CNU Journal of Agricultural Science Vol. 42, No. 3, pp. 191-199, September 2015
DOI: http://dx.doi.org/10.7744/cnujas.2015.42.3.191

산해리도가 다른 무기산에 의한 토양 입자 표면 특성

이동성[1] · 이교석[1] · 신지수[1] · 이재봉[1] · 주리나[1] · 이명연[1] · 민세원[2] · 정덕영[1]*

[1]충남대학교 농업생명과학대학 생물환경화학과, [2]대전둔산여자고등학교

Characteristics of composition and surface morphology of soil particles influenced by inorganic acids with different acidity

Dong-Sung Lee[1], Kyo-suk Lee[1], Ji-Soo Shin[1], Jae-Bong Lee[1], Ri-Na Joo[1], Myong-Youn Lee[1], Se-Won Min[2], Doug-Young Chung[1]*

[1]*Department of Bio-Environmental Chemistry, College of Agriculture and Life science, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea*
[2]*Daejeon Doonsan Girl's High School Daejeon, 302-808, Korea*

Received on 5 August 2015, revised on 7 September 2015, accepted on 10 September 2015

Abstract : We conducted this research to observe the changes of surface morphology and composition of clay minerals influenced by various concentrations of fluoric acid. Hydrofluoric acid (HA), a solution of hydrogen fluoride (HF) in water, is a colourless solution that is highly corrosive, capable of dissolving many materials, especially oxides. To do this, we treated several concentrations of HA on the ground soil samples collected from the agricultural experimental station located at Chungnam National University to observe the influence of fluoric acid on the changes of surface structures and elemental composition of clay particles. Generally, microscopic examination showed that the HA can not only attack an edge of clay particles but also start at any point where structural defects and weaknesses predisposed sites to acid. The orderly flake arrangement of clay minerals may reflect certain crystal symmetry elements. The ESEM-EDS results of element composition of clay particles influenced by HA indicated the changes of structures of clay minerals. It is also clear from the formation of etch figures and element composition of clay particles that the product layer at least partially dissolved or disintegrated in the presence of acid. Conclusively, the clay structures can be strongly influenced by concentrations of HA, resulting in changes of physical and chemical properties that can determine the behavior of solute transport as well as mobility of ions in soils.

Key words **:** Surface morphology, Soil particles, Inorganic acids, Acidity

I. 서 론

독성과 위험성을 가지고 있는 탄화불소(fluorocarbon)는 냉매제, 고옥탄가의 가솔린, 플라스틱, 항공기 부품, 전자제품의 세척, 유리가공, 금속의 식각, 세라믹의 연마, 반도체의 생산 등 여러 산업에서 광범위하게 사용되고 있다. 구미와 화성지역에서 불화수소 누출사고에 인한 인적, 물적 피해사례가 나타나고 있어 국민들의 불안감을 증가되고 있다. 한편 미흡한 사후 대처로 인하여 인명피해 외에도 인근 지역 농작물과 가축 피해 등 간적적인 피해를 야기하여 사고 주변 농작물을 포함한 모든 식물들이 고사하여 약 184억 원 상당의 재산피해를 초래하였다(Lee et al., 2012). 불소는 자연에서 생성되는 천연물질로서 지각에 13번째로 많이 존재하며 토양환경보존법상 토양오염물질로 규정되어 있다. 불소화합물의 주된 원료광물은 형석(calcium fluoride, CaF_2), 불화인회석[fluorapatite, $Ca_5(PO_4)_3F$]과 빙정석(cryolite, Na_3AlF_6)이 있다(Lusty, 2008). 산업적으로 플루오린화 우라늄 제조. 석탄연소, 알루미늄 생산공장과 인산비료공장 등에서 불화수소와 미립자의 불소화합물형태로 배출된다(EPA 1998). 그러나 최근 경북 구미에서 본 바와 같이 국내에서 반도체 산업시설 등에서 발생한 불화수소가스 누출사고나 기타 산업체에서 배출되는 폐수 속에 포함된 불소이온이 농경지로 유입되는 경우가 발생하고 있으나 토양내로 유입된 불소이온에 의한 토양 이화학성

***Corresponding author:** Tel: +82-42-821-6739
E-mail address: dychung@cnu.ac.kr

Table 1. Physical and chemical structures of fluoric acid, hydrofluoric gas, and fluorine.

Categort	Hydrofluoric gas	Fluoric acid	Fluorine
Molecular	HF	HF	F
Molecular weight	20.01 g·mol^{-1}	20.01 g·mol^{-1}	18.99
Status	Colorless	Colorless liquid (below 19.5°C)	very yellow gas
Density	1.15 (25°C)	0.99 (48% liquid)	1.696
Melting point	−83.6°C	-	−219.67 °C
Boiling point	19.5°C (67.1°F)	-	−188.11 °C
Solubility	Miscible	Miscible	-

변화나 식물체에 미치는 영향에 대한 연구는 극히 미미하다.

또한 최근 우리나라에서 불소에 의한 토양오염은 심각한 환경문제가 되고 있다. 환경부와 국립환경과학원이 매년 실시하는 토양측정망 및 토양오염 실태조사 결과를 살펴보면 2012년 항목별 전국 평균오염도의 경우 불소가 1지역 우려기준을 초과하는 지역은 총 400개로 향후 정밀관측을 통해 우려기준에 대한 적절성 검토가 필요한 것으로 보고되었다. 토양환경보전법상 불소이온의 우려기준과 대책기준은 1지역 및 생활용수의 경우 400 mg kg^{-1}과 800 mg kg^{-1}이다(Ministry of Environment, 2013). 그러나 토양에서 점토광물이나 유기물과 결합되거나 수용성으로 존재하는 불소이온이 먹거리인 작물에 미치는 영향에 대한 연구는 매우 미미한 것으로 조사되었다.

따라서 본 연구에서는 토양 내에서 불산으로부터 유래된 불소이온에 의한 점토광물의 광물학적 특성변화와 농도별 불산처리 토양의 이화학성을 파악하여, 불산 처리에 따른 토양의 토양 내 불산의 거동 및 작물 안전성을 파악하는데 목적이 있다.

II. 이론적 배경

1. 불산, 불화수소기체, 불소 특성

불산은 칼슘불화물인 형석(fluorite, CaF_2)을 농축황산과 반응시켜 만들어진 불화수소의 수용액으로 주기율표 제17족 원소에 속하는 할로겐으로 반응성이 매우 큰 원소인 불소(fluorine)와 수소 사이에 강한 수소결합에 의해 생성된 플루오린화 수소산(HF, Hydrofluoric acid) 또는 불화수소산이라고 한다(Laeter JR, 2000).

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HF + CaSO_4$$

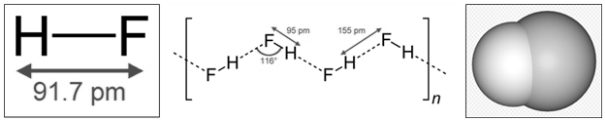

Fig. 1. Chemical and atomic structure of fluoric acid.

불소는 지구의 지표면에 600-700 ppm 정도로 지구상에서 13번째 많이 존재하는 할로겐에 속하며 기호는 F, 원자번호는 9이다(Jaccaud et al., 2000). 기체상태의 불화수소는 실온에서 물과 반응하여 액상상태로 변화된다. 액상상태인 불산은 물과 유사한 극성용매로 무기산이며 불산은 낮은 해리상수로 인하여 약산으로 분류한다. 불산과 불화수소 1몰의 분자량은 20.01 g이며 비중은 기체상태의 불화수소는 1.15 g L^{-1}, 액체인 불산은 0.99 g mL^{-1}이다(Table 1).

2. 점토광물의 종류와 특성

점토광물은 규소사면체와 알루미늄팔면체가 각각 1개씩 결합된 1:1형 광물과 2개의 규소사면체가 1개의 알루미늄팔면체를 들러싸고 있는 2:1형 광물로서(Fig. 2, 3) 카올리나이트, 디카이트(dickite), 핼로이사이트(halloysite) 등의 카올린(kaolinite)계 광물, 몬모릴로나이트와 벤토나이트 등의 몬모릴로나이트(montmorillonite)계 광물, 일라이트(illite), 녹니석(chlorite), 해록석(glauconite) 등의

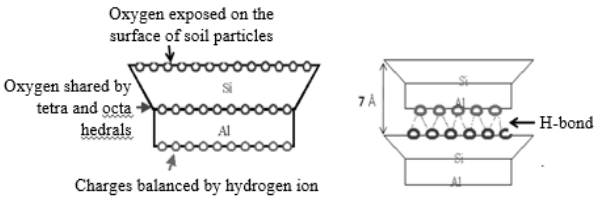

Fig. 2. Unit characteristics of 1:1 and 2:1 clay minerals (Jodi, 2003).

Table 2. Physical and chemical properties of soils used in this experiment.

Soil texture	pH(1:5)	EC ($dS\ m^{-1}$)	CEC ($cmolc\ kg^{-1}$)	OM (%)	Anions content ($mg\ kg^{-1}$)				
					F^-	Cl^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
Sandy loam	7.5	0.015	5.53	1.27	9.28	536	374	18.4	1,068

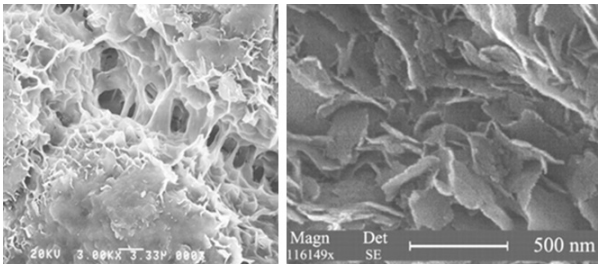

Fig. 3. Surface structures of 1:1 and 2:1 clay minerals (Bolger, 2004).

운모류 등이 있다(Brady and Weil, 1999).

III. 재료 및 방법

1. 공시 재료

본 탐구에 사용한 공시토양은 충남대학교 농업생명과학대학 토마토 등이 재배되었던 시설재배 실습포장에서 표층 20 cm를 채취하여 사용하였다. 채취한 토양은 실내에서 풍건한 다음 토양분쇄기(Wiley mill)를 이용하여 분쇄한 다음 2 mm 체를 통과한 시료만을 사용하였다. 불산(HF, MW 20.01 g)은 Sigma사가 제조한 99.99% 금속이온이 없는 48.0% 수용액을 구매하여 사용하였다. 불산, 황산, 인산, 질산, 그리고 옥살산($C_2H_2O_4{\cdot}2H_2O$, MW 126.07g)은 대정사가 제조한 GR급 시약을 사용하였다

2. 토양의 물리·화학적 특성

토양 pH와 전기전도도(EC)는 토양과 증류수를 질량비로 1:5로 혼합한 현탁액을 Thermo사의 Orion 2star모델과 Estek사의 EC-400L 모델을 사용하여 측정하였고, 유기물함량은 Wakley-Black법, 양이온치환용량(Cation exchange capacity, CEC)은 Ammonium acetate법으로 분석하였다. 토성은 5% Sodium hexametaphosphate 용액으로 토양을 분산시킨 후 ASTM #152 Hydrometer를 이용해 측정하였다. 전질소는 켈달증류장치를 이용하여 측정하였고 유효인산은 Bray No. 1법으로 Thermo사의 UV/VIS 분광기 Genesis 20 모델을 사용하여 측정하였다(Bary and Kurtz, 1945). 그리고 토양내 총음이온은 0.1 M 옥살산을 이용하여 3회 연속 추출한 용액 내 함량으로 조사하였다. 본 실험에 사용한 토양은 일반 밭토양으로 점토함량이 약 15%인 사질양토이며 pH는 7.5, 전기전도도(EC)는 0.015 $dS\ m^{-1}$, 토양 내 잔류하는 불소이온 농도는 9.28 $mg\ kg^{-1}$으로 조사되었다(Table 2).

3. 불산이 토양특성에 미치는 영향

1) 산해리상수(pKa)가 다른 무기산의 영향

산성도가 다른 4가지 산(불산, 황산, 인산, 그리고 질산)이 토양이화학성과 토양입자표면특성에 미치는 영향을 조사하였다. 조사를 위하여 직경 100 mm 그리고 높이 15 mm 플라스틱 페트리디쉬에 건조 토양시료 100g을 평탄하게 충진 후 6단계 농도(0%, 1%, 6%, 12%, 24%, 48%)의 각각 50 ml를 자동파이펫을 이용하여 토양 표면에 처리한 다음 6시간 정치하였다(Fig. 4). 그리고 토양시료를 통풍후드에서 약 48시간 건조한 다음 시료 전체를 증류수로 세척한 후 풍건하였다. 충남대학교 공동실습관에서 주사전자현미경(ESEM-EDS)으로 토양시료의 표면특성을 관찰하였다. 그리고 각각의 산처리에 따른 토양의 pH, EC, 양이온 교환용량(CEC), 팽창성은 충남대학교 농업생명과학대학 토양환경연구실에서 조사하였다.

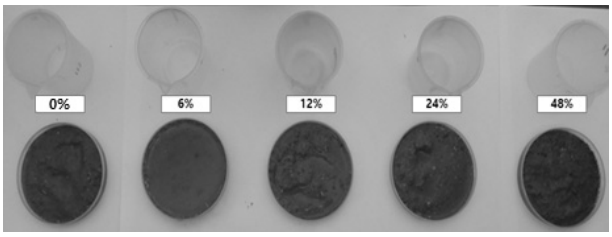

Fig. 4. Pictures of soils treated with different concentrations of HA.

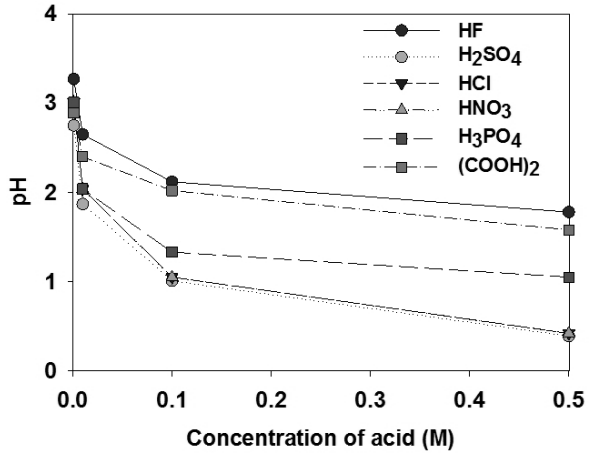

Fig. 5. pHs of inorganic and organic acids having different acidities depending on concentrations of acids.

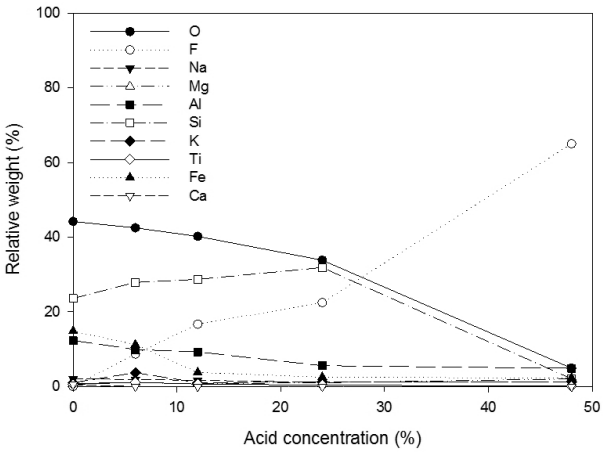

Fig. 6. The relative weight percentage of soil particle with each concentration fluoric acid treatment.

2) 불산농도와 토양과의 반응시간별 토양 pH 변화

불산농도별 토양과 반응시간에 따른 토양의 pH 변화를 배취(batch)방법으로 조사하였다. 건조한 토양 5g에 0부터 500 mg L^{-1}(7단계) 불산용액을 25ml를 처리하여 진탕기에서 15 rpm으로 진탕 후 0, 60, 120, 240, 480, 600, 그리고 720분에서 시료를 채취하여 pH 변화를 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

산해리상수(pKa)가 다른 무기산과 유기산의 pH를 조사함에 있어 불산, 인산, 황산, 질산, 그리고 염산, 5가지 종류의 무기산과 유기산인 옥살산을 0%부터 48%까지 6단계로 처리하여 각 농도별 pH를 조사하였다. 본 연구에 사용한 각각의 산은 농도가 증가함에 따라 pH가 감소하였으며 동일한 농도에서 pH는 황산과 질산이 가장 낮았다(Fig. 5).

불산에 의한 토양의 입자구성원소의 변화를 알아보기 위해 시험토양에 불산을 0, 6, 12, 24, 48% 농도로 처리하고 ESEM-EDS를 이용해 토양입자의 구성원소를 분석하였다. 분석결과 그림에서 보는 바와 같이 토양입자 구성 원소 중 가장 많이 분포하는 산소의 무게비는 점진적으로 감소하여 처리 불산농도가 48% 일 때 산소무게비는 약 25% 정도로 감소하였으며 반면 불소이온의 무게비는 0%에서 0에서 48% 처리농도에서 약 64%로 급격히 증가하는 경향을 보였다. 한편 규소이온의 무게비는 불산 처리 농도가 26% 정도일 때까지는 증가하다가 급격히 감소하며 반면 알루미늄 이온의 무게비는 점진적으로 감소하는 경향을 보여주었다(Fig. 6).

위 그림과 같은 결과는 불산처리 농도가 증가함에 따라 양 중 대표면 점토입자인 Kaolinite와 반응하여 용해되기 때문이다. 이러한 반응을 화학식으로 표현하면 다음과 같다.

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 18HF^0 = 2AlF_3^0 + 2SiF_6^{-2} + 9H_2O + 4H^+$$

불산처리 농도별 토양입자 표면 변화를 Environmental Scanning Electron Microscopy(ESEM-EDS)를 이용하여 토양표면 변화를 관찰 하였다. 실험 결과 불산용액의 처리 농도가 증가할수록 토양 입자의 부식 상태가 심화되는 것을 알 수 있었다. 이를 통하여 반응성이 큰 불산이 토양 내로 유입될 경우 토양 입자를 부식시켜 토양의 상태에 직접적으로 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 7, 8).

토양에 불산, 인산, 황산, 그리고 질산 4가지 산을 0%부터 48%까지 5단계로 처리하여 토양의 pH, EC, CEC, 팽창특성을 조사하였다(Fig 14, 15, 16, 17). pH는 산처리 농도가 증가할수록 pH가 감소하는 경향을 보였으며 처리농도별 토양 pH 저하에 미치는 영향은 황산이 가장 큰 것으로 조사되었다. 반면 CEC, EC, 그리고 팽창정도는 산처리 농도가 증가할수록 모두 증가하는 경향을 보였다. CEC 증가에 미치는 영향은 불산이 가장 높았으며 EC와 팽창성은 황산의 영향이 가장 큰 것으로 조사되었다. 이는 토양에 처리한 산의 산성도 차이에 의한 토양내 점토입자간의 반응이 pH, EC, CEC와 팽창성에 영향을 미친 것으로 조사되었다.

한편 불산으로 오염된 토양에서 불산 오염 시간 결과에

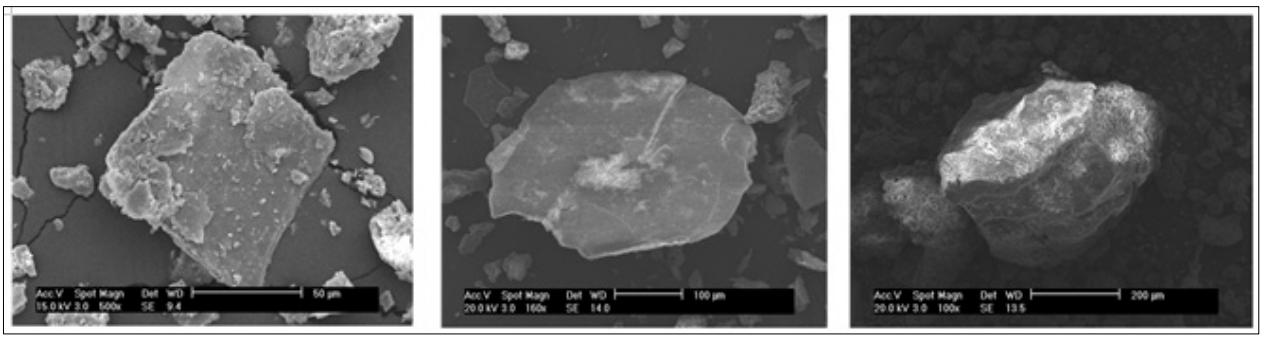

Fig. 7. Surface structures of clay particles exposed on 0, 12, and 48% of fluoric acid.

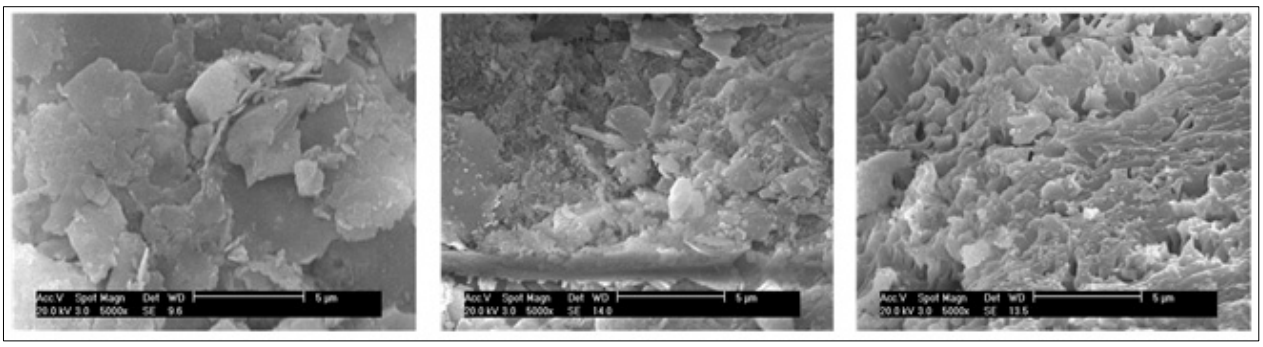

Fig. 8. Surface structures of clay particles exposed on 0, 12, and 48% of fluoric acid. Images show surface morphology of 500 magnification.

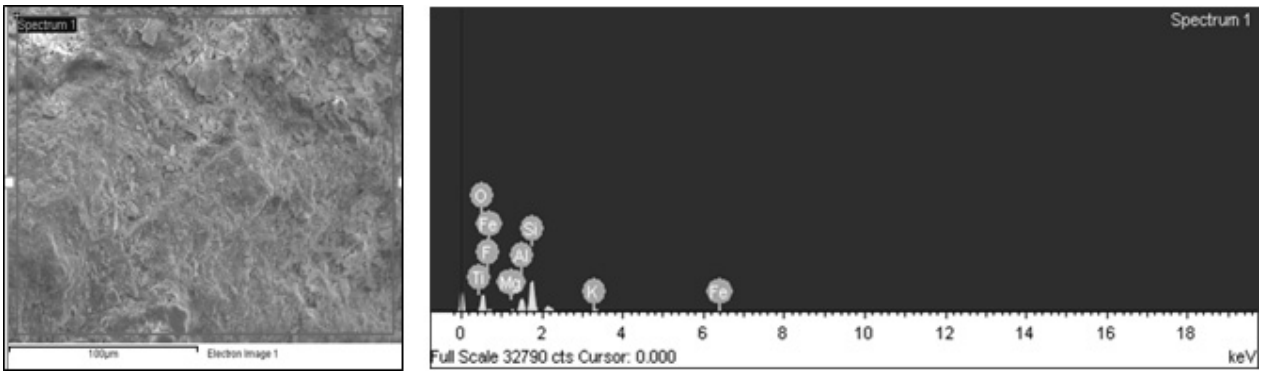

Fig. 9. Surface morphology and the element contents rate of soil with HF 0% treatment by ESEM-EDS.

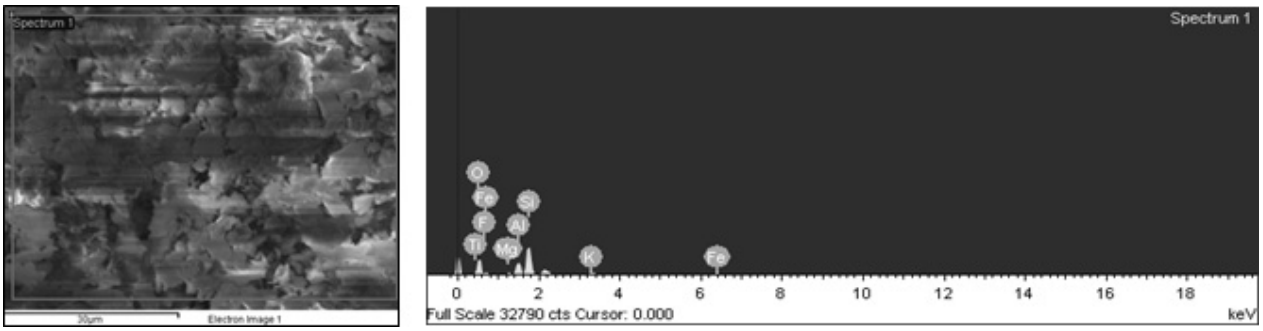

Fig. 10. Surface morphology and the element contents rate of soil with HF 6% treatment by ESEM-EDS.

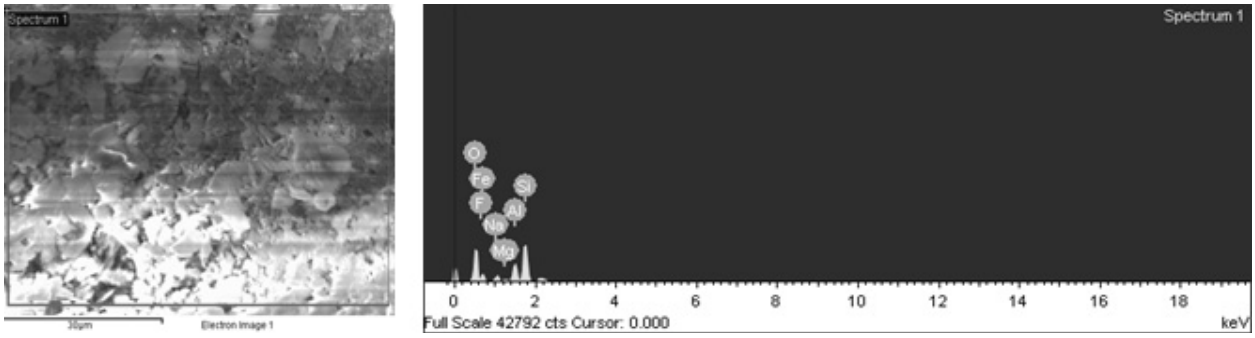

Fig. 11. Surface morphology and the element contents rate of soil with HF 12% treatment by ESEM-EDS.

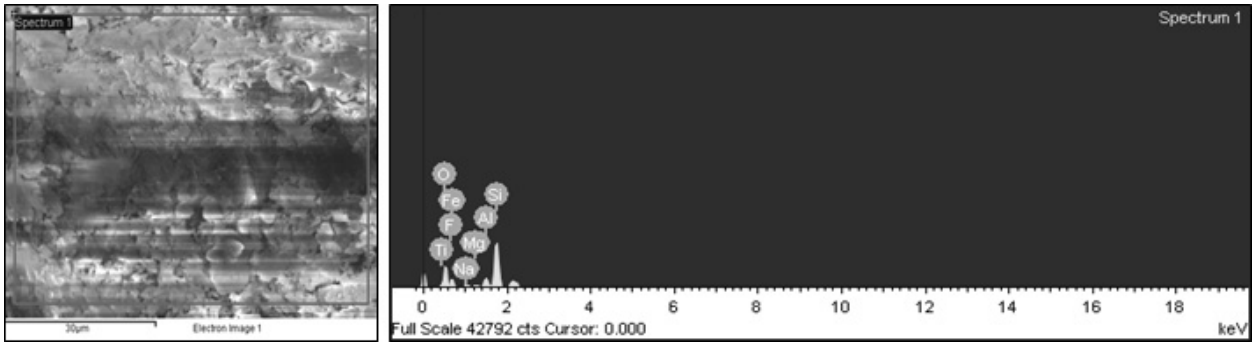

Fig. 12. Surface morphology and the element contents rate of soil with HF 24% treatment by ESEM-EDS.

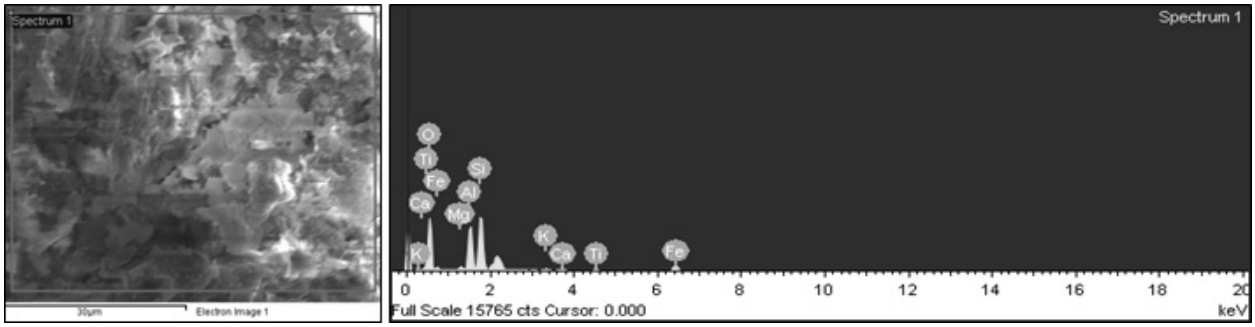

Fig. 13. Surface morphology and the element contents rate of soil with HF 48% treatment by ESEM-EDS.

따른 토양의 pH 변화를 알아본 결과 불산으로 오염된 토양의 경우 초기에는 토양 pH가 다고 감소하다가 시간이 지남이 따라 토양 pH가 증가되는 것으로 조사되었다. 이는 불산이 토양내에서 점토를 박리하여 상대적으로 토양입자의 표면적이 증가되어 불산으로부터 유래된 수소이온이 다시 토양입자 표면에 흡착되어 토양의 pH가 상승하는 것으로 조사되었다(Fig. 18).

V. 결 론

본 연구에서는 토양 내에서 불산으로부터 유래된 불소이온에 의한 점토광물의 광물학적 특성변화와 농도별 불산처리 토양의 이화학성을 파악하여, 불산 처리에 따른 토양의 토양 내 불산의 거동 및 작물 안전성을 파악하는데 목적이 있다. 시험토양은 사질양토이며 점토함량은 15%, pH는 7.5, 전기전도도(EC)는 0.015 dS m^{-1}였으며 토양 내 잔류하는 불소이온 농도는 9.28 mg kg^{-1}으로 조사되었다. 산해리상수(pKa)가 다른 무기산과 유기산의 pH를 조사함에 있어 불산, 인산, 황산, 질산, 그리고 염산 5가지 종류의 무기산과 유기산인 옥살산을 0%부터 48%까지 각각의 농도에 따른 pH 변화를 조사한 결과 농도가 증가함에 따라 pH가 감소하였으며 동일한 농도에서 pH는 황산과 질산이 가장 낮

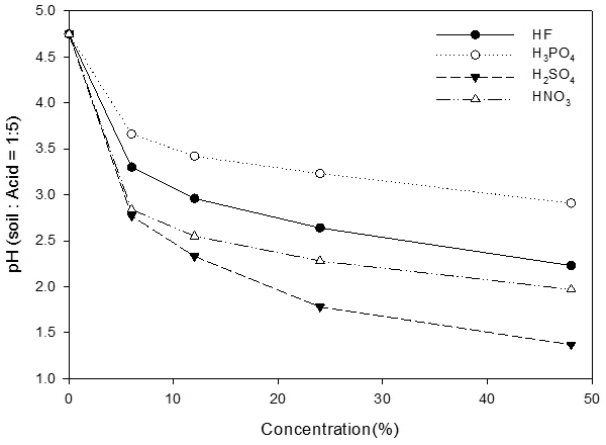

Fig. 14. The change in pH under each concentration with different acid treatment soil.

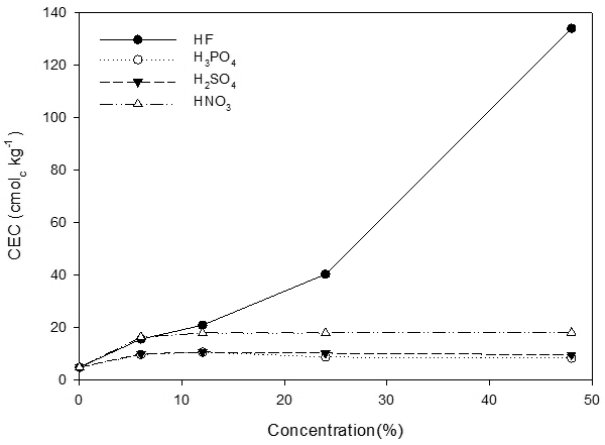

Fig. 15. The change in CEC under each concentration with different acid treatment soil.

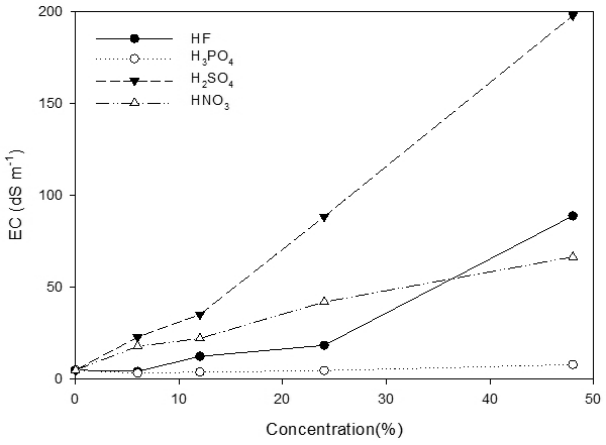

Fig. 16. The change in EC under each concentration with different acid treatment soil.

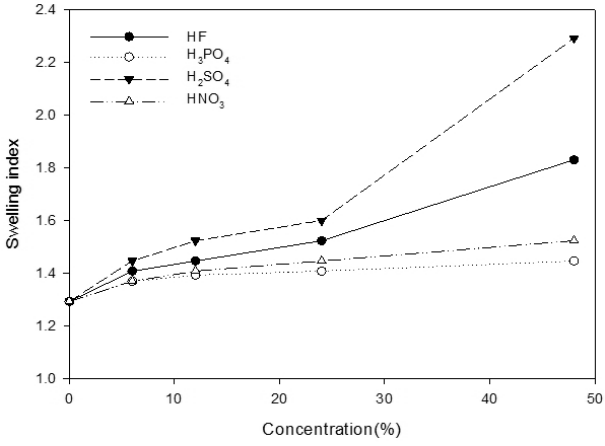

Fig. 17. The change in swelling index under each concentration with different acid treatment soil.

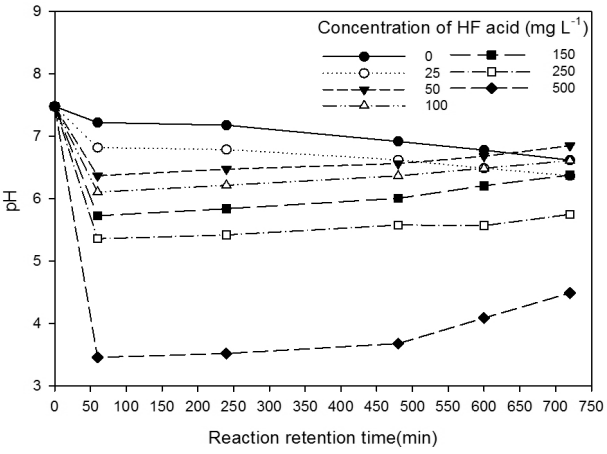

Fig. 18. The change of pH with each concentration fluoric acid treatment soil and reaction retention time.

았다. 불산에 의한 토양의 입자구성원소의 변화를 알아보기 위해 시험토양에 불산을 0, 6, 12, 24, 48% 농도로 처리하고 ESEM-EDS를 이용해 토양입자의 구성원소를 분석한 결과, 산소의 무게비는 점진적으로 감소하여 처리 불산농도가 48% 일 때 산소무게비는 약 25% 정도로 감소하였으며, 불소이온의 무게비는 0%에서 0에서 48% 처리농도에서 약 64%로 급격히 증가하는 경향을 보였다. 한편 규소이온의 무게비는 불산 처리 농도가 26% 정도일 때까지는 증가하다가 급격히 감소하며 반면 알루미늄 이온의 무게비는 점진적으로 감소하는 경향을 보여주었다. 불산용액의 처리농도가 증가할수록 토양 입자의 부식 상태가 심화되는 것을 ESEM-EDS를 통해 확인하였고 이를 통하여 반응성이 큰 불산이 토양 내로 유입될 경우 토양 입자를 부식시는 것을 시각적으로 확인하였다. 토양에 불산, 인산, 황산, 그리고 질산 4가지 산을 0%부터 48%까지 5단계로 처리하여 토양의 pH, EC, CEC, 팽창 특성을 조사한 결과 pH는 산처리 농도가 증가할수록 pH가 감소하는 경향을 보였으며 처

리농도별 토양 pH 저하에 미치는 영향은 황산이 가장 큰 것으로 조사되었다. CEC, EC, 팽창정도는 산처리 농도가 증가할수록 모두 증가하는 경향을 보였다. CEC 증가에 미치는 영향은 불산이 가장 높았으며 EC와 팽창성은 황산의 영향이 가장 큰 것으로 조사되었다. 이는 토양에 처리한 산의 산성도 차이에 의한 토양 내 점토입자간의 반응이 pH, EC, CEC와 팽창성에 영향을 미친 것으로 조사되었다. 불산으로 오염된 토양에서 불산 오염 시간 결과에 따른 토양의 pH 변화를 알아본 결과 불산으로 오염된 토양의 경우 초기에는 토양 pH가 다고 감소하다가 시간이 지남이 따라 토양 pH가 증가되는 것으로 조사되었다. 이는 불산이 토양 내에서 점토를 박리하여 상대적으로 토양입자의 표면적이 증가되어 불산으로부터 유래된 수소이온이 다시 토양입자 표면에 흡착되어 토양의 pH가 상승하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 국립식량과학원의 “하천변 농경지의 비점오염원 저감을 위한 녹비작물 이용 기술 개발, PJ009302012013”의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

American Public Health Association. 1946. Standard methods for the examination of water and wastewater 9th edition. American Public Health Association Publishing, NY [in United States]

Bedient PB, Rifai HS, Newell CJ. 1999. Ground Water Contamination: Transport and Remediation, 2nd. edition, Prentice Hall, p.604, Prentice Hall, Inc. Publishing, Englewood Cliffs, NJ [in United States]

Bray RH, Kurtz LT. 1945. Determination of total organic and available forms of phosphorus in soil. Soil Science 59:39-45.

Brady, NC. Weil RR. 1999. The Nature and Properties of Soils. 12th edited by Prentice Hall, Inc. [in United States]

Bolder G. 2004. The high magnifications available through SEM show diagenetic clay morphology and how the clay development has impacted the pore structure. Assessed in http://www.petrotech-assoc.com/prod01.htm on 1 July 2015.

Denham M, Millings M. 2003. Geochemistry of Hydrofluoric Acid in Kaolinitic Soils (U). Environmental Sciences and Technology Department Savannah River Technology Center Publishing, United States.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2015. Underground Storage Tanks. Assessed in http://www.epa.gov/oust/ on 1 July 2015.

Eve RR. 1998. Remediation of Petroleum Contaminated Soils : Biological, Physical, and Chemical Processes, Lewi ㅋs Publishers, pp. 542.

Grasso, D. 1993. Hazardous Waste Site Remediation : Source Control, Lewis Publishers.

Gu SG, Choi IJ, Kim W, Sun ON, Kim SB, Lee YG. 2013. Study on the Distribution of Fluorides in Plants and the Estimation of Ambient Concentration of Hydrogen Fluoride Around the Area of the Accidental Release of Hydrogen Fluoride in Gumi. Journal of Environ Health Science 39(4): 346-353. [in Korean]

Hong SM. 2013. Publicness in Risk Society : Focusing on Leakages of Hydrofluoric Acid and Radioactivity. The Korean Association for Policy Studies 13(2): 117-135. [in korean]

ILE (Institute of Labor & Environment). 1997. Symposium of the Restoration of an Environmental Pollution and Application in Abandoned Mine Areas. [in korean]

Jaccaud M, Faron R, Devilliers D, Romano R. 2000. Ullmann, Franz, ed. “Fluorine”. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 15: 381-395.

Jang KS, An YS, Kim HS, Yang WH, Youn SY, Wo KH, Choi KS, Kim EJ. 2013. Anxiety Disorders and Post-Traumatic Stress Disorder (PTSD) of Hydrofluoric Acid exposure workers. Korean Society of Occupational and Environmental Medicine 51: 780-781. [in korean]

Jodi JM. 2003. Soils 205 section 90. Assessed in http://soils.ag.uidaho.edu/soil205-90/Lecture%208/ on 2 July 2015.

Kim SJ, Park JY, Lee YJ, Lee JY, Yang JW. 2004. Application of a New Electrolyte Circulation Method for the ex-Situ Electrokinetic Bioremediation of a Laboratory-prepared Pentadecane Contaminated Kaolinite. Journal of Hazard Materials 118(1-3):171-176.

Laeter JR. 2003. Atomic weights of the elements: Review 2000. Pure and Applied Chemistry 75:683-800.

Lazerte BD, Findeis J. 1995. The relative importance of oxalate and pyrophosphate extractable aluminum to the acidic leaching of aluminum in podzol-B horizons from the Precambrian shield, Ontario, Canada. Canadian Journal of Soil Science 75(1):43-54. [in Canada]

Lee JI, Kim DY, Kang SJ. 2012. The second fluoric acid incident, a pre-management is solution. Issues & diagnosis, No. 72. [in korean]

Lee MH. 1999. A proposal of Soil Environmental Research and Development for 21st century. Research Direction of Environmental Soil Management Towards 21st Century. pp 15-42. [in korean]

Lee JE, Suh BS, Jo CH, Lee WC. 2011. Hydrofluoric Acid Burns: A Case Report. Korean Society of Occupational and Environmental Medicine 23(2):225-233. [in korean]

Lim HS, Cheong HK, Kim JY. 1993. A Study on Occupational Hydrofluoric Acid Burns in a Hydrofluoric Acid Manufacturing Factory. Korean Journal of Preventive Medicine 26(4): 587-598. [in korean]

Lusty PAJ, Brown TJ, Ward J, Bloomfield S, 2008. The Need for Indigenous Fluorspar Production in England. British Geological Survey. pp. 4.

Ministry of Environment. 1999. The Study of Developing an Efficient Soil Pollution Research. [in korean]

Ministry of Environment. 2013. (2012 year) The result of research on the actual condition of soil monitoring and soil contamination. [in korean]

Suthersan SS. 1997. Remediation Engineering : Design Concepts, Lewis Publishing, pp. 362.

Tailford T. 2007. Oxalic Acid Material Safety Data Sheet (MSDS). Abbey Chemicals. Assessed in http://feql.wsu.edu/MSDS/oxalic%20acid.pdf on 1 July 2015.

Yang JW, Lee YJ, Park JY, Kim SJ, Lee JY. 2004. Application of APG and Calfax 16L-35 on Surfactant-enhanced Electrokinetic Removal of Phenanthrene From Kaolinite. Engineering Geology 77(3-4):243-251.