자원환경지질, 제43권, 제2호, 123-136, 2010
Econ. Environ. Geol., 43(2), 123-136, 2010

다양한 추출용매를 이용한 중금속 오염 사격장 토양세척 비교

이준호* · 박갑성
한국외국어대학교 환경학과

Comparison of Soil Washing for Heavy Metal Contaminated Shooting Range Using Various Extracts

Jun-Ho Lee* and Kap-Song Park
Department of Environmental Science and Engineering, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin 449-791, Korea

In order to remediate heavy metal contaminated Nong island, Maehyang-ri shooting range soils through the batch reactor scale washing were evaluated. The experiment texture soil of N3 in the Nong island at north side incline was (g)mS containing 12.9% gravel, 47.0% sand, 35.1% silt and 5.0% clay. And the N3 soil area was contaminated with Cd(22.5±1.9 ppm), Cu(35.5±4.0 ppm), Pb(1,279.0±5.1 ppm) and Zn(403.4±9.8 ppm). The EDTA(ethylene diamine tetra acetic acid, $C_{10}H_{16}N_2O_8$) in the N3 soil was observed as most effective extractants among the 5 extractants(citric acid, EDTA, phosphoric acid, potassium phosphate and oxalic acid) tested. And chemical partitioning of heavy metals after washing N3 soil with EDTA was evaluated. Removal efficiency of residual fractions was higher than that of non-residual fractions. To choose EDTA extractant which is the most effective in soil washing technology using batch reactor process cleaning Pb and Zn contaminated sits; Pb and Zn removal rates were investigated 92.4%, 94.0% removal(1,000 mM, soil:solution=5, 20°C, 24 hour shaking, pH=2, 200 RPM), respectively. The results of the batch test showed that the removal efficiency curve was logarithmic in soil was removal. Thus, EDTA washing process can be applied to remediate the Pb and Zn contaminated soil used in this study.

Key words : lead(Pb), remediation, shooting range, soil washing technology, zinc(Zn)

사격지로 이용되었던 매향리 농섬 및 곡섬 시료 토양 및 퇴적물의 회분식 반응기 이용 중금속 추출 정화 실험을 수행하였다. 농섬 북쪽방면 사면의 N3 토양은 자갈 12.9%, 모래 47.0%, 실트 35.1%, 점토 5.0%가 함유된 약역머드 사질((g)mS)이었다. 그리고 N3 토양의 중금속 함유량은 Cd 22.5±1.9 ppm, Cu 35.5±4.0 ppm, Pb 1,279.0±5.1 ppm 그리고 Zn 403.4±9.8 ppm이였다. 이 N3 토양에 5 종류 추출용매(citric acid, EDTA, phosphoric acid, potassium phosphate and oxalic acid)를 사용하여 추출한 결과 EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid, $C_{10}H_{16}N_2O_8$)가 가장 좋은 추출효율을 가져왔다. 이는 N3 토양의 EDTA, oxalic acid 추출전 · 후 잔류성 fraction 부분이 형태가 파괴됨으로써 상당수가 추출되거나 좀 더 이동이 쉬운 상태로 진화되며 이에 따라 상대적으로 비잔류성 non-fracton 부분인 철/망간 산화물 형태, 유기물/황화물 형태, 이온교환성 형태, 탄산염으로 증가된다는 것을 보였다. 또한 EDTA 추출제를 사용하여 추출제 농섬 1,000 mM, soil:solution 비율 5, 실험 온도 20°C, shaking 시간 24 hr, pH 2 그리고 200 RPM 조건의 회분식 반응기를 이용한 추출 결과 N3 토양은 Pb과 Zn이 초기농도 대비 각각 92.4%, 94.0% 추출제거되었다. 이러한 결과는 EDTA 추출제가 중금속으로 오염된 농섬 및 곡섬 토양은 회분식 반응기 이용 추출 실험에서 Pb, Zn가 효율적으로 제거 될 수 있음을 의미하나 특정 조건에서만 제거효율이 높은 logarithmic 함수 값을 보였다.

주요어 : 납, 복원, 사격장, 토양 세척기술, 아연

*Corresponding author: leejh@kordi.re.kr

1. 서 론

토양세척기법은 복원처리대상의 토양 조성 및 오염물질 특성에 따라 적절한 세척제(물, 산, 염기, 계면활성제, 착염물질 등)를 선별 사용하여 토양입자에 결합되어 있는 유해 유기오염물질이나 중금속 등을 액상으로 변화시켜 토양입자로부터 추출, 제거하는 방법이다(Bourg, 1983; Nriagu and Pacyna, 1988; Prosun *et al.*, 2002; Tessier *et al.*, 1985). 이 기술은 일반적으로 전처리, 분리, 굵은 모래 처리, 미세모래 처리, 지하수 처리, 처리잔류물 관리의 6개 과정으로 나누어지며, 이를 실제 현장에 적용하기 위해서는 실험실 규모로 최적단위조작을 해야 한다. 이때 특히 모래의 입경 오염성분의 제거 효과 등을 검정한 후 현장에 적용한다. 1990년대 유럽과 미국을 중심으로 토양세척기법을 가진 우수 선진 국가들은 이미 상용화 단계로서 연구 투자와 오염된 현장에 적용하고 있다(Evanko and Dzombak, 1997; Freeman and Harris, 1995). 국내 연구로는 폐광산 복원을 위한 선도기술개발사업(G-7) 프로젝트의 일환으로 수행된 바 있으며, 현재 실험실 규모로 사격장 납 오염토양 복원을 위한 토양 세척시 HCl과 EDTA의 영향 연구에서는 0.1 M에서 약 90% 이상 제거되었다는 실험결과도 있어 국내 연구 분위기는 조성되고 있는 중이다(Kim and Cho, 2008). 또한 폐광지역에 대한 중금속 복원 처리에도 실험실 규모의 연구가 진행된 적이 있으며(Jung *et al.*, 2008), 경기도 연천지역 소규모 군사격장에서 유기화학물질 및 중금속의 복합오염물질 분포 및 거동에 관한 조사가 실시된 바 있다(Bae *et al.*, 2008).

Table 1. Contaminated levels of individual crew-served weapon for navy shooting range in Korea

Heavy metals / Sampling sites	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)
1	13,401	0.87	182	21
2	13,076	0.95	555	26
3	10,035	0.11	585	24
4	6,986	0.08	263	21
5	3,055	0.23	88	14
6	3,690	0.48	142	15
7	625	0.04	48	8
8	141	<0.1	17	33
9	6,686	0.38	69	13
10	12,175	1.37	341	20
11	222	<0.1	21	3
12	202	<0.1	15	3
13	84	0.22	16	14
14	59	0.11	12	6
15	628	<0.1	76	4
16	232	<0.1	63	7
17	38	<0.1	9	11
18	58	<0.1	17	16

우리나라 군 사격장 중금속 오염도의 경우 비공개인 경우가 많으나 Table 1과 같이 2006년 공개된 자료에 의하면 경기도에 위치한 해군 개인화기 사격장의 경우 18개 조사지점의 분석 결과, 사격지대 내의 토양시료에서는 납과 구리의 농도가 대부분 환경부(2005)의 토양오염기준을 초과하였으며, 사격표적지(지점 1~3)에서는 10,000 ppm 이상의 높은 납 농도가 나타났다. 그러나 수질분석결과에 의하면 지하수에 의한 사격지 내의 용존성 중금속이 주변 실개천에 전이되는 현상도 없었으며, 사격장 밖으로의 토양오염확산 증거는 없었다. 1996년 해외 중금속 오염 사례의 경우 대부분 지역이 Pb, Cr, As, Zn 그리고 Cd으로 오염이 되어 있었으며 이 외에 Cu, Hg 등이 검출되었다(Evanko and Dzombak, 1997; US EPA, 1997).

일반적으로 토양 중금속 실험의 경우 이용하는 연속추출 실험의 목적은 토양내 중금속화합물의 형태 및 분포 파악, 토양내의 중금속 거동예측 및 주변 환경에 대한 영향 파악에 목적이 있다. 대표적으로 Tessier *et al.*(1979)이 이용한 실험방법에 추가적으로 토양 시료의 입도 구성비, 중금속 오염도, 예상되는 추출 효율값에 적합하도록 변형시킨 연속추출방법을 이용하기도 한다(Chlopecka *et al.*, 1996; Li and Shuman, 1996). 또한 이러한 연속추출실험의 여러 조건들은 공통적인 부분도 있지만 변형되는 부분은 고액비와 교반횟수이다.

한편 토양의 pH는 중금속의 용출정도와 밀접한 연

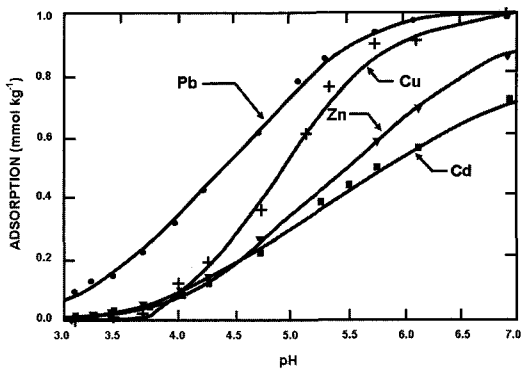
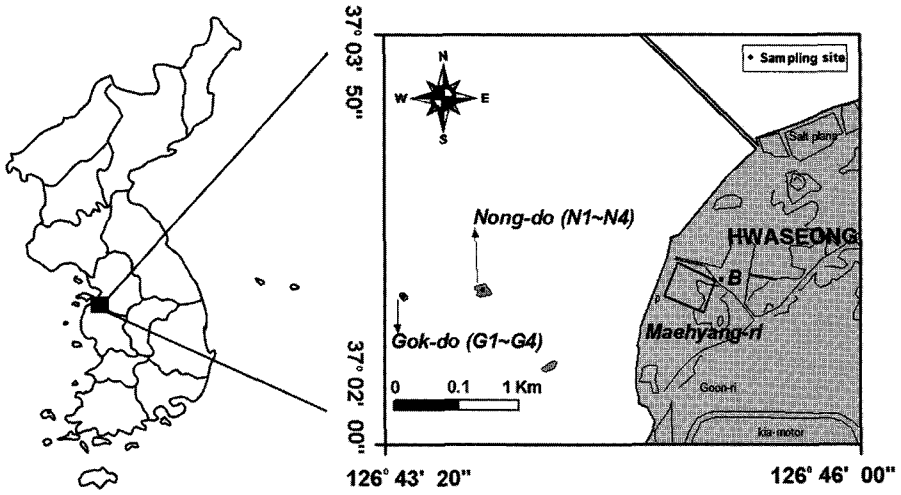


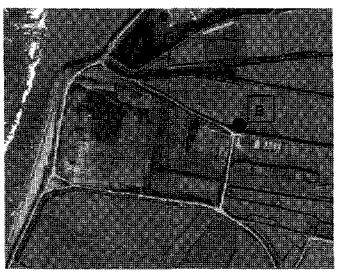
Fig. 1. The pH adsorption curves for heavy metals on a silt clay loam soil experiment(Elliott *et al.*, 1986).

관성을 가지고 있다. 일반적으로 토양 pH가 낮을수록 용출정도는 커지고 지하수 오염확산의 경향도 커진다. Fig. 1은 silt clay loam에서 Pb, Cu, Zn 그리고 Cd 중금속들의 pH 흡착(metal retention을 0~100%까지 증가시키는 pH 범위)을 나타내고 있다. 즉, 토양 중금속 제거에 영향을 미치는 주요 인자 중 pH는 산화환원전위(Eh)와 연계하여 중금속의 흡착에 영향을 미친다고 알려져 있다(Bhattacharya *et al.*, 2002; Sparks, 1995).

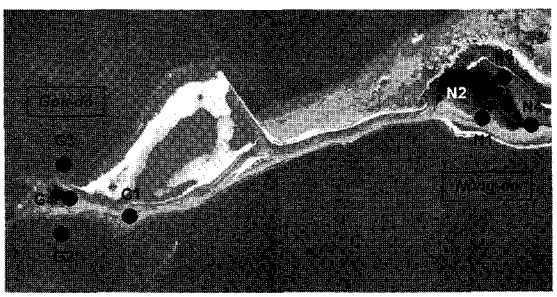
본 연구는 1950년대부터 2005년까지 약 50여년간 집중적인 사격연습이 실시되었던 경기도 화성시 매향리 농섬 및 곡섬 토양 및 퇴적물의 실험실 규모 중금속 복원효율에 대한 평가 연구로써 5종류의 추출 세척용액(citric acid, EDTA, phosphoric acid, potassium



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. (a) The map of sampling sites in the Nong and Gok islands, Maehyang-ri shooting range Gyeonggi-do, Korea. Sampling points display (b) B is background region and (c) N1, N2, N3, N4, G1, G2, G3 and G4 in the experiment regions.

phosphate and oxalic acid)을 pH 변화, soil:solution 비 변화, 추출 세척제 농도변화에 따른 중금속 추출 효율을 비교하고, 회분식 반응 추출 전과 후의 화학적 분포형태 변화를 알아보는데 그 목적이 있다.

2. 실험 재료 및 연구 방법

2.1. 시료 채취

시료는 농섬 및 곡섬 사격지 토양 및 퇴적물로 2006년 11월에 채취하였다. 농섬(N37°02'45.43", E126°43'50.02") 및 곡섬(N37°02'39.74", E126°43'27.42")은 경기도 화성시 우정면 매향리에 위치한 곳이며 시료 채취시 1개 채취 지점마다 동서남북 방향으로 각각 약 10 kg씩을 채취하였다(Fig. 2 (a), (b)). 그리고 Fig. 2 (c)와 같이 시료 채취 지점은 농섬의 경우 각각 N1, N2, N3, N4이였으며 곡섬의 경우 각각 G1, G2, G3, G4라고 명명 하였다(Fig. 2(c)). 시료 채취 후 실험실로 옮겨진 토양은 즉시 토성 확인이 가능한 pH, 함수율, 전도도 등을 측정 후 나머지 시료들은 24시간 이상 자연 건조시킨 후 2 mm 이하 체를 이용하여 통과시킨 다음 시료를 폴리에틸렌팩에 담아 상온에 보관하였다. 또한 주변 배경지역의 자연적인 중금속농도 측정 및 비교하기 위해 비교적 오염이 적다고 판단되는 곳으로 N1, N2, N3, N4 중간지점과 약 500 m 이상 떨어진 논토양(경작지)토성의 B지역 토양을 약 10 kg을 채취 하였다.

시료 채취시 N1 주변 환경은 농섬 남쪽방면에 길이 약 2 m, 직경 50 cm 정도의 포탄피 흔적이 여러개 보였으며, N2는 농섬 정상에 표적지로 이용된 철제 컨테이너 박스가 있었고 N3에서는 농섬 북쪽방면에 위치한 표적지를 볼 수 있었다(Fig. 3(a), (b), (c)). 그리고 N4에서는 시료 채취시 폐자재가 쌓여 있었다(Fig. 3(d)). 또한 Fig. 4의 (e), (f), (g), (h)와 같이 곡섬 사격지 북쪽방향, 중앙, 남쪽방향, 동쪽방향별로 각각 토양 및 해양 표층 퇴적물 시료를 채취하였다.

2.2. 토양 및 퇴적물의 물리·화학적 분석 항목

토양에 대한 기본적인 물리·화학적 분석 항목은 다음과 같다. 토양입도분포, 토양의 성상, 수분보유능력, 밀도, 공극률의 물리적 인자들과 pH, 양이온교환능력, 총유기물 함량, 산화환원전위 그리고 전기 전도도의 화학적 특성을 기본적으로 분석하였다. 수분보유능력, 총유기물 함량, 공극률, 밀도는 토양화학분석법(농업과학기술원, 2004)을 기준으로 실험하였으며, 이 중 총유기물 함량은 Jackson(1958)에 의한 Walkly-Black법을 이용하였다. 또한 전기전도도, pH, 산화환원전위는 Standard Method(APHA, 1998)를 이용하였다. 배경토양 시료 토성은 토양분석법(Carter, 1993)을 이용하였고, 양이온교환능력은 Harada and Inoko(1980)가 제시한 1N $Ba(OAc)_2$방법을 이용하였다. 또한 시료의 입도 분석은 과산화수소(H_2O_2)와 염산(HCl)을 넣어 유기물과 탄산염을 제거한 후 습식체질(wet sieving)에 의해 4Φ 이하와 그 이상으로 분류하는 실험을 하여 결과를 얻었다. 이중 4Φ 이하 조립질 퇴적물은 건조시킨 후 sieve shaker로 체질한 후 1Φ 간격으로 무게 백분율을 구하였고 4Φ 이상의 세립질 퇴적물은 약 2 g 취한 다음 자동입도분석기(Sedigraph 51000)로 분석하였으며, 퇴적물의 분류는 Folk(1968)의 방법을 따랐다.

2.3. 연속추출 실험

연속추출 실험 준비 과정으로는 24시간 이상 자연풍건 시킨 후 각각 분석 샘플이 4Φ 이하 건식 체질(dry sieving)에 의해 모두 통과하도록 분쇄하여 분석용으로 준비하였다. 5종류(citric acid, EDTA, phosphoric acid, potassium phosphate and oxalic acid) 추출용액에 대해 가장 오염이 심한 정점을 선택하여 주요 오염물질인 Pb과 Zn의 soil:solution 비의 변화에 따른 추출능력을 알아보기 위해 soil:solution 비를 각각 5, 10, 15, 20, 25 그리고 추출용액의 농도를 각각 100 mM, 300 mM, 500 mM, 1,000 mM으로 조정한 후 20°C, 24시간동안 200 rpm, 초기 pH 2.0에서 회분식 교반실험 후 원자흡광광도계(AAS, Shimadzu AA-6300)로 추출된 중금속 농도를 측정하였다. 연속추출방법의 각 단계별 조건은 Fig. 4에 제시하였으며 구체적인 실험 방법은 1 M $MgCl_2$용액(pH 7.0)을 가지고 1:8(soil:liquid ratio) 비율, 1시간 동안 200 rpm으로 추출한 후 이온교환성 형태(exchangeable fraction)인 F1 과정, 1 M NaOAc(pH 5.0)를 가지고 1:8(soil:liquid ratio)비율, 5시간 동안 200 rpm으로 추출한 탄산염 형태(carbonates fraction)인 F2 과정, 0.04 N $NH_2OH \cdot HCl$을 가지고 1:8 비율, 6시간 동안 200 rpm으로 추출한 철/망간 산화물 형태(Fe/Mn oxides fraction)인 F3 과정, 1:8 비율, 3.2 M H_4OAc(pH 2.0)을 가지고 5시간 동안 200 rpm으로 추출한 유기물/황화물 형태(organic matter/sulfide fraction)인 F4 과정의 총 4부분으로 나누어진다.

연속추출 실험의 총중금속을 측정하기 위해 $HF+HClO_4+HNO_3$ 혼합산 분해법을 이용하였으며, 분쇄한 토양 1.00 g을 100 mL 테프론 비이커에 넣고 10 mL

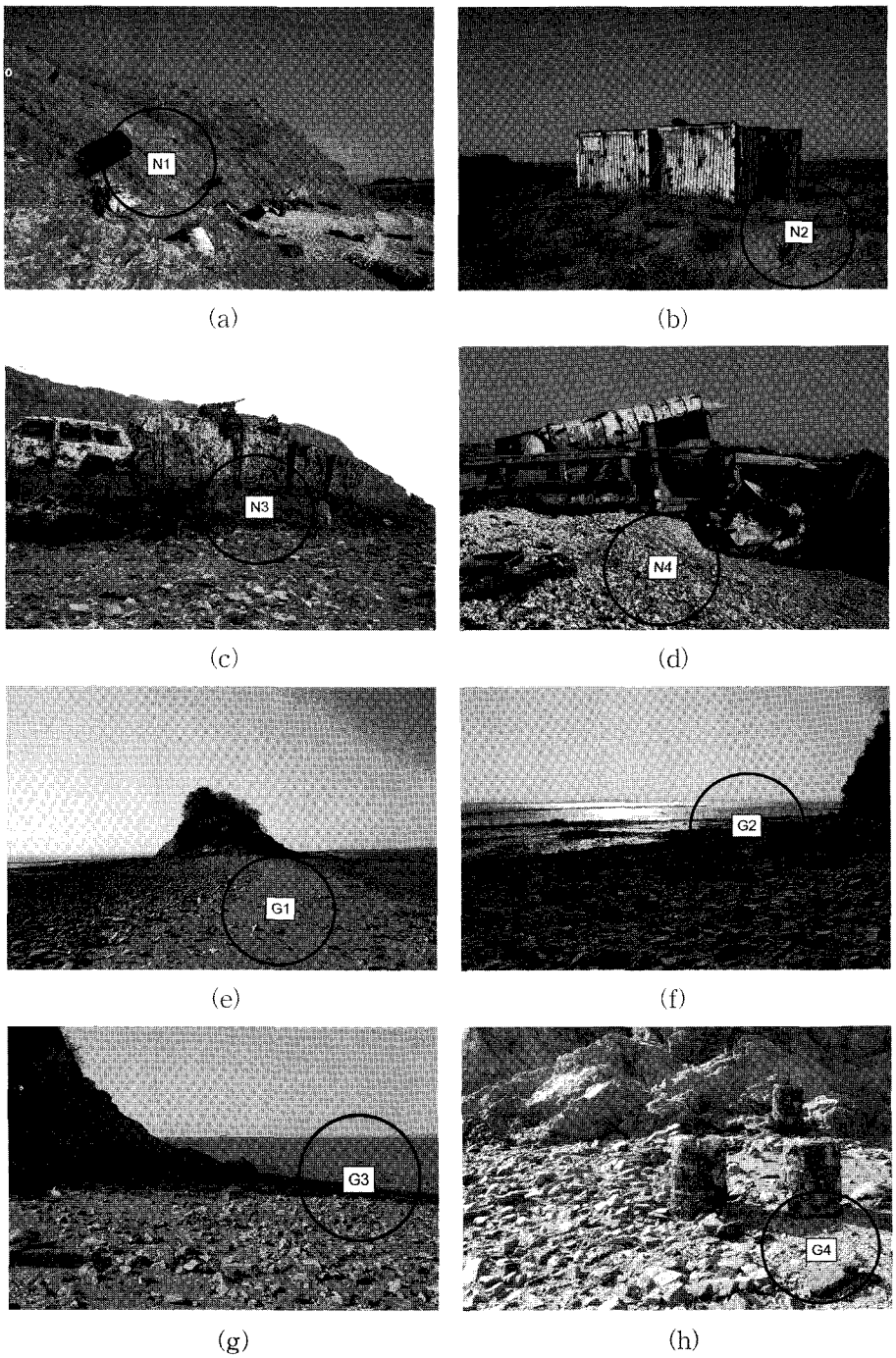


Fig. 3. Photographs showing Nong island (a) in the south side incline, N1, (b) the top of Nong island, N2, (c) in the north side incline, N3, (d) army cartridges in the east side, N4 and sampling site of Gok island display (e),(f),(g) and (h). The black circle is sampling area, individually.

HNO_3을 넣어 소량이 될 때까지 가열하였다. 이후 공기중에 자연 방냉 시킨 다음 각각 HNO_3 5 mL(extra pure grade, EP), $HClO_4$ 5 mL(extra pure grade), HF 10 mL(extra pure grade)를 첨가하고 흰 연기의 백연이

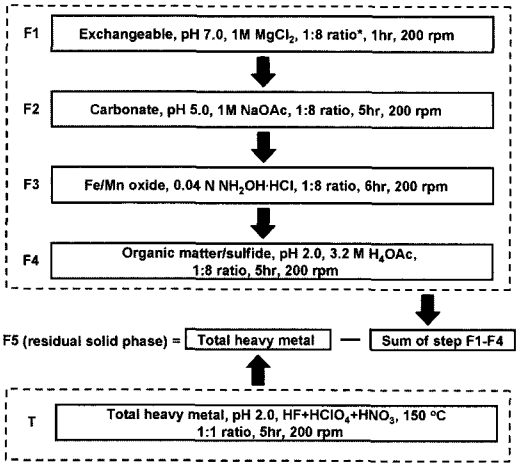


Fig. 4. Framework for the sequential extraction analysis of heavy metals in soils(proposed in the study).
*ratio: soil versus liquid ration in weight

발생될 때까지 다시 가열한다. 약 30분 동안 흰 연기의 백연을 발생시킨 후 HCl(1/1, v/v, extra pure grade) 10 mL를 첨가하고 약 10분간 다시 가열하였다가 다시 방냉시킨다. 이후 증류수를 적당량 첨가한 후 여과 없이 최종 100 mL로 하며, 최종액을 원자흡광광도계를 이용하여 분석하였다. 총 중금속함량값에서 F1에서 F4까지 합한 값을 빼주게 되면 F5인 잔류성 형태(residual fraction)를 계산할 수 있게 되며 식(1)과 같다.

F5(Residual solid phase)=
(Total heavy metal)−(The total of step F1−F4) 식(1)

2.4. 원자흡광광도계를 이용한 중금속 농도 측정

전처리 시험 방법은 -10 mesh 건조토양 10 g에 0.1 N HCl 50 ml를 가하여 (1:5 비율) 1시간 동안 진탕한 부유액을 6 시간 동안 200 rpm으로 교반한 후 그 원액을 여과 (GF/F)하고 최종액을 희석배수에 따라 산 (0.1 N HCl, 염산추출법)으로 희석한 후 화학분석용으로 만들어 불꽃원자흡광광도계(AAS, Shimadzu AA-6300)를 이용하여 분석하였다. 특히 As는 수소화물 발생장치(hydride vapor generator-1, HVG-1)를 이용하여 발생기 수소와 반응하고 기체상의 수소화물을 원자화부에 도입하고 그것에 열을 가해 분해하고 원자화하여 분석하였고, Hg은 같은 방법으로 cell을 가열하지 않고서 측정하였다. 토양의 중금속 자료의 신뢰성을 확인하기 위해 정도관리(quality assurance, QA; quality control, QC)를 실시하였으며, 1개 채취 지점마다 동서남북 방향 샘플 각각에 대해 3번 이상 재측정후 표준편차(Cd: 6.0 ppm, Cu: 6.0 ppm, Pb: 6.0 ppm, Zn: 10.0 ppm)를 벗어난 시료는 재차 재분석함으로써 신뢰성 높은 자료를 확보하고자 하였다. 그리고 본 연구에서 이용한 분석방법에 대한 검출한계(method detection limit, MDL)는 99% 신뢰구간에서 각각 As 0.05 ppb, Cd 0.2 ppb, Cr 4.0 ppb, Cu 2.0 ppb, Hg 20.0 ppb, Pb 2.0 ppb, Zn 0.2 ppb이었다. 또한 해양퇴적물 표준물질인 PACS-1 표준물질(standard reference material, SRM)과 함께 분석한 결과 각각 As 99%, Cd 95%, Cr 99%, Cu 105%, Hg 80%, Pb 102%, Zn 105% 회수율을 보였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 물리화학적 특성 및 중금속 함량

Table 2와 같이 토양입자 크기 분포에 있어서 N1~G4는 모래 구성비가 각각 69.3%, 64.0%, 61.4%, 47.0%, 98.2, 84.3%, 45.5%, 99.1%로 전체적인 면에서 약역머드사질인 sandy특성(clay 평균: 4.72%)을 나타내었다. 그러나 배경토양에서는 모래(sand) 73.5%, 실트(silt) 4.1%, 점토(clay) 22.4%로 농섬 및 곡섬에 비해 점토성분을 평균 역 5배 이상 더 함유한 sand clay loam이었다. 이는 배경토양의 경우 농섬 및 곡섬과는 다른 사양토에 가깝다는 것을 의미한다. 또한 양이온 교환능력은 N1~G4 시료에서 평균 0.6 meq/100g dry soil(0.5~0.7 meq/100g dry soil)로 낮은 편이었으나 배경토양의 양이온 교환능력은 20.5 meq/100g dry soil로 높은 편인데 이것은 모래 함유량이 적어지면서 점토 부분의 함유량이 많아졌기 때문으로 생각된다. 그리고 배경토양 지역의 유기물 함량이 0.99%로 N1~G4 지역 평균값인 0.14%보다 약 6.5배 높다는 것이 이를 뒷받침해 준다(Stevenson, 1992). 그 외 입도(MZ, Φ)의 경우 N1~G4 시료에서는 평균 1.90 Φ(0.27 mm), 배경토양 입도 2.25 Φ(0.21 mm), 유효 공극율 0.69으로 배경토양에 있어서 유효 공극율이 약 2배 더 높았다.

Table 3에서는 중금속 연속추출 실험 전 원시료의 중금속함량을 나타내었는데 N1~G4와 배경지역은 차이를 나타내고 있다.

As, Cr, Hg의 경우 중금속 함유량은 매우 미미하여 N1~G4 및 배경토양에서 미검출 되었다. Cd의 경우 농섬 북쪽방면 사면 N3 토양이 가장 높은 22.5±1.9 ppm, Cu는 농섬 정상 타격지인 N2에서 가장 높은

Table 2. Characteristics of Nong(N1~N4), Gok(G1~G4) islands and background(B) soil samples

Classification \ Soil samples		Experiment samples								Background sample(B)
		N1	N2	N3	N4	G1	G2	G3	G4	
Particle size distribution	Gravel (%)	0.3	0.2	0.4	12.9	0.3	0.4	15.9	0.0	-
	Sand (%)	69.3	64.0	61.4	47.0	98.2	84.3	45.5	99.1	73.5
	Silt (%)	28.0	25.1	25.9	35.1	1.3	11.7	34.9	0.8	4.1
	Clay (%)	2.4	10.7	12.3	5.0	0.2	3.6	3.7	0.1	22.4
Sediment by Folk[a)]		(g)mS	(g)mS	(g)mS	gmS	(g)S	(g)mS	gmS	S	-
Soil texture (USDA[b)])		-	-	-	-	-	-	-	-	Sand clay loam
Cation exchange capacity (meq/100 g dry soil)		0.5	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	0.5	20.5
Density (g/cm^3)		1.42	1.39	1.67	1.70	1.55	1.52	1.71	1.41	0.80
pH (1:5)[c)]		7.7	7.4	6.9	7.4	8.1	7.5	7.5	7.5	7.5
Moisture retention, field capacity (%)		14.0	15.0	16.3	13.2	14.4	14.5	12.9	15.5	31.0
Total organic carbon (%)		0.14	0.14	0.13	0.15	0.16	0.15	0.11	0.14	0.99
Conductivity (μs/cm)		161.6	167.2	155.2	159.9	137.9	152.2	179.2	151.6	204.5
Porosity		0.35	0.31	0.36	0.35	0.34	0.34	0.29	0.33	0.53
d_{50}[d)] (mm)		-	-	-	-	-	-	-	-	0.21
MZ (Φ)		0.99	3.55	2.99	2.41	0.69	1.80	2.61	0.17	-
Uniformity coefficient[e)]		-	-	-	-	-	-	-	-	0.69

[a)]Sediment type: by Folk(1954)
[b)]USDA: United States Department of Agriculture
[c)]1:5: a mass soil:a volume of distilled water
[d)]d_{60}: sixty drawdown, d_{50}: fifty drawdown, d10: ten drawdown
[e)]d_{60}/d_{10}

Table 3. Heavy metal concentrations of the samples(N1~N4, G1~G4) and background soil(B)

Classification \ Soil samples	Experiment samples								Background sample(B)
	N1	N2	N3	N4	G1	G2	G3	G4	
As (ppb)	<5 ppb	<5 ppb	<5 ppb	<5 ppb	<5 ppb	<5 ppb	<5 ppb	<5 ppb	<5 ppb
Cd (ppm)	17.7±4.4	19.7±2.4	22.5±1.9	5.8±1.1	7.0±1.7	9.2±2.9	7.8±2.1	8.3±5.4	<0.1 ppm
Cr (ppm)	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm
Cu (ppm)	24.6±2.9	39.8±5.1	35.5±4.0	15.6±1.9	15.6±1.7	15.1±2.6	22.8±3.2	10.2±2.8	3.8±0.5
Hg (ppb)	<20 ppb	<20 ppb	<20 ppb	<20 ppb	<20 ppb	<20 ppb	<20 ppb	<20 ppb	<20 ppb
Pb (ppm)	282.5±4.4	82.9±5.4	1,279.0±5.1	161.1±2.9	18.1±2.0	121.7±3.0	13.8±3.1	16.7±2.2	16.3±3.4
Zn (ppm)	191.9±8.0	228.6±9.8	403.4±9.8	155.5±9.0	119.1±9.3	224.9±7.1	135.5±7.5	107.7±7.1	14.9±2.1

39.8±5.1 ppm, Pb과 Zn은 Cd이 가장 높았던 N3 토양에서 각각 1,279.0±5.1 ppm, 403.4±9.8 ppm을 나타내었다. 다른 곳의 토양 시료는 정점별로 함량이 상이했는데, 이는 사격지에 대한 사격정도, 포탄 종류, 탄착지와의 근접성 등에 영향을 받는 것으로 보인다. 일반적으로 Cu, Pb에 비하여 Zn의 토양 중 이동성은 비교적 높은 편이므로 높은 농도의 중금속 축적이 아니면 장기간 Zn의 잔류가 어렵고, 특히 본 실험 토양의 경우 대부분 모래로 된 사격장이기 때문에 본 실험 토양의 Zn 농도가 낮았다고 사료된다. 또한 농섬 북쪽 사면 N3 토양의 경우 Pb은 1,279.0±5.1 ppm으로 전국평균 4.7 ppm의 최고 272배에 달했으며 토양오염 대책기준인 600 ppm('1지역' 기준, 2009년 토양환경보전법 시행규칙)을 넘는 오염을 나타내었다. 향후 보다 정밀한 조사가 이루어져야 하지만 본 연구결과에 의하면 중금속 추출복원시 N3 지역 토양인 농섬 북쪽 사면 토양이 우선순위에 있어서 가장 높다고 하겠다.

배경토양의 Cu, Pb은 각각 3.8±0.5 ppm, 16.3±3.4 ppm으로 Cu 전국평균값인 3.8 ppm과 비슷한 값을 보였지만 Pb은 전국평균값인 4.8 ppm보다 높았다. 또

한 배경토양과 Zn 비교에서 배경토양 Zn 농도가 14.9 mg/kg이었지만 G4 지역은 배경토양보다 7.2배, N3지역은 27.0배 높았다(Kim, 2008).

3.2. 추출용매 pH에 따른 추출능력

일반적으로 환경 친화적이고, 처리비용등을 절감할 수 있는 추출용매로 알려진 5가지 추출 용매 citric acid ($C_6H_8O_7$, F.W. 192.13), EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid, $C_{10}H_{16}N_2O_8$), phosphoric acid(H_3PO_4, F.W. 82.00), potassium phosphate(K_2HPO_4, F.W. 174.18) 그리고 oxalic acid($C_2H_2O_42H_2O$, F.W. 126.07)에 대하여 가장 오염이 심각하다고 판단되는 농섬 북쪽방향 N3 시료에 대하여 1 M 농도로 만들어서 20, 24시간동안 200 rpm에서 회분식 교반실험 후 원자흡광광도계로 중금속 량을 측정결과는 Fig. 5와 같다(0.1 N HCl, 0.1 NaOH 표준시약 사용 적정). 전체적인 비교결과 oxalic acid, EDTA에서 Cu, Pb, Zn 제거 효율이 높은 편이었는데 oxalic acid 추출결과 pH 3에서 Cu 74.5±1.0%, Pb 70.0±1.0%, Zn 78.0±1.5%가 제거되는 추출효율을 보였다. EDTA의 경우 pH 3에서 Cu 94.5±1.0%, Pb 89.9±0.8%, Zn 90.1±1.2%로 oxalic acid, EDTA 모두 Cu, Zn 제거 효율이 매우 높았지만 Pb제거에 대해서는 비교적 낮은 편이었다. 이는 Pb과 Cu는 pH 6.0에서 거의 흡착에 가깝게 형성되고, Cd과 Zn은 pH 7.0에서 0.7 mmol/kg과 0.9 mmol/kg의 흡착을 나타내고 있다(Elliott *et al.*, 1986)고 보여진다. 또한 EDTA와 같은 고 분자량 유기산은 중금속과 흡착되어 있는 휴믹산, 펄빅산, 아미노산 그리고 유기인산과 같은 물

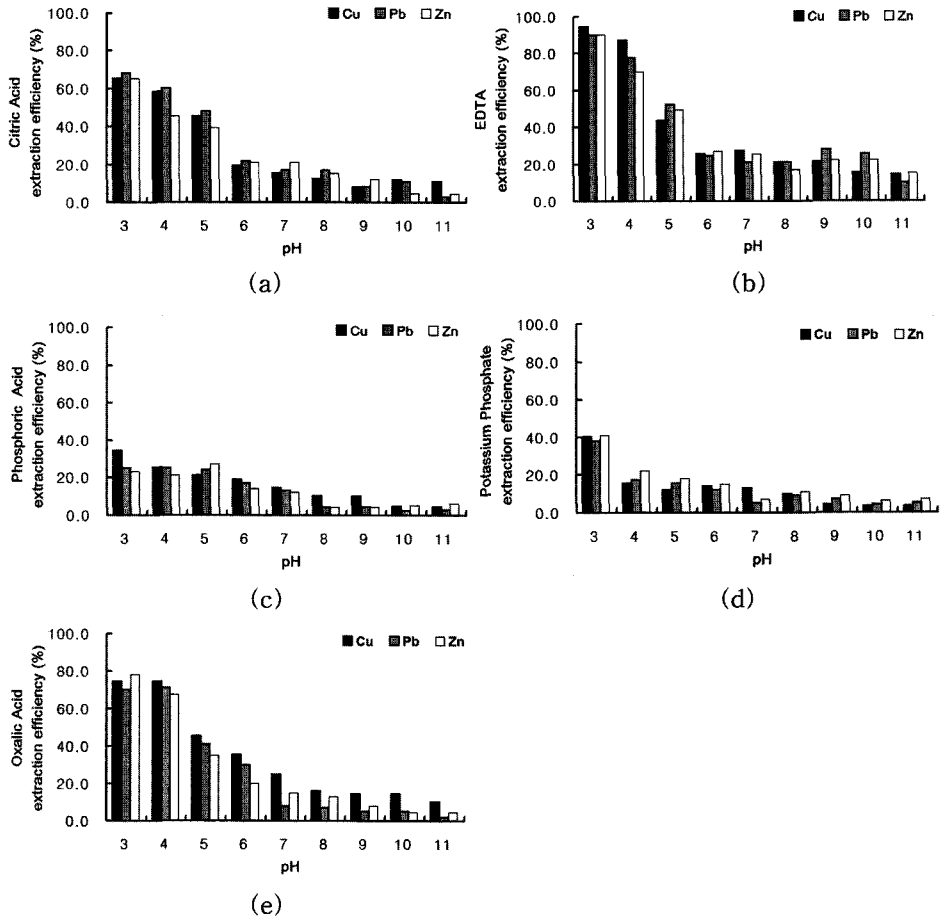


Fig. 5. Extraction efficiency of heavy metals(Cu, Pb and Zn) for N3 soil sample after washing with 1 M solution of (a) critic acid, (b) EDTA, (c) phosphoric acid, (d) potassium phosphate and (e) oxalic acid(Temperature : 20; Shaking time : 24 hour at 200 rpm).

질을 잘 녹일 수 있기 때문에 토양에 잔류하는 중금속을 쉽게 제거할 수 있는 것으로 알려져 있다(Boyle, 1974). 또한 모든 추출용매에 대해서 pH가 증가할수록 추출효율은 낮아지고 있다. 그러므로 pH와 중금속 오염 토양의 상관관계는 토양 내 중금속의 존재형태 및 중금속의 종류와 추출제에 따른 중금속 유출 가능성을 가늠할 수 있는 중요한 지표로서 중금속 오염 토양 내 중금속의 추출 복원 가능성을 예측하게 한다. 즉, 토양 내 중금속 추출능이 양호한 EDTA, oxalic acid는 중금속들을 동시에 제거할 수 있는 세정용매로 사용할 수 있을 것으로 생각된다. 또한 강알칼리 또는 강산을 이용한 오염토양의 복원은 토양이 가지고 있는 특성을 심하게 파괴할 수 있지만 이들 EDTA, oxalic acid는 pH가 중성영역인 6~7에서도 다른 세척제 보다도 추출 제거 효율이 높은 장점을 지니고 있다. 따라서 수용액 상태에서 산성 및 염기성을 나타내지 않는 중성염에 대한 관심이 대두되어 최근에 많은 연구자들에 의해 환경 친화적이고 저비용 복원이 가능한 중성염에 대한 연구가 수행되고 있는데 EDTA, oxalic acid가 그 역할을 수행 할 수 있다고 사료된다(Heil *et al.*, 1999).

3.3. 추출용매의 농도와 soil:solution 비의 변화에 따른 추출능력

Fig. 6은 citric acid, EDTA, phosphoric acid, potassium phosphate, oxalic acid를 이용한 농섬 북측 방면 N3 토양의 Pb 제거추출결과를 나타내었다. 각 추출용액의 농도에 있어서는 soil:solution 비가 5에서 각

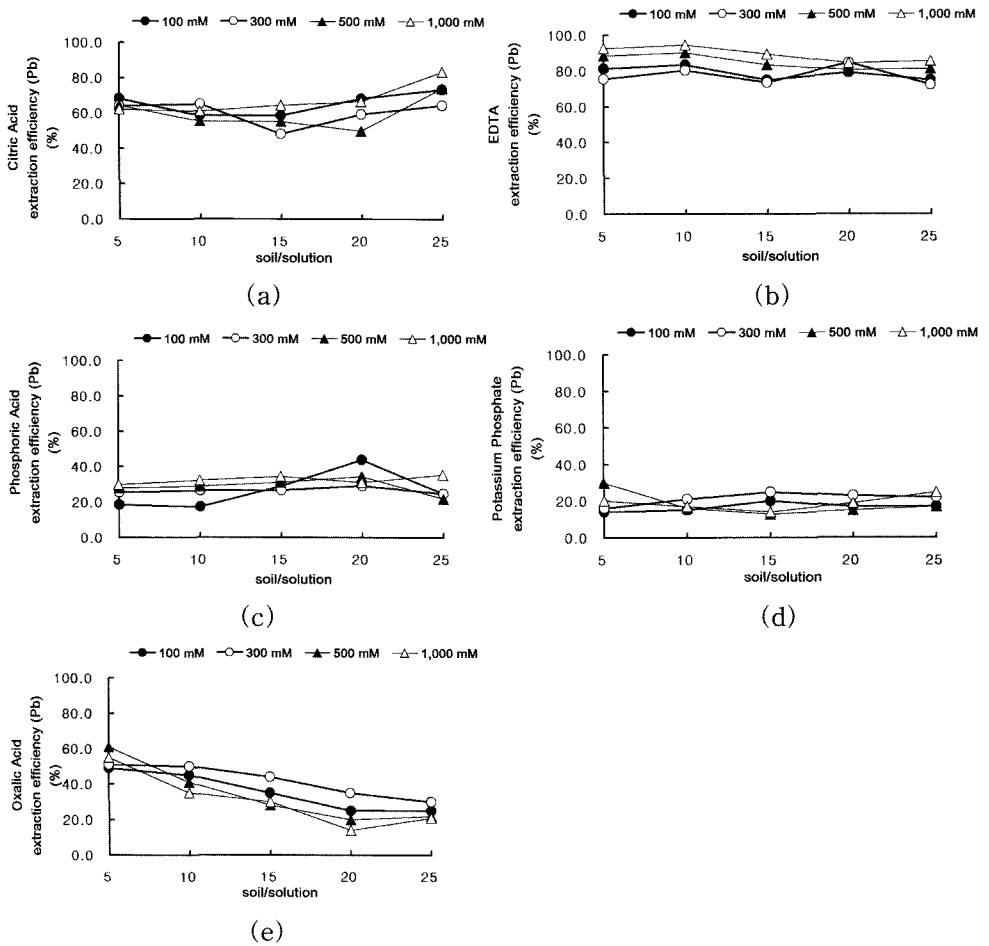


Fig. 6. Extraction efficiency of Pb after washing for N3 soil sample with (a) critic acid, (b) EDTA, (c) phosphoric acid, (d) potassium phosphate and (e) oxalic acid(pH: 3.0; Temperature : 20; Shaking time : 24 hour at 200 rpm).

각 100 mM, 300 mM, 500 mM, 1,000 mM 평균값 64.8%, 84.3%, 25.5%, 20.0%, 54%로 차이를 보였다. 이는 pilot 규모 테스트후 실제현장에서 중금속으로 오염된 토양에 대해 저농도의 낮은 비용으로 최대 제거 극대화를 이룰 수 있는 결과라 생각된다. 또한 EDTA 추출용액의 경우 soil:solution 비 5, 1,000 mM 농도에서 92.4%로 가장 높았으며 100 mM, 300 mM, 500 mM 에서는 각각 81.1%, 75.3%, 88.3%로 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 EDTA의 물에 대한 용해도가 22에서 100 ml의 물에 0.2 g 녹기 때문에 유기산의 농도는 중금속 추출에 큰 영향을 미치지 못하는 것이라 할 수 있다. 그리고 citric acid, EDTA, phosphoric acid, potassium phosphate에서는 soil:solution 비와는 상관없이 추출효율의 변화는 크지 않았으며, oxalic acid의 경우 soil:solution 비가 높아짐에 따라 더 낮은 추출효율을 보였다.

Fig. 7은 citric acid, EDTA, phosphoric acid, potassium phosphate, oxalic acid를 이용한 농섬 북측방면 N3 토양의 Zn 제거추출에 대한 것이다. EDTA는 다른 추출용매보다 높은 추출효율을 나타내었는데 EDTA의 경우 soil:solution 비가 5, 용액의 농도 1,000 mM에서 가장 높은 94.0%이었다. citric acid, potassium phosphate, potassium phosphate는 대체적으로 soil:solution 비에 따라서 거의 차이가 없었지만 oxalic acid의 경우 soil:solution 비가 높아짐에 따라 추출효율이 더 낮아졌다. 다른 연구에 의하며 HCl과 EDTA는 0.1 M에서 약 90% 이상 제거되었다는 결과도 있지만 초기 농도가 Pb 4,803.5 ppm으로 매우 높았으며, 교반강도가 300 rpm으로 soil(g):soulution(mL)

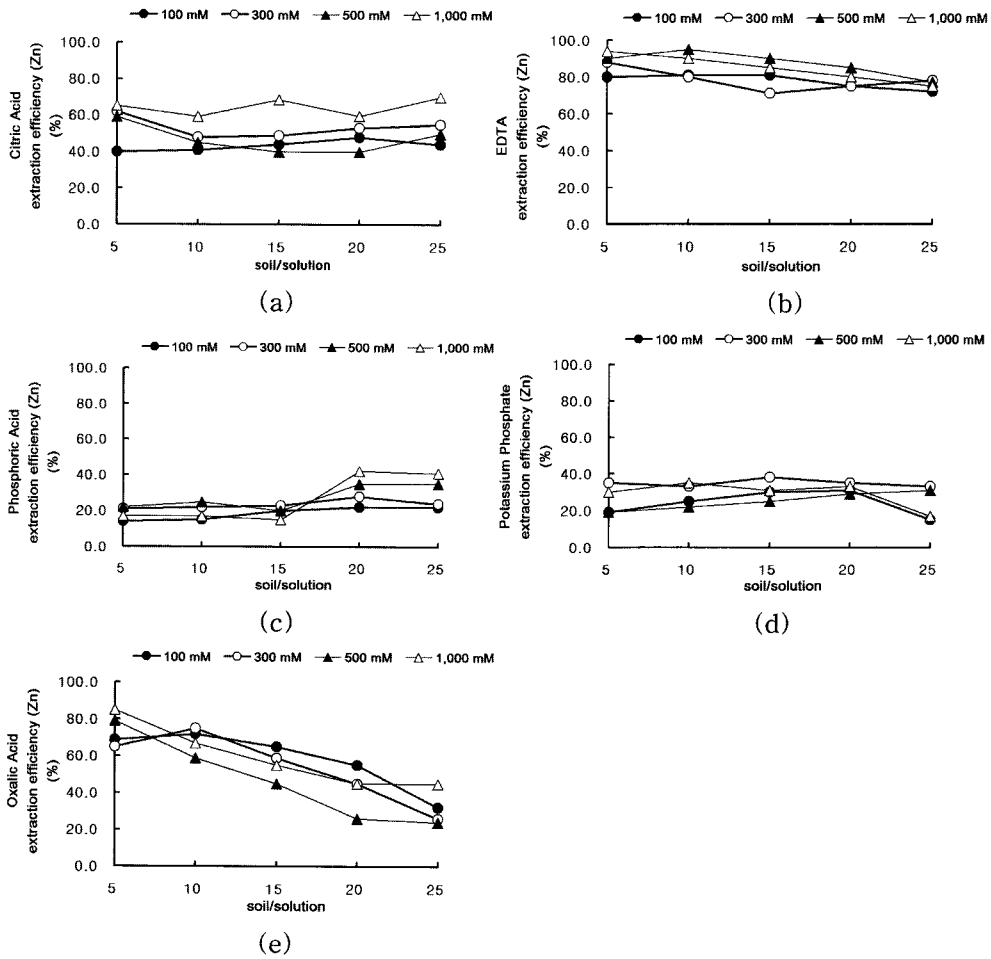


Fig. 7. Extraction efficiency of Zn after washing for N3 soil sample with (a) critic acid, (b) EDTA, (c) phosphoric acid, (d) potassium phosphate and (e) oxalic acid(pH: 3.0; Temperature : 20; Shaking time : 24 hour at 200 rpm).

비율도 1:3으로 본 실험과 토양 조건 및 실험방법 등이 서로 상이하였다(Cho and kim, 2008).

3.4. EDTA 처리 전 후의 중금속의 형태별 분포비율 및 농도

Table 4와 Fig. 8은 오염농도가 비교적 높았던 농섬 북쪽방향 N3 토양 시료에 대한 경우 EDTA(pH 3.0, 1,000 mM)추출 실험 전 Cd, Cu, Pb, Zn의 이온 교환성(exchangeable), 탄산염(carbonate), 철/망간 산화물 형태(Fe/Mn oxides fraction), 유기물/황화물 형태(organic matter/sulfide fraction), 그리고 잔류성형태(residual fraction)의 총합이 각각 32.3 ppm, 32.1 ppm, 902.6 ppm, 428.1 ppm, 720.8 ppm이었다. 따라서 환경조건에 따라 이동 가능성이 높은 비잔류형태(nonresidual) 즉, 교환성+탄산염+철/망간 산화물+유기물/황화물의 총합이 1,395.1 ppm, 잔류성(residual fraction)이 702.8 ppm으로 상당부분이 아직도 이동 가능성이 높은 비잔류형태로 나타났다. 비잔류형태 중 유기물/황화물 형태의 농도 또한 429.1 ppm로 비교적 높은 편이었는데 지표에 노출되어 산화작용이나 풍화작용에 의해 이동이 용이한 교환성이나 탄산염 형태로 전이되어 지속적인 중금속 유출이 일어날 가능성이 높다. 또한 Pb, Zn의 경우 각각 철/망간 산화물 형태(44.8%(706.6 mg/kg), 38.4%(180.9 mg/kg))>잔류성(32.8%(517.5 mg/kg), 36.1%(170.2 mg/kg))을 보인 반면에 Cu의 경우 잔류성(59.3%(23.0 mg/kg))>철/망간 산화물 형태(15.5%(6.0 mg/kg))을 보였다. 이러한 결과는 Pb, Zn이 아직도 철/망간 산화물 형태인 환원이 되기 쉬운 토양에서 이동되고 있거나 이동가능성을 보인다고 할 수 있다.

EDTA로 추출한 후 Pb, Zn의 경우 각각 잔류성(42.8%(199.5 mg/kg), 32.5%(45.5 mg/kg))>유기물/황화물 형태(9.1%(42.5 mg/kg), 16.0%(22.4 mg/kg))>철/망간 산화물(40.3%(187.5 mg/kg), 39.6%(55.5 mg/kg))>탄산염(3.8%(17.5 mg/kg), 6.1%(8.5 mg/kg))>교환성(4.0%(18.7 mg/kg), 5.9%(8.2 mg/kg))을 보인 반면

Table 4. Chemical partitioning of exchangeable, carbonate, Fe/Mn oxide, organic/sulfide and residual fraction by sequential extraction analysis after washing with EDTA(pH 3.0, 1,000 mM) for N3 sample soil in the Nong island, Maehyang-ri shooting range

Heavy metal	Fraction	Before washing for N3 sample		After washing for N3 sample		Removal efficiency (%)*
		Concentration (ppm)	Partitioning (%)	Concentration (ppm)	Partitioning (%)	
Cd	Exchangeable	0.3	1.1	0.2	2.2	33.3
	Carbonate	0.5	1.8	0.4	4.4	20.0
	Fe/Mn oxide	9.1	32.9	2.9	32.2	68.1
	Organic/sulfide	7.7	27.8	2.1	23.3	72.7
	Residual	10.1	36.5	3.4	37.8	66.3
Cu	Exchangeable	0.9	2.3	0.7	5.6	22.2
	Carbonate	0.9	2.3	0.4	3.3	55.6
	Fe/Mn oxide	6.0	15.5	2.0	15.9	66.7
	Organic/sulfide	8.0	20.6	2.3	18.3	71.3
	Residual	23.0	59.3	6.9	54.8	70.0
Pb	Exchangeable	20.8	1.3	18.7	4.0	10.1
	Carbonate	20.5	1.3	17.5	3.8	14.6
	Fe/Mn oxide	706.6	44.8	187.5	40.3	73.5
	Organic/sulfide	312.5	19.8	42.5	9.1	86.4
	Residual	517.5	32.8	199.5	42.8	61.4
Zn	Exchangeable	10.3	2.2	8.2	5.9	20.4
	Carbonate	10.2	2.2	8.5	6.1	16.7
	Fe/Mn oxide	180.9	38.4	55.5	39.6	69.3
	Organic/sulfide	99.9	21.2	22.4	16.0	77.6
	Residual	170.2	36.1	45.5	32.5	73.3

*Removal efficiency(%)$=\left(\frac{Conc.\ before\ washing - Conc.\ after\ washing}{Conc.\ before\ washing}\right)\times 100$

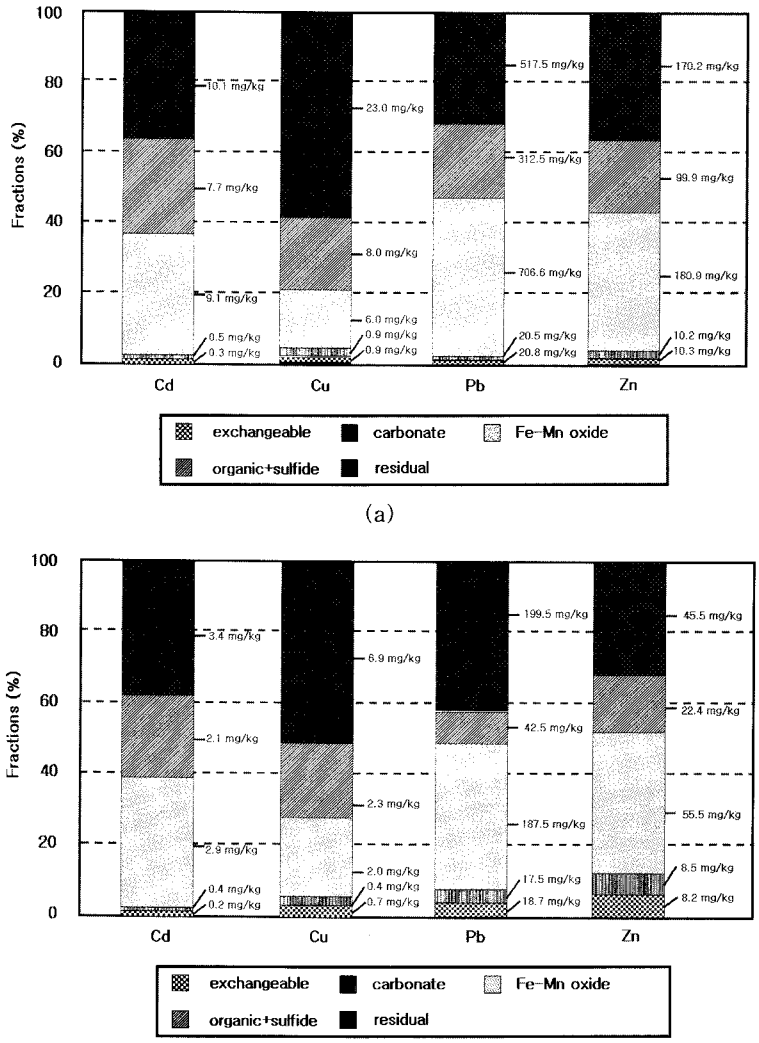


Fig. 8. Chemical partitioning and concentration of heavy metals for (a) before washing N3 and (b) after washing N3 by sequential extraction analysis with EDTA(pH 3.0, 1,000 mM) using the Nong island, Maehyang-ri, shooting range soils.

에 Cu의 경우 잔류성(54.8%(6.9 mg/kg))>유기물/황화물 형태(18.3%(2.3 mg/kg))>철/망간 산화물(15.9%(2.0 mg/kg))>탄산염(3.3%(0.4 mg/kg))>교환성(5.6%(0.7 mg/kg))을 보였다. 이는 Cu가 잔류성 화합물이 파괴됨으로써 상당부분이 추출되거나 좀 더 이동이 쉬운 상태로 전환되며 이에 따라 상대적으로 유기물/황화물, 철/망간 산화물, 탄산염, 교환성 비율도 증가된다는 것이다(Heil *et al.*, 1999). 즉, Cu의 경우 EDTA로 추출하기 전에 잔류성(59.3%(23.0 mg/kg))>유기물/황화물(20.6%(8.0 mg/kg))>철/망간 산화물(15.5%(6.0 mg/kg))>탄산염(2.3%(0.9 mg/kg))>교환성(2.3%(0.9 mg/kg))에서 추출 실험 후 잔류성(54.8%(6.9 mg/kg))>유기물/황화물(18.3%(2.3 mg/kg))>철/망간 산화물(15.9%(2.0 mg/kg))>탄산염(3.3%(0.4 mg/kg))>교환성(5.6%(0.7 mg/kg))로 잔류성 형태(16.1 mg/kg 감소)에서 유기물/황화물 형태(5.7 mg/kg 감소), 철/망간 산화물(4.0 mg/kg), 탄산염(0.5 mg/kg), 교환성(0.2 mg/kg)으로 이동한 결과를 추측 해 볼 수 있어 잔류성 형태가 16.1 mg/kg 감소하여 가장 많이 파괴된 것으로 생각된다. 그리고 Zn의 경우 EDTA로 추출 실험 전에 철/망간 산화물(38.4%(180.9 mg/kg))>잔류성(36.1%(170.2 mg/kg))>유기물/황화물(21.2%(99.9 mg/kg))에서 추출

실험 후 철/망간 산화물(39.6%(55.5 mg/kg))>잔류성(32.5%(45.5 mg/kg))>유기물/황화물(16.0%(22.4 mg/kg))으로 잔류성 형태(124.7 mg/kg 감소)와 철/망간 산화물 형태(125.4 mg/kg 감소)의 감소량에는 거의 차이가 없었다. 마지막으로 Pb의 경우도 EDTA로 추출 실험 전에 철/망간 산화물(44.8%(706.6 mg/kg))>잔류성(32.8%(517.5 mg/kg))>유기물/황화물(19.8%(312.5 mg/kg))에서 추출 실험 후 잔류성(42.8%(199.5 mg/kg))>철/망간 산화물(40.3%(187.5 mg/kg))>유기물/황화물(9.1%(42.5 mg/kg))로 오히려 잔류성 형태(317.5 mg/kg 감소)의 비율이 높아졌다. 이러한 이유는 일반적으로 Pb은 중금속으로 오염된 토양에서 거의 이동이 없는 상태 즉, 'perfect sink'로 존재하는데 pH가 낮아짐에 따라 이동성 화합물 형태로 바뀔 가능성은 주로 잔류 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다(Tessier, 1979). 즉, 중금속 화합물의 이동이 잔류성 형태에서 철/망간 산화물 형태, 유기물/황화물 형태, 이온 교환성, 탄산염 형태로 진행됨을 의미하며 이러한 이동은 환원조건과 산화작용 및 풍화작용 등에 의해 영향을 받는다.

이온 교환성이나 탄산염 형태가 적고 상대적으로 환경조건 변화에 따라 지속적으로 유출될 가능성이 높은 N3 토양 시료는 유기물/황화물 형태의 중금속이 많은 비율을 차지하고 있어 이점을 대상으로 자세한 연구가 필요하겠다. 또한 실제 현장 규모의 추출시 토양반응의 교정 등을 통한 안정화대책이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

농섬 및 곡섬 토양 또는 퇴적물 시료의 중금속 오염 정도 평가 후, 가장 많이 오염된 농섬 북쪽방면 경사면에 위치한 N3 토양 시료를 가지고 citric acid, EDTA, phosphoric acid, potassium phosphate 그리고 oxalic acid 추출제를 이용한 pH 변화, 추출용액 농도, soil:solution 비율 그리고 추출 전후 화학적 분포 형태 등에 따른 중금속 세정효율을 평가하였다.

As, Hg의 경우 중금속 함량은 매우 미미하여 N1~G4 및 배경토양에서 미검출 되었다. Cd의 경우 농섬 북쪽방면 사면 N3 토양이 가장 높은 22.5±1.9 ppm, Cu는 농섬 정상 타격지인 N2에서 가장 높은 39.8±5.1 ppm, Pb과 Zn은 Cd이 가장 높았던 N3 토양에서 각각 1,279.0±5.1 ppm, 403.4±9.8 ppm을 나타내었다. 또한 N3 토양의 자갈, 모래, 실트, 점토 함량은 각각 0.4%, 61.4%, 25.9%, 12.3%로 Fork에 의한 분류법으로 (g)mS이었으며 N3 토양의 Cu는 35.5±4.0 ppm으로 전국평균 4.8 ppm의 약 7.4배, Pb은 1,279.0±5.1 ppm으로 토양오염 대책기준 600 ppm ('1지역' 기준, 2009년 토양환경보전법 시행규칙)의 약 2.1배 이었다. N3 토양의 pH 변화에 따른 각 추출제 종류별 실험결과 EDTA가 pH가 증가할수록 추출효율은 낮아졌으나 pH 3에서 Cu는 Cu 94.5±1.0%, Pb 89.9±0.8%, Zn 90.1±1.2%로 높은 추출효율을 보였다. 그리고 N3 토양의 추출제 종류별 농도 및 soil:solution 비율에 따른 실험결과 EDTA의 경우 pH 3(1,000 mM)에서 Pb 92.4%, Zn 94.0% 가장 높은 제거 효율을 보였다. N3토양의 EDTA, oxalic acid 추출전후 잔류성 fraction(부분) 형태가 파괴됨으로써 상당수가 추출되거나 좀 더 이동이 쉬운 상태로 진화되며 이에 따라 상대적으로 철/망간 산화물 형태, 유기물/황화물 형태, 이온교환성 형태, 탄산염으로 증가된다는 것을 보였다.

사 사

본 연구는 2010년도 한국외국어대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

American Public Health Association. (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington, D.C, 15p.

Bae. H.H., Kim. M.K., Park. S.H. and Chang. Y.Y. (2008) Distribution and Behavior of Mixed Contaminants, Explosives and Heavy Metals, at a Small Scale Military Shooting Range. J. Korean Soc. on Water Quality, v.24, p.523-532. (in Korean)

Bhattacharya, P., Arun, B.M., Gunnar, J. and Sune, N. (2002) Metal contamination at a wood preservation site: characterisation and experimental studies on remediation. Sci. Total Environ., v.290, p.165-180.

Bourg, A.C.M. (1983) Modelisation du Comportment Des Metaux Traces a l'interface Soilde Liquide Dans Les Systemes Aquatiques. Document BRGM, Orleans, France (in French), v.62, p.120-125.

Boyle, J.R., Voigt, G.K. and Sawhney, B.L. (1974) Chemical weathering of biotite by organic acids. J. Soil Sci., v.117, p.42-45.

Carter, M.R. (1993) Soil sampling and methods of analysis, Canadian Society of Soil. Science, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, p.5-19.

Chlopecka, A., Bacon, J.R., Wilson, M.K. and Kay, J. (1996) Forms of Cadmium, Lead, and Zinc in Contaminated Soils from Southwest Poland. J. Environ. Quality, v.25, p.69-79.

Cho, S.I. and Kim H.S. (2008) Effects of HCl and EDTA on Soil Washing to Remediate Lead-contaminated Soil in a Firing Range. J. Korean Soc. Soil and Ground

Water Environ., v.13, p.60-66. (in Korean)
Elliott, H.A., Liberati, M.R. and Huang, C.P. (1986) Competitive adsorption of heavy metals by soils. J. Environ. Quality, v.15, p.214-219.
Evanko, C.R. and Dzombak, D.A. (1997) Technology Evaluation Report: Remediation of Metals-contaminated Soils and Groundwater. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, p.1-10.
Folk, R.L. (1968) Petrology of sedimentary rocks, The university of Texas HEMPHILL'S draver M. university station Austin, Texas, 170p.
Freeman, H.M. and Harris, E.F. (1995) Soil Washing Treatment, Hazardous Waste Remediation: Innovative Treatment Technologies, H. M. Freeman and E. F. Harris (eds.), Technomic Publishing Company, Inc, pp.103-112.
Harada, Y. and Inoko, A. (1980) The measurement of the cation-exchange capacity of composts for the estimation of the degree of maturity. Japan. Soc. Soil Sci. Plant Nutrition, v.26, p.127-134.
Heil, D.M., Samani, A.T. and Hanson, A.T. (1999) Remediation of lead contaminated soil by EDTA(I. Batch and Column Studies). Water, Air, & Soil Pollu., v.113, p.77-95.
Jackson, M.L. (1958) Soil Chemical Analysis., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, p.570-595.
Kim, H.S. and Cho, S.I. (2008) Effects of HCl and EDTA on Soil Washing to Remediate Lead-contaminated Soil in a Firing Range. J. Korean Soc. Soil and Ground Water Environ., v.13, p.60-66. (in Korean)
Kim, J.D. (2008) Extraction Characteristics of Heavy Metals for Soil Washing of Mine Tailings-contaminated Soil according to Particle Size Distribution. J. Korean Industrial and Engineering Chem., v.19, p.98-104. (in Korean)
Li, Z. and Shuman, L.M. (1996) Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. Soil Sci., v.161, p.656-666.
Nriagu, J.O. and Pacyna, J.M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature, v.333, p.134-139.
Prosun, B., Arun, B.M., Jacks, G. and Noedqvist, S. (2002) Metal contamination at a wood preservation site: characterisation and experimental studies on remediation, Sci. Total Environ., v.290, p.165-180.
Sparks, D.L. (1995) Environmental soil chemistry, Acadamic Press, Inc. p.245-264.
Stevenson, F.J. (1992) Humus Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., p.1-23.
Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequetial extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, v.51, p.844-850.
Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Carignan, R. (1985) Influence du pH surla speciation et la biodisponibilite des metaux. Association Générale Des Hygiénistes et Techniciens Municipaux, v.2, p.69-73.
US EPA. (1997) Report: Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils., U.S. Envirionmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington, D.C. draft, p.33-39.

2010년 3월 4일 원고접수, 2010년 4월 19일 게재승인