

초음파 조사에 의한 토양내 중금속 추출 기작 연구

신연준¹ · 이차돌² · 유종찬¹ · 양중석³ · 김호섭⁴ · 백기태^{1*}

¹전북대학교 환경공학과

²에이치플러스에코

³KIST 강릉분원

⁴코오롱워터앤에너지

Mechanism on Extraction of Heavy Metals from Soil by Ultrasonication

Yeon-Jun Shin¹ · Cha-Dol Lee² · Jong-Chan Yoo¹ · Jung-Seok Yang³ · Ho-Sub Kim⁴ · Kitae Baek^{1*}

¹Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University

²H-Plus Eco LTD.

³KIST-Gangneung Institute

⁴KOLON Water&Energy

ABSTRACT

In this study, the mechanisms on ultrasonication enhanced metals extraction were investigated compared with the conventional washing technique. We hypothesized the mechanisms on enhanced extraction of ultrasonication: ultrasonication increased the temperature of soil slurry and decreased average particle size of soil due to breakdown of soil aggregate. Actually, the ultrasonication increased the temperature of soil slurry to 60°C in this study, and the increase in the temperature enhanced the metal extraction to 15-20% even in the conventional simple mixing. The conventional washing technique decreased average size of soil particles because of breakdown of soil aggregate, and the ultrasonication decreased the size more than that of washing. The breakdown of soil aggregate improved the contact between metals and washing agent, which enhanced the extraction of metals in the ultrasonication. Therefore, we concluded that the main mechanisms of ultrasonication are increase in the temperature and breakdown of the soil aggregate. Finally, the ultrasonication increased the extractability of metals upto 40% compared to conventional washing technique.

Key words : Ultrasonication, Metal extraction, Mechanism, Metal-contaminated soil, Sequential extraction

1. 서 론

산업활동에 의한 토양오염은 최근 새로운 환경문제로 인식되고 있으며, 특히 중금속에 의한 토양오염은 오랜 시간동안 지속되어 생물농축의 과정을 거쳐 생태계와 사람에게 지속적인 문제를 야기하고 있다(Jeon et al., 2009). 그 중에서도, 산업단지, 제철산업이나 금속제련 산업, 휴·폐광산, 매립지 등이 중금속의 주요 오염원으로 알려져 있으며, 그로 인해 발생한 이들 오염부지를 정화하기 위하여 전기동력학적 정화, 토양세척, 고형화/안정화와 같은 다양한 물리·화학적 기술들이 현재까지도 개발되고 있다

(Yang et al., 2009). 현재, 국내에서 중금속으로 오염된 토양부지는 대부분 토양 세척공정에 의해 처리되고 있다. 토양 세척은 장치 설계가 비교적 간단하고 운전이 용이하며, 유입 토양의 농도에 상관없이 높은 제거효율을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 그러나, 미세토양에서는 중금속 제거가 용이하지 않으며 유기물 함량이 높은 경우에도 중금속 제거율이 현저히 감소하는 것으로 알려져 있다.

중금속이 토양에서 용출되기 위해서는 세척제와 중금속 사이의 반응을 위한 충분한 시간이 필요하며, 이는 연속식 세척공정의 운전의 제한 요소로 작용한다. 세척공정에서 중금속의 추출은 탈착, 용해, 이온교환과 같은 다양한

*Corresponding author : kbaek@jbnu.ac.kr

Received : 2014. 12. 1 Reviewed : 2015. 2. 25 Accepted : 2015. 2. 25

Discussion until : 2015. 4. 30

반응에 의해 토양에서 용액으로 중금속의 물질이동에 의해 발생한다. 이러한 반응을 촉진하기 위해 다양한 종류의 세척제를 사용하며 세척제는 금속류의 물질이동을 증가시키는 작용을 한다. 토양 세척 공정에서는 일반적으로 일정한 비율로 토양과 세척제를 혼합하여 교반하는 형태의 세척 장치를 사용한다.

몇몇 연구자들에 의하면, 기계적 교반대신 초음파 조사를 사용하면 추출되는 중금속의 양이 증가한다고 보고되었다. 초음파 효과는 공동화 현상과 초음파 조사로 발생된 열과 압력에 의해 탈착이 증가하는 효과를 얻을 수 있다. Marin et al.(2001)은 초음파 조사 시 발생하는 공동화 현상은 계면활성제와 같은 추출제의 물리·화학적인 반응을 촉진시키고, 기계적 교반방식에 의한 토양 세척 방법의 긴 반응시간을 요구하는 조건 등의 대안 방법으로 초음파 조사를 이용한 방법을 제안하고 있다. 초음파를 이용한 토양으로부터의 중금속 추출은 강한 무기산을 이용한 추출 방법의 대안으로 보고된 바 있으며(Jung et al., 2009), 초음파 추출 시 대상 토양에 대하여 직접적인 파장으로 영향을 미치기 때문에 기본적인 토양 세척 방법과는 다르게 추출 과정에 있어 토양으로부터 오염물질의 불완전한 탈착으로 인해 재분배 되는 현상이 적고 비교적 높은 회수율을 얻을 수 있는 중금속 제거방법이라 할 수 있다(Suh and Yoon, 2010). 토양 세척 방법과 초음파 조사의 중금속 추출 효율을 비교한 결과, 10분 동안 초음파 조사를 적용 시, 3시간 이상 토양 세척 방법으로 처리를 한 것과 유사한 중금속의 추출 효율을 얻었고, 토양 세척 방법보다 초음파 조사를 이용한 중금속의 제거 방법은 추출 시간을 단축시킴과 동시에 세척제의 농도 저감 효과를 얻을 수 있다(Hwang et al., 2007). 특히, 초음파 장치에서 발생하는 충격파는 토양입자와 직접적으로

충돌하고, 충돌로 인한 입자 표면의 균열이 발생한다. 이는 물리적인 분리 효과와 동시에 세척제가 접촉할 수 있는 기회가 증가하는 현상으로, 이러한 효과는 제거대상물질과 세척제의 접촉을 증가시켜 효과적으로 중금속을 추출할 수 있는 방법이 될 수 있다(Mason et al., 2004).

중금속으로 오염된 토양에 초음파를 조사하면 추출에 소요되는 시간의 단축과 함께 중금속의 추출 효율을 높일 수 있다고 보고된 바 있지만 정확한 중금속의 추출 기작에 대한 연구는 상대적으로 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 초음파 조사가 토양 입자를 파쇄하여 세척제와 토양내 중금속과의 반응을 증가시키며, 초음파 조사로 인한 온도 상승이 추출을 증가시킨다는 가설을 설정하였다. 이러한 가설을 입증하기 위해서 초음파 조사 시 온도의 증가와 온도가 중금속 추출에 미치는 영향을 조사하였으며, 세척 전·후의 미세입자의 크기를 측정하여 토양 입자 분포의 차이를 비교하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 대상토양 시료의 특성분석

실험에 사용된 중금속 오염 토양은 과거 철도시설 주변 오염토양 A와 (구) 장항제련소 B에서 채취하였다. 채취한 시료는 풍건 후, 2 mm로 체거름 하여 2 mm 이하의 토양을 잘 혼합하여 준비하였다. 실험에 사용된 토양시료의 초기 물리·화학적 특성 및 중금속 농도는 Table 1에 나타내었다. 토양의 pH는 토양시료와 증류수의 비를 1:5(w/v%)로 혼합하여 상온에서 1시간 동안 정지 후에 pH/ISE(Istek 735P)을 사용하여 측정하였다. 토양 내 유기물질 및 토성은 각각 ASTM D2974-00와 ASTM D422-63법을 사용하여 측정하였으며, 수분함량은 105°C에서 16

Table 1. A, B soil properties and mean, standard deviation, minimum, maximum value of concentrations in soil

Properties	Value (A)	Value (B)
Soil texture	Loamy sand	Sandy loam
Sand (%)	77.3	44.4
Silt (%)	22.7	48.8
Clay (%)	0.0	6.8
Soil pH	8.5	6.4
Soil moisture (%)	9.5	21.1
Organic matter (%)	3.1	4.2
Heavy metal concentration (mg/kg)	As	13.3 ± 3.8 (5.1-18.5)
	Cu	487.5 ± 5.8 (475.1-496.4)
	Pb	708.9 ± 13.1 (683.8-731.0)
	Zn	366.3 ± 5.3 (350.9-375.4)
		261.5 ± 8.9 (246.7-280.4)
		299.6 ± 4.0 (294.1-306.2)
		562.7 ± 6.3 (550.9-572.2)
		191.3 ± 3.5 (185.3-200.1)

시간 건조 후의 무게변화를 측정하여 나타내었다. 토양 내 중금속 함량은 왕수(*Aqua regia*, HCl:HNO₃=3:1)를 이용하여 추출하였으며, 5B 여과지를 이용하여 분리된 추출액 및 세척액은 ICP-OES(720-ES, VARIAN, USA)을 이용하여 분석하였다. 중금속과 토양의 결합형태를 분석하기 위하여 유럽연합에서 제안한 연속추출방법(SM&T 방법)을 이용한 실험을 진행하였으며, 토양 0.5 g을 50 mL 원심분리형 튜브에 넣고 각 단계별 용액을 주입하였다. 1단계에서 0.11 M Acetic acid를 이용하여 수용성 및 교환성 결합형태를 확인하였다. 2단계는 Hydroxylamine hydrochloride를 이용하여 철-망간 산화물 결합 형태, 3단계는 Hydrogen peroxide를 사용하여 유기물과 황화물 결합 형태를 확인하였으며, 4단계는 잔류형태와 변화량을 왕수를 이용하여 중금속 추출을 실시하였다(Quevauviller et al., 1997; Rauret et al., 1999). 실험방법은 Table 2에 나타내었다.

2.2. 실험 방법

토양시료의 초기 농도는 20회 반복 측정하여 평균 농도를 확인하였다. 세척실험에서 사용한 세척제는 ethylene-

diamineteraacetate(EDTA), hydrochloric acid(HCl), 그리고 citric acid을 사용하였다. 3종류의 세척제를 이용하여 농도에 대한 최적조건을 선정하기 위한 세척실험을 우선적으로 진행하였다. 실험결과, 0.05 M EDTA을 사용하였을 때 토양으로부터 중금속 추출효율이 가장 높은 것을 확인하였다. 초음파 조사가 토양 내 중금속 제거 효과와 효율 증가에 대한 영향을 확인하기 위하여 2 mm 이하 입경의 토양을 대상으로 고르게 섞어 100 mL 비커에 토양 10 ± 0.001 g, 0.05 M EDTA 30 mL를 넣어 초음파를 적용시켰으며, 초음파 조사 조건은 750 watt, 20 kHz (amplitude, 35%)로 하였고, 5, 10, 15, 30분간 적용하였다. 초음파 사용 유무에 따른 세척 실험과정에 대한 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

초음파 조사 시 토양 입자 파쇄 및 온도 상승이 중금속 추출에 미치는 영향을 검토하기 위해 비교 대상으로 토양 세척 실험에서 항온 수평 진탕기의 온도를 각각 20°C, 60°C로 맞추어 세척실험을 진행하였다. 초음파를 사용하지 않은 세척 실험은 삼각 플라스크에 토양 10 ± 0.001 g과 세척제 0.05 M EDTA 30 mL씩 넣은 뒤 항온 수평 진탕기에서 20°C, 150 rpm으로 교반하였다. 교반 및 초음파 조사가 완료된 후, 혼탁액은 5500 rpm에서 5분간 원심분리 하였고, 5B 여과지를 이용하여 고액분리 하였다. 처리도는 건조기에서 건조시킨 후, 막자와 막자사발을 이용하여 분쇄, 표준체(100 mesh)에 통과시켜 중금속 추출에 사용하였다. 실험 후, 발생한 용액과 토양 내 잔류하고 있는 중금속은 왕수 추출 후, ICP-OES을 이용하여 분석하였으며, 초음파 조사에 따른 토양 입경 변화는 Optical Particle Sizer(AccuSizer™780, PARTICLE SIZING SYSTEM, USA)를 사용하여 분석하였다. 입경 변화 분석은 38 μm 이하로 체거름 하여 사용하였고, 미세토양의 입

Table 2. SM&T sequential extraction procedure (Rauret et al., 1999)

F-1	Soluble, exchangeable cation and carbonate 0.11 M Acetic acid 20 mL
F-2	Fe-Mn oxyhydroxides 0.5 M Hydroxylamine hydrochloride 20 mL
F-3	Organic matter and sulfides 1 M Ammonium acetate 25 mL, 8.8 M H ₂ O ₂ 20 mL
F-4	Residual <i>Aqua regia</i> (HCl : HNO ₃ = 3 : 1)

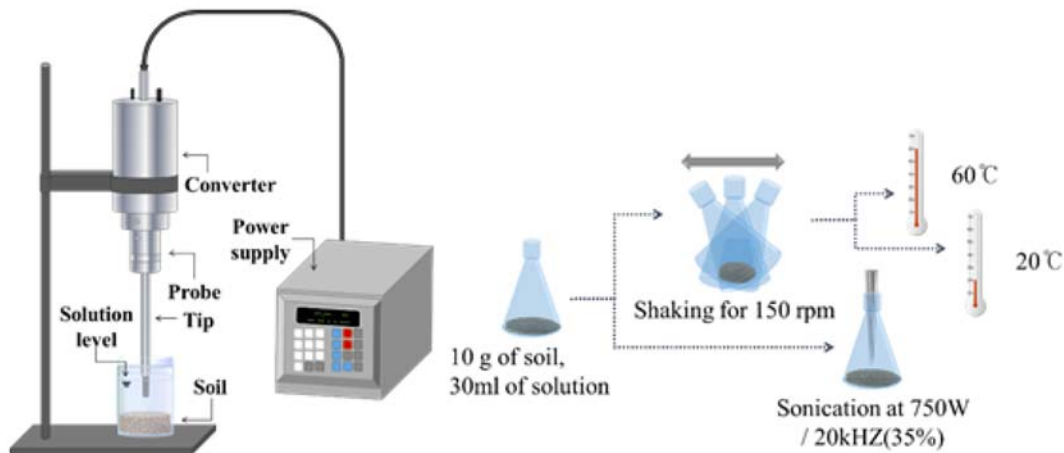


Fig. 1. Schematic diagram for soil washing and ultrasonication.

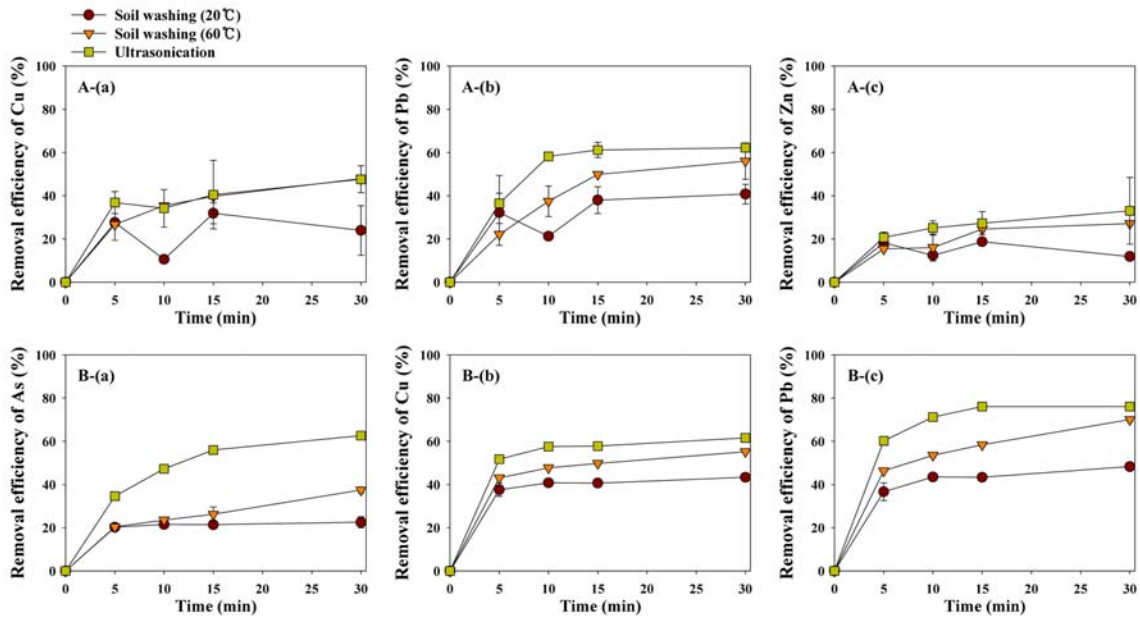


Fig. 2. Removal efficiency of heavy metals as washing or ultrasonication time from the contaminated soil after washing process (A; sample A, B; sample B).

경 변화에 대해서 확인하였다.

이내에 추출되었다(Fig. 2).

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 초음파 조사와 토양 세척 방법의 추출 효율

토양 세척 실험을 위한 대상 토양시료의 초기 중금속 농도 분석 결과는 Table 1에 나타내었다. 분석결과, A시료는 Cu(487.5 mg/kg), Pb(708.9 mg/kg), Zn(366.3 mg/kg), B시료는 As(261.5 mg/kg), Cu(299.6 mg/kg), Pb(562.7 mg/kg)의 농도로 1지역 토양오염우려기준을 초과하였고, 본 연구에서는 토양환경기준 1지역 우려기준 기준치를 초과하는 중금속을 대상으로 실험 전·후의 농도를 비교하였다.

상온에서 기존의 토양 세척 방법을 적용하였을 때, A시료는 Cu 32%, Pb 33%, Zn 18% B시료는 As 22%, Cu 43%, Pb 48%의 제거율을 나타내었다. 전체적으로, 15분 동안은 세척시간에 비례하여 중금속 제거율이 증가하지만, 이후로는 중금속 제거율의 변화는 거의 없으므로 확인되었다. 초음파 조사 시, A시료에서는 Cu, Pb 그리고 Zn이 각각 52%, 63%, 33% 제거되었으며, B시료에서는 As, Cu 그리고 Pb이 각각 63%, 62%, 76% 제거되었다. 초음파 조사는 기존의 토양 세척 방법에 비하여 짧은 시간에 더욱 많은 양의 중금속을 추출할 수 있는 것으로 나타났다. 추출된 대부분의 중금속은 10분

3.2. 온도변화에 따른 추출효율 특성

초음파 조사 시 발생하는 온도변화로 인한 중금속 추출 영향을 확인하기 위하여 실험이 진행되는 동안 각각의 실험군을 대상으로 온도를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 실험군에 관계없이 적용 시간에 따라 온도는 비례하여 상승하였고, $63 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 하여 최고 온도에 도달한 뒤, 더 이상 상승하지 않았다.

초음파 조사 실험을 수행하면서 대상 시료의 온도 상승을 확인하였고(Fig. 3), 기존의 토양 세척 방법을 이용한 실험에 온도 상승에 따른 중금속 추출 영향을 알아보기 위하여 상온(20°C) 조건과 초음파 조사 시 발생한 최고 온도와 비슷한 환경에서의 토양 세척 실험(60°C), 그리고 초음파 조사를 적용시킨 실험의 중금속 제거 효율을 Fig. 2에서 비교하였다. 초음파를 조사하였을 때, 가장 높은 중금속 추출 효율을 보였으며, 기존의 토양 세척 방법은 온도 상승과 함께 중금속 추출 효율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 초음파 조사의 높은 제거율은 온도상승에 따른 추출 효율 증가 효과가 있음을 보여주는 결과이다. 그러나, 본 연구에서 제시하고 있는 중금속 오염 토양 정화방법에 사용한 초음파 조사 방법은 온도 상승의 독립적인 역할 만으로 초음파 조사의 높은 중금속 제거 효율을 모두 설명할 수 없다. 온도 상승은 초

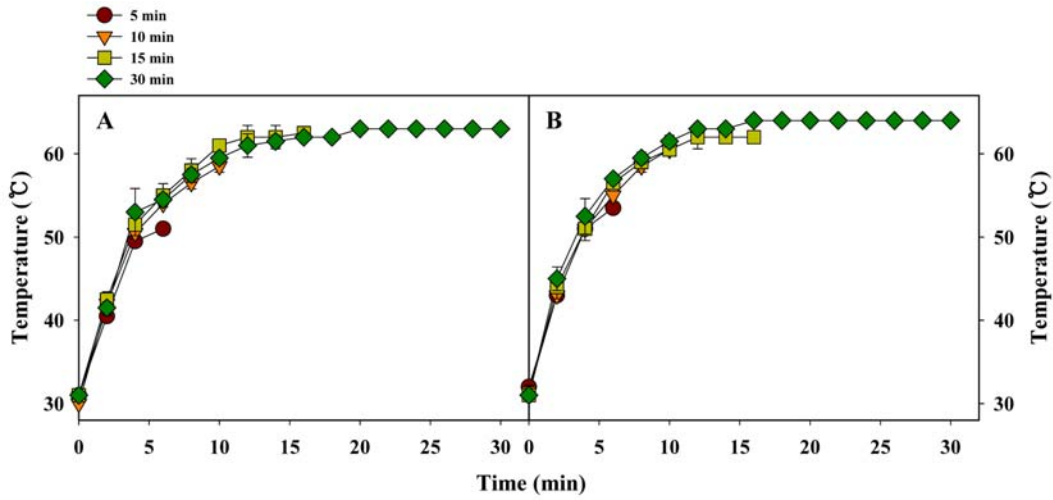


Fig. 3. Temperature change as washing time during ultrasonication (A; sample A, B; sample B).

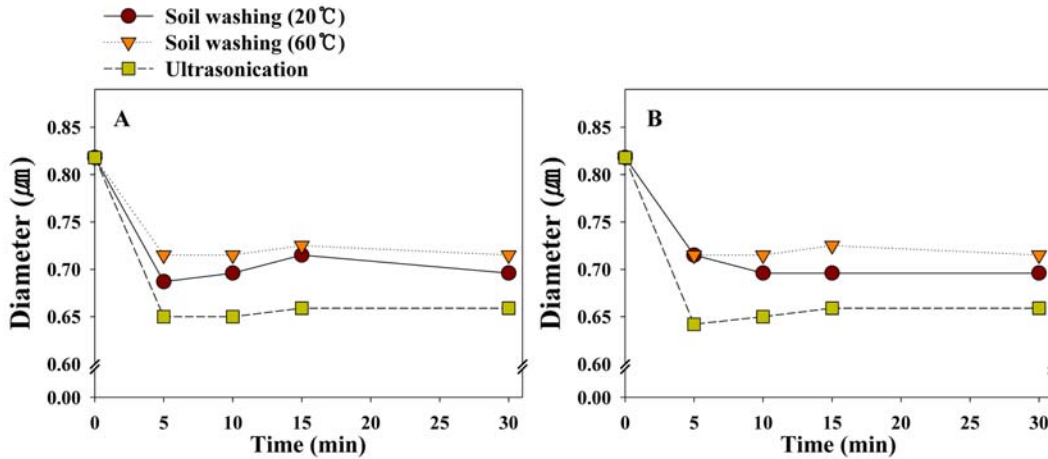


Fig. 4. Average particle size of soil before and after washing process (A; sample A, B; sample B).

음파 조사 시 발생하는 부수적인 환경이며 이는 본 연구에서 제시하는 초음파 조사 효과와 동시에 영향이 미치는 효과로 해석되어야 한다.

3.3. 초음파 조사 시 토양 입자의 파쇄 효과

상온 조건에서 토양 세척 방법과 초음파 조사에 의한 추출효율 차이를 확인하기 위하여 온도 변화에 따른 추출 효율 확인 실험과 동일한 조건으로 진행 후, 발생한 시료의 입경변화를 확인하였다. Fig. 4는 입경분포의 분석결과로 중간입경(median)의 변화이며, 입경 크기는 초기 0.818 µm에서 초음파 조사 후, 0.642 µm으로 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 초음파 조사에 의해 발생하는 공동화 현상과 공동화 현상에 따른 발열, 압축, 팽창 등 토양 입자에 물리적인 결합에 영향을 미칠 수 있는

작용과 토양 입자에서 탈착 증진에 효과가 있는 것으로 알려져 있으며(Cho et al., 2010), 본 연구에 적용한 초음파 조사 또한 토양 입단이 풀어지는 효과로 여러 개의 토양 입자로 뭉쳐있던 큰 덩어리(2 mm 이하)들이 분리되거나 입자 표면의 균열로 세척제가 침투되어 간혀있던 오염물질과의 접촉이 증가하는 효과에 기인한 것으로 설명할 수 있다(Mason et al., 2004). 따라서, 표면적이 증가함에 따라 세척제와 중금속이 반응할 수 있는 조건이 향상되어 중금속 추출에 영향을 미치는 것으로 나타난다. 결과적으로, 초음파 조사는 토양의 입단을 파쇄하여 입경을 감소시키고, 입단 내부의 중금속과 세척제의 반응을 촉진시켜 중금속의 제거가 용이한 환경이 조성되어 효율이 증가하는 것으로 판단된다.

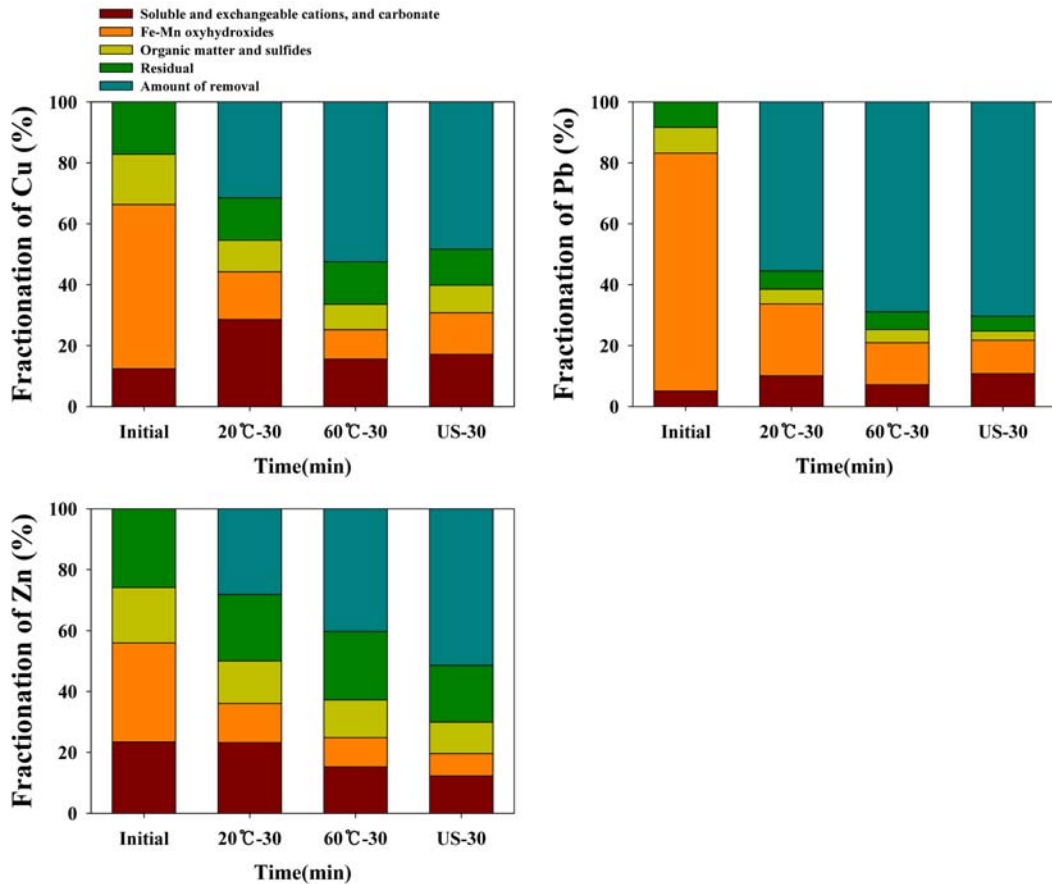


Fig. 5. Fractionation of metals in sample A after washing process (US; ultrasonication).

3.4. 토양 세척, 초음파 조사 적용에 따른 비소 및 중금속의 존재형태 변화

토양 내 존재하고 있는 오염물질의 용해도 및 이동성은 토양과 결합하고 있는 오염물질의 화학적 특성에 따라 차이를 보이고 있다. 주요 항목으로 선정된 As, Cu, Pb, Zn 4가지의 중금속에 대해서 초기의 존재형태를 분석하고 토양 세척 및 초음파 조사를 적용시킨 후, 중금속의 존재형태를 확인하였다(Fig. 5 and Fig. 6). A 시료에서, Cu의 경우 2단계인 철망간 산화물 형태로 약 54%로 분포하고 있었으며, 1단계(수용성, 이온교환 및 탄산염 결합 형태), 3단계(유기물 및 황화물 결합형태), 4단계(잔류형태)의 형태로 각각 12%, 16%, 17% 정도로 존재하고 있었다. 토양 세척 및 초음파 조사 실험 후, 초기와 비교하여 2단계인 철 망간 산화물 형태로 존재하고 있는 Cu가 많이 감소되었으며, 다른 존재형태는 소폭 증가하거나 감소하는 경향을 보였다. Pb은 초기에 78% 이상이 2단계 형태로 존재하였으며, 실험 후, 최대 11% 까지 감소하는 것을 확인하였다. Zn은 초기에 단계별 23%, 33%, 19%,

26%의 존재형태로 분포되어 있었으며 가장 많은 비율을 차지하고 있는 2단계에서 7% 까지 감소하였다. 3, 4단계의 존재형태는 감소하였으나 초기함량에 비하여 큰 차이는 없었다. 다만 1단계는 증가하였으며, 4단계의 잔류형태는 변화가 거의 없었다. 이와 같은 결과는 대부분 2단계에서 1단계의 결합형태로 변형 된 것으로 판단된다.

B 시료에 대해서는 A 시료와 중복되는 Cu, Pb의 경우 A 시료의 결과와 거의 동일한 양상을 보였다. B 시료의 As은 초기 존재형태를 분석하였을 때 각각 단계별 1.7%, 51%, 3%, 44%로 분포하였으며 A 시료의 존재형태 분석 결과와 동일하게 2단계가 감소하고 1단계가 증가하는 경향을 보였으나 잔류형태인 4단계의 감소가 다른 중금속에 비하여 상대적으로 큰 폭으로 감소하는 것을 확인하였다. 따라서, 2, 3, 4 단계의 감소량은 1단계의 존재형태로 변형된 것으로 판단된다. 존재형태의 분석 결과는 EDTA와 Fe의 복합체 형성으로 인해 Fig 5, 6과 같은 결과가 나타난 것으로 사료되며 온도가 상승하고 초음파 조사의 물리적인 영향으로 인해 세척제의 화학적 반응 증가와 토양

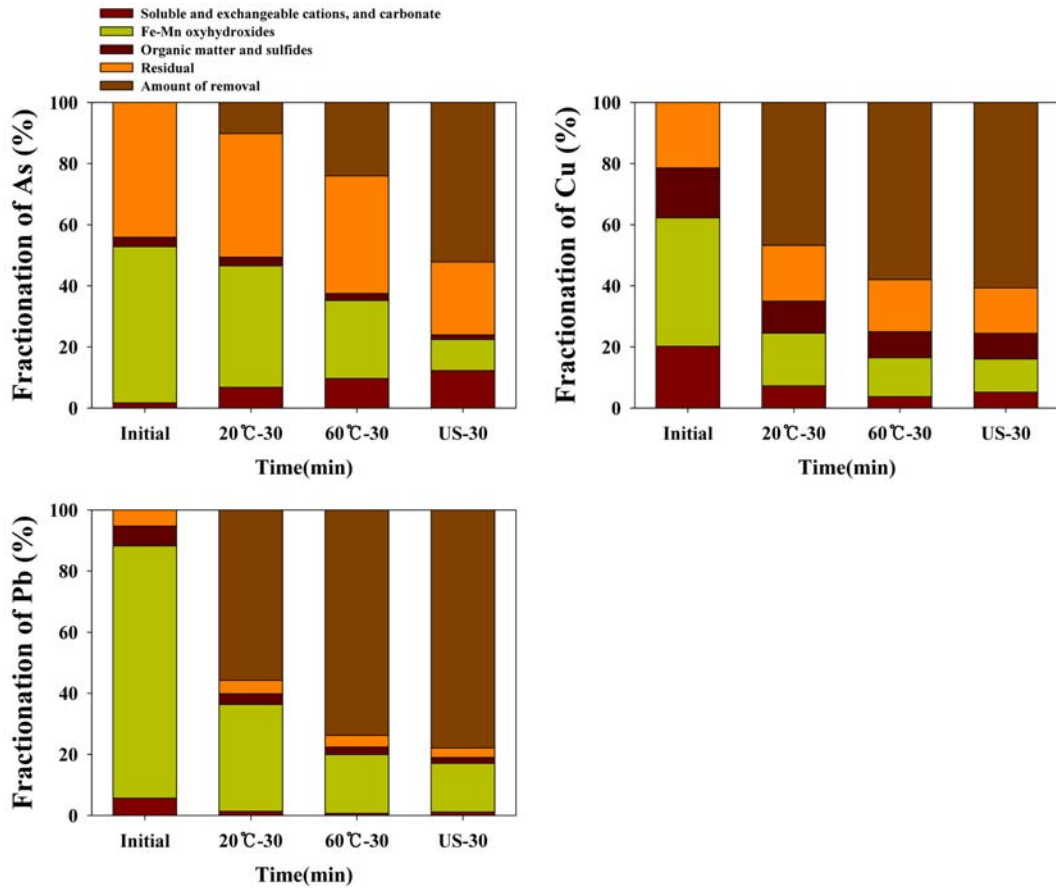


Fig. 6. Fractionation of metals in sample B after washing process (US; ultrasonication).

입자의 파쇄효과로 세척제와 중금속간의 접촉을 증가하게 하는 영향으로 인하여 존재형태의 변화와 그에 따른 중금속의 추출효율이 증가하는 것으로 나타났다.

본 연구의 결과에서 확인할 수 있듯이, 토양 내 중금속의 초기 존재형태와 비교하여 세척 후 모든 단계에서 제거되는 경향을 보인다. Yoo et al.(2013)은 토양 세척에 주로 사용되고 있는 EDTA, HCl, HNO₃을 이용하여 해양준설퇴적토 내 중금속을 제거하고자 하였으며, 이와 같은 세척제는 토양과 결합하고 있는 중금속을 액상으로 추출하는 역할을 하거나 결합력을 낮추어 중금속 추출 효율을 증가시키는 것이라고 보고한 바 있다. 본 연구에서 사용된 세척제인 EDTA는 금속과 강한 리간드를 형성하여 오염된 토양이나 퇴적토에서 금속의 추출을 향상시키는 것으로 잘 알려져 있으며(Di Palma and Mecozzi, 2007), 특히 Fe와의 강한 결합력으로 인해 2단계인 철/망간 산화물과 결합하고 있는 중금속의 결합을 해서 중금속-EDTA의 비교적 약한 결합으로 인해 본 실험 후 존재형태 분석 결과, 이온교환형태로 존재하는 중금속의 증가를 유도

할 수 있었다(Yoo et al., 2013; Kim et al., 2003). 이와 같이 초음파 조사에서 화학적 추출제(EDTA)를 사용하게 되면 토양 입자 파쇄, 온도 상승, 화학적 세척제의 영향 등 단순한 추출 효율 증가와 함께 결합형태의 변형에도 긍정적인 영향을 미치는 것으로 판단된다.

4. 결 론

중금속으로 오염된 토양의 중금속 제거 방법으로 기존의 기계적 교반방식의 세척 방법과 초음파를 이용한 초음파 조사 방식의 세척 방법을 이용하여 초음파 조사 시 물리·화학적 변화에 따른 영향을 살펴보았다. 실험 시간, 세척제 등 동일한 조건을 적용시켜 분석한 결과 기존의 세척 방법보다 초음파 조사 시 시간을 상당량 단축시킴과 동시에 최고 20%에서 최대 40%의 추출량 증가를 확인할 수 있었다.

이와 같은 결과는 초음파 조사로 인한 토양 입단의 분해는 세척제와 중금속의 접촉이 증가하여 중금속 추출에

있어 상당한 영향을 미친 것으로 분석되고, 초음파 조사 시 발생하는 온도 상승의 효과는 세척제의 화학적 반응성을 증가시켜 중금속 추출량 증가에 영향을 미친 것으로 판단된다. 따라서, 중금속으로 오염된 토양에 초음파를 이용한 세척 방법을 적용할 경우 토양 입단의 분해 효과에 따른 비표면적 증가로 세척제의 접촉이 증가하며 초음파에 의한 진동으로 발생하는 온도 상승과 같은 환경은 중금속 추출에 있어 기존의 기계적 교반에 의한 토양 세척 방법보다 앞서 말한 부수적으로 발생하는 효과로 인해 중금속 오염 토양의 세척에 있어 높은 제거율을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

사 사

본 연구는 환경부 “토양지하수오염방지기술개발사업(The GAIA Project (2012000550003)) 복합오염녹색연구단 과제”로 지원받았습니다.

References

- Cho, S., Son, Y., Nam, S., Cui, M., and Khim, J., 2010, The Effect of Ultrasound Application to Anionic/Non-ionic Surfactant Aided Soil-washing Process for Enhancing Diesel Contaminated Soils Remediation, *J. Environ. Sci.*, **2**(19), 247-254.
- Di Palma, L. and Mecozzi, R., 2007, Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents, *J. Hazard. Mater.*, **3**(147), 768-775.
- Hwang, S.S., Park, J.S., and Namkoong, W., 2007, Ultrasonic-assisted extraction to release heavy metals from contaminated soil, *J. Ind. Eng. Chem.*, **4**(13), 650-656.
- Jeon, C.S., Baek, K., Park, J.K., Oh, Y.K., and Lee, S.D., 2009, Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite, *J. Hazard. Mater.*, **2-3**(163), 804-808.
- Jung, B.G., Ro, G.H., and Sung, N.C., 2009, Removal Characteristics of TPHs and Heavy Metals in Contaminated Soil with ultrasonic Washing, *J. Environ. Sci. Int.*, **4**(18), 473-478.
- Kim, C., Lee, Y., and Ong, S.K., 2003, Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils, *Chemosphere*, **9**(51), 845-853.
- Mason, T.J., Collings, A., and Sumel, A., 2004, Sonic and ultrasonic removal of chemical contaminants from soil in the laboratory and on a large scale, *Ultrason. sonochem.*, **3**(11), 205-210.
- Quevauviller, P., Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Ure, A., and Muntau, H., 1997, Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure, *Sci. Total Environ.*, **2**(205), 223-234.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., and Quevauviller, P., 1999, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials, *J. Environ. Monit.*, **1**(1), 57-61.
- Suh, J.W. and Yoon, H.O., 2010, Sequential Extraction of Soil Heavy Metals Aided by Ultrasound Sonication, *J. Mineral. Soc. Korea*, **1**(23), 85-91.
- Yang, J.S., Lee, J.Y., Baek, K., Kwon, T.S., and Choi, J., 2009, Extraction behavior of As, Pb, and Zn from mine tailings with acid and base solutions, *J. Hazard. Mater.*, **1-3**(171), 443-451.
- Yoo, J.C., Lee, C.D., Yang, J.S., and Baek, K., 2013, Extraction characteristics of heavy metals from marine sediments, *Chem. Eng. J.*, (228), 688-699.