은 것으로 思料된다. 그러나 Cu 最大 吸着이 일어나는 pH와 C.E.C. 및 O.M. 각각과의 相關關係는 높은 부의 상관을 나타내었다.(Fig. 7. C 그리고 D) 이는 Zn의 경우도同一한 結果였으며 또한 土壤中 Fe 含量과도 같은 결과였다. 즉 이는 토양中 C.E.C.와 O.M. 및 Fe含量이 많을수록 Zn 및 Cu의 최대흡착이 낮은 pH에서 일어남을 의미한다.

또한 最大吸着을 나타내는 토양 pH와 最大吸着量과도 역시 고도의 부상관을 나타내어 吸着이 큰 土壤일수록 最大吸着은 높은 pH값에서 일어남을 보여주었다.

8개 土壤에 대한 Zn 및 Cu의 吸着現像과 土壤中 C.E.C. 및 有機物含量과의 關係를 調査하였던 바 Fig. 7의 (A) (B) (C) (D)에 보여준 바와 같다.

#### 5) Cu의 脫着

전복統, 예천統 및 대경統에서 각기 다른 pH값

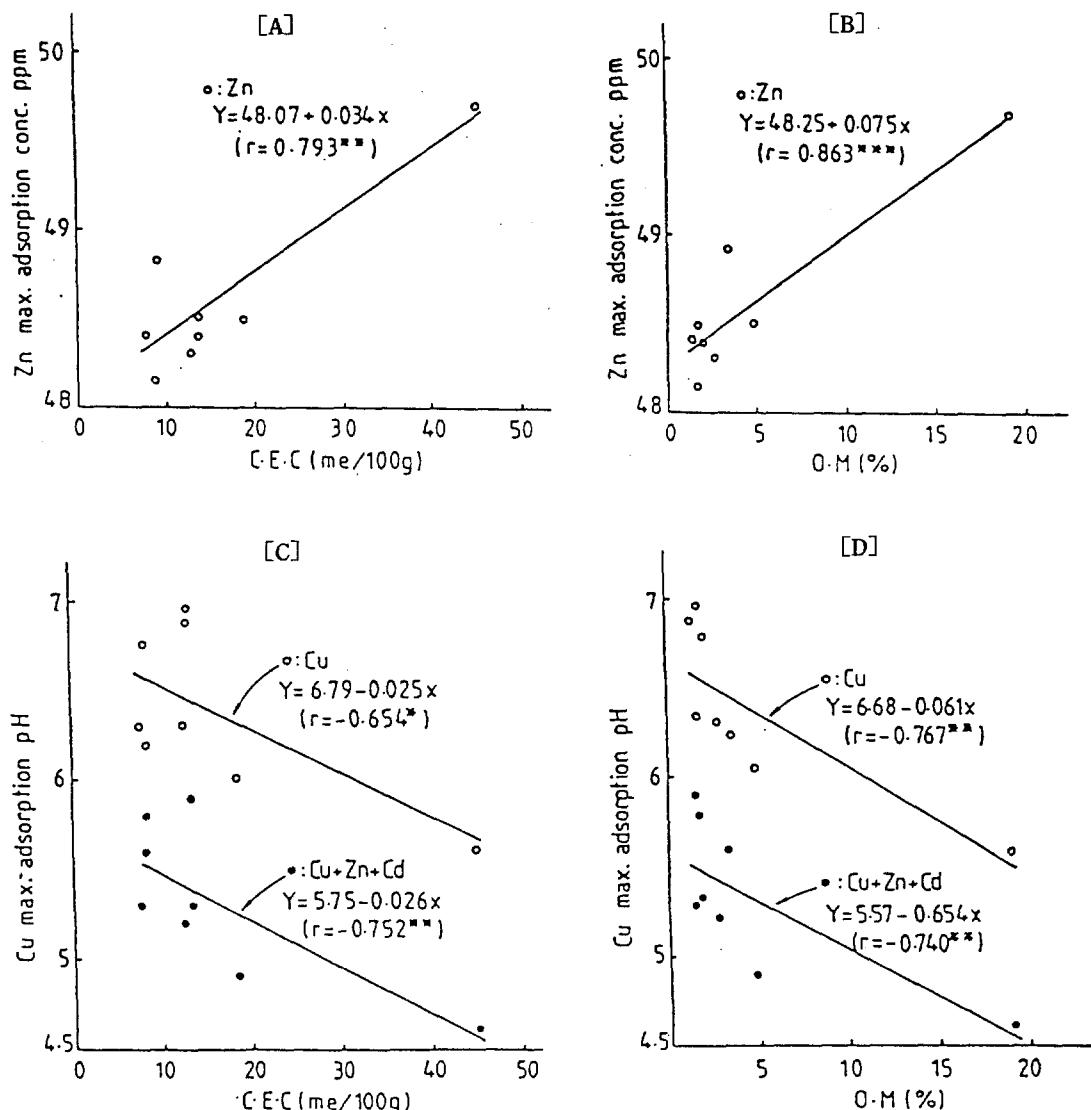


Fig. 7. Relationships between Zn maximum adsorption concentration and Zn maximum adsorption pH and some chemical properties of paddy soils

에서 吸着된 Cu의 N-NH<sub>4</sub>OAC(pH7.0)溶液에 의한 脫着 現狀을 調査한 結果에 의하면 이 세 土壤에 吸着된 Cu의 量은 이미 吸着實驗 결과와 같이 세 土壤 공히 中性土壤 pH부근에서 가장 많았고 이보다 높고 낮은 값에서 낮았다.

이 세 토양에 흡착시킨 Cu에 脫着 反應을 시킨 時日의 경과에 따라 脫着量이 減少하는 전체적인

경향은 유사하나 세부적인 脫着 現狀은 세가지 土壤이 모두 상이하여 전북統에서는 최초일로부터 脫着量이 대단히 높았으나 대정統의 境遇는 初期부터 대단히 적은量이 脫着되었으며 예천統은 2개 土壤의 中間現象이었다. 이는 대정統이 2:1膨脹形 鎳物인 Vermiculite 含量이 많았고, 또한 높은 C.E.C. 含量 및 높은 有機物 含量이 原因인 것으로 思料

된다.

Nelson과 Melsted(1955)는 土壤에 吸着된 Cu의 대부분이 NH<sub>4</sub>OAC로 置換될 수 있어서 약 11~89 % 정도가 脫着된다고 報告하였다. 또한 吸着된 Cu의 일정 比率은 置換性으로 存在하기 때문에 吸着量이 増加할 수록 置換態도 比例的으로 增加한다.

본 實驗에서 吸着된 Cu量은 土壤 1g당 37mg이며 예전統의 境遇 計算에 의하면 25mg/g의 Cu가 置換性으로 推測되며 나머지가 土壤에 強力히 綜合된 것으로 推定되는데 이는 土壤有機物과 粘土의 表面에 強力히 吸着된 것으로 料思된다.

### 要 約

本 實驗에서는 여러가지 重金屬 종류중 Cd, Zn, Cu의 土壤 중에서의 行動(溶解度)에 대한 기작을 규명하기 위하여 8種의 土壤을 이용하여 土壤 Column을 만들고 각기 다른 농도의 重金屬을 單獨 및 混合處理하고 pH를 3.0~11.0사이에서 調節하여 重金屬의 土壤에 의한 吸着 및 脫着을 조사하여 이 현상들의 pH, O.M., C.E.C. 및 土壤礦物 種類와의 關係를 규명하였다.

1. 實驗結果는 모든 土壤에서 重金屬의 吸着은 예외없이 pH와 밀접한 관계이 있어 pH 6.0 부근에서 吸着量이 最大였으며 이보다 낮거나 높은쪽으로 감에 따라 減少하였으며 이러한 現狀은 세가지 重金屬 Cu, Zn 및 Cd 각각의 單獨 및 混合溶液에서同一한 傾向이고 混合溶液 상태에서 吸着量은 Cu가 Zn, Cd보다 많았다.

2. 또한 土壤에 의한 重金屬 Cu와 Zn의 吸着은 C.E.C.의 크기 및 有機物 含量과 각각 유의성 있는 正의 相關을 보였다. 그러나 이들 最大 吸着量을 나타내는 pH값과 有機物과의 關係는 C.E.C.값과는 반대로 負의 相關을 보여 낮은 有機物 含量을 갖는 土壤에서 오히려 높은 pH에서 最大 吸着을 보였는데 이 傾向은 Cu, Zn 각각의 單獨溶液 또는 混合solution 모두에서도 같았다.

3. 重金屬 吸着量에 대한 土壤 pH영향에 있어서 NaOH에 의한 pH교정에 비하여 석회물질인 Ca(OH)<sub>2</sub> 첨가에 의한 pH調節의 境遇에 土壤에 의한 Cu吸着量이 현저히 增加 pH자체 이외에 Ca가 重金屬吸着에 크게 영향함을 나타내었다.

4. 한편 土壤重金屬의 脫着 反應에 있어서 2:1膨脹形礦物인 Vermiculite含量과 C.E.C. 및 O.M. 含量이 높은 대정統의 경우 전복統, 예천統에 비하여 脫着이 극히 어려운 것을 보여주었다.

### 参考文獻

- 임수길, 김상돈, 이상규. 1990. 유기물(Bio-com) 사용이 담토양의 이화학적 성질과 수도 수량에 미치는 영향. 한국토양비료학회지 23(1) : 26~33
- 김동호, 임수길, 권오경. 1989. 사과 과수원 토양과 그 잎중의 중금속 함량간의 상관관계에 관한 연구. 한국환경농학회지 8(1) : 1~6.
- 문영희, 김영희, 양환승. 1990. 토양중에 있어서 무우와 배추의 생육에 미치는 중금속 Cr, Ni, Cd, Cu, Zn의 영향. 한국환경농학회지. 9(2) : 113~119
- 서윤수. 1985. 토양 및 농산물오염. 한국환경농학회지 4(2) : 126~138.
- 임수길, 송재륜. 1987. 아연광 Tailing 중의 중금속 성분이 토양오염에 미치는 영향. 고려대학교 농림논집. 27 : 41~53.
- 유순호, 이계훈, 현해남. 1985. 아연광산 주변 토양중 Cd, Zn, Cu 및 Pb의 화학적 형태별 함량. 한국토양비료학회지. 4(2) : 71~77.
- 이민효, 임수길, 박영대, 이숙희. 1988. 토양중 비소의 행동과 수도의 비소흡수에 의한 피해생리 생태에 관한 연구. V. 토양중의 비소 함량이 수도근의 생태에 미치는 영향. 한국환경농학회지. 7(1) : 21~25.
- Lee, Y. J. 1985. Effects of pH on adsorption of Cd, Zn and Cu by Korean paddy soils. Korea University Graduate school of Food & Agriculture M.S. Thesis.
- 김재성, 임수길, 이영일, 정규희. 1987. 담토양에서 Sr<sup>90</sup>의 탈착에 관한 연구. 한국환경농학회지. 6(2) : 31~38.
- 김재성, 임수길, 이영일. 1988. 수도생육에 따른 Sr<sup>90</sup> 흡수에 관한 연구. 한국환경농학회지 7(2) : 92~95.
- Wear, J. L. 1956. Effect of soil pH and Calcium

- on uptake of Zn by plants. *Soil Sci.* 81 : 311~315.
12. Sookil H. Lim. 1976. Effects of dehydration on physico-chemical properties of selected volcanic ash soils from Hawaii. The University of Hawaii M. S. Thesis.
  13. 임수길. 1981. pH변화에 따른 우리나라 토양의 음·양전하의 변화와 등전점의 측정. 고려대학교 농립논집. 21 : 19~22.
  14. Sookil H. Lim. 1984. Studies on the surface charge characteristics and some physico-chemical properties of two synthetic iron hydrous oxides and ore aluminum hydroxide minerals. *J. of Korean Soc. of Soil Sci. and Fert.* 17(2) : 147~154.
  15. Tama, K. 1975. Charge, colloidal and structural stability interrelationship for selected Hawaii soils. M. S. Thesis, University of Hawaii.
  16. 김재성, 임수길, 김태순. 1988. 수도의 Sr<sup>90</sup>에 대한 석회시용효과, 한국토양비료학회지. 21(4) : 422~425.
  17. Grimme, H. 1968. Die Adsorption von Mn, Co, Cu and Zn durch Geothit aus Verdunnten Lösungen. Z. Pflanzern. Dting Bodenk. 121 : 58~65.
  18. 임수길. 1984. 한국사과원 토양의 중금속 함량과 이의 흡착 및 탈착에 관한 연구. 고려대학교 식량자원연구소 논문집.
  19. Soon, Y. K., and T. E. Bates. 1982. Chemical pools of Cd, Ni, and Zn in polluted soils and some preliminary indication of their availability to plants. *J. Soil Sci.* 33 : 477~488.
  20. 김복영, 김규식, 김복진, 한기학. 1978. 중금속 원소의 수도에 의한 흡수 및 수량에 관한 연구. 농사시험보고서(농업기술편) 20 : 1~9.
  21. 최정. 1988. 중금속 오염농경지의 오염제거 방안에 관한 연구. 한국환경과학연구협의회.
  22. Kuo, S., and A. S. Baker. 1980. Sorption of Cu, Zn, and Cd by some acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 : 969~974.
  23. 토양화학분석법. 1988. 농촌진흥청 농업기술연구소.
  24. Jackson, M. L. 1973. Soil Chemical Analysis Advanced Course 2nd edition, University of Wisconsin, Madison. U. S. A.
  25. Brown, G. 1972. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineralogical Society(Caly mineral Group). London.
  26. Chan, J. K. 1972. Chemical and mineralogical characterization of the noncrystalline fraction in the Hilo soil(Typic Hydrandepts). M. S. Thesis, University of Hawaii.