

유기산을 이용한 납 오염토양의 복원에 관한 연구

정의덕·강신원·박덕수·신학기*·백우현**
기초과학지원연구소 부산분소·부산대학교 화학과·**경남정보대 공업화학과
***경상대학교 화학과
(2000년 1월 20일 접수)

A Study on the Pb-contaminated Soil Remediation by Organic Acid Washing

Euh-Duck Jeong, Shin-Won Kang, Deog-Su Park*, Hak-Ki Shin** and U-Hyon Paek***

Pusan Branch, Korea Basic Science Institute, Pusan 609-735, Korea

*Dept. of Chemistry, Pusan National Univ., Pusan, 609-735, Korea

**Dept. of Industrial Chemistry, Kyungnam College of Information & Technology, Pusan, 617-701, Korea

***Dept. of Chemistry, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea

(Manuscript received 20 January, 2000)

A study on the removal of Pb ion from Pb-contaminated soil was carried out, using ex-situ extraction process. Tartaric acid (TA) and iminodiacetic acid sodium salt (IDA) as a washing agent were evaluated as a function of concentration, reaction time, mixing ratio of washing agent and recycling of washing agent. TA showed a better extraction performance than IDA.

The optimum washing condition of TA and IDA were in the ratio of 1 : 15 and 1 : 20 between soil and acid solution during 1 hr reaction. The total concentrations of Pb ion by TA and IDA at three repeated extraction, were 368.8 ppm and 267.5 ppm, respectively.

The recovery of Pb ion from washing solution was achieved by adding calcium hydroxide and sodium sulfide, form the precipitation of lead hydroxide and lead sulfide, and optimum amounts of sodium sulfide and calcium hydroxide were 7 g/l for the TA washing solution and 4 g/l, 5 g/l for the IDA washing solution, respectively. The efficiency of recycle for TA and IDA washing solution were 78.8%, 95.1% and 89.2%, 96.6%, at third extractions under Na₂S and Ca(OH)₂, respectively.

Key words : Pb contaminated soil, remediation, tartaric acid, iminodiacetic acid sodium salt

1. 서론

오늘날 각종 산업 폐기물의 무단 투기와 유출로 인해 서 광범위한 지역에서 토양과 지하수가 심각히 오염되고 있다. 더욱이 공장 주변지역과 산업폐기물 처리지역 등에서의 토양 중금속 농도는 일반적으로 자연 상태의 농도보다 몇 십배 높은 것으로 보고되고 있다. 토양 내에 존재하는 중금속과 같은 오염 물질은 그 자체로 끝나는 것이 아니고 지하수나 지표수에 유입되거나 농작물에 흡수되는 등의 2차 오염을 발생시키기 때문에 심각한 문제를 야기하게 된다. 따라서 폐기물 처리, 폐수 처리, 정수 처리 과정에서 발생하는 중금속으로 오염된 토양 및 폐기물에서 중금속을 제거하는 것은 무엇보다도 중요하며, 이미 중금속으로 오염된 토양 중금속을 제거하여 복원하는 연구 또한 매우 시급하고 정책적 차원에

서 적절한 대책이 필요하다.

미국의 경우 폐기물 처리지역에서 발생하는 오염원별 오염 물질의 배출기준 농도를 제한하고 있는 폐기물법 (Solid Waste Disposal Act), RCRA(Resource Conservation and Recovery Act ; 자원보전개발법)이 있으며, '86년 SARA (Superfund Amendments and Reauthorization Act)가 시행된 뒤 Superfund법이 제정되어 과거 부적절하게 처리된 유해 폐기물 매립지와 유기 용제류 누출사고로 인한 토양 및 지하수 처리에 막대한 노력을 하고 있다.¹⁾

국내의 경우는 '95년부터 토양환경보전법을 제정하여 '96년부터 시행하고 있으나 아직 국내 토양 오염 처리 대책 및 정화 기술의 확보가 미흡하여 토양 오염 규모는 매년 확산되고 있다. 따라서 이미 오염된 토양에서

중금속을 제거하여 토양을 원래대로 복원하는 연구와 노력이 절실히 요구된다.

각국의 여러 연구자들에 의해 오염 토양을 정화하기 위한 다양한 방법이 연구되어 이미 논문으로 발표되고 있으며^{2,3)} EDTA (ethylenediamine tetraacetic acid), Citric acid, HEDPA (1-hydroxy ethyl idene-1, 1-diphosphoric acid), ADA (N-(2-acetamido) iminodiacetic acid), PDA (pyridine-2,6-dicarboxylic acid) 등의 다염기 유기산이 토양 세척제로서 전지 재생 공장, 인공 오염 토양 등에서 중금속 제거용으로 사용되거나 연구되고 있다.^{4,5)}

국내에서도 본 연구자와 다른 그룹에서 oxalic acid, citric acid 및 계면 활성제 등을 이용하여 Fe, Cu, Pb 및 Zn 등을 제거하는 연구를 일부 수행하고 있으나 아직 상당히 미흡한 실정이다.^{6~10)}

본 연구에서는 중금속으로 오염된 토양의 복원을 위한 가능성을 검토하고자 납으로 오염된 토양에서 생분해도가 좋고, 토양 및 자연계에 잔류가 적은 착물형성시약인 TA(Tartalic acid) 및 IDA(iminodiacetic acid)의 납 세척 효과를 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

부산광역시 금정산에서 30~100 cm 깊이의 토양을 채취하여 3일간 풍건시킨 다음 2 mm의 표준망체를 통과시킨 일정한 크기의 입자를 시료로 사용하였다.

준비된 토양을 0.05 M의 Pb 용액 1 l 에 토양 200 g 을 섞고, 0.1 N HCl과 0.1 N KOH를 이용하여 pH 4.5 로 조정 한 후, 24시간 동안 흡착시키고 증류수로 세척한 토양을 105°C에서 24시간 동안 충분히 건조하였다. 세척제로 사용된 TA 및 IDA (98%, Aldrich Chem. Co.)는 2차 증류수에 녹여 적절한 농도(30, 50, 70 mM)로 만들어 사용하였다.

2.2. 실험 방법

세척제의 pH에 따른 납 추출 특성을 실험하였고, 추출 실험시 납 오염 토양 (g)과 세척제(ml)의 혼합비는 1 : 2.5, 1 : 5, 1 : 10, 1 : 15 및 1 : 20으로, 세척 시간은 1시간, 2시간 및 5시간으로 하여 세척 후 거름종이를 사용하여 거른 후 측정하였다. 오염 토양의 추출 실험에서 세척제로 사용한 TA 및 IDA는 30, 50, 70mM 농도로 만들어 사용하였다. 또한 최적 추출조건에서 TA 및 IDA의 오염 토양에서의 Pb 추출 특성을 비교하였다.

세척제에 의하여 용출된 납의 회수와 세척제의 재사용을 위해 Na₂S 및 Ca(OH)₂를 사용한 실험을 하였다. pH 4.5의 세척액 10ml에 Na₂S 와 Ca(OH)₂를 0.01~0.09 g씩 넣고 2시간 동안 진탕한 다음 원심분리 후 상등액을 ICP (Inductively coupled plasma, Thermo Jarrell Ash, IRIS)로 분석하고 pH 변화를 살펴보았다. 또한 세척액의 재사용 가능성을 실험으로, 100ml 세척액에 10 g의 Na₂S 와 Ca(OH)₂를 사용하여 금속을 회수한 후 0.1 N-HCl로 pH를 3으로 조정 한 후 오염 토양에 대한

추출 실험을 3회까지 반복 실험하였다.

납 오염 토양에서의 오염도는 토양 공정 시험법¹¹⁾을 사용하여 0.1 N-HCl 용액 50ml에 토양 10 g을 취하여 항은 수평 진탕기에서 1시간 진탕한 다음 ICP 를 사용하여 농도를 측정하였으며, 세척제 처리 후 제거된 구리 이온의 함량 역시 ICP를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응 시간

납으로 오염된 토양의 시료를 ICP로 분석한 결과 토양에 흡착된 납의 함량은 89.6ppm이었다. 오염 토양 5 g에 50mM OA 용액과 IDA 용액 25ml를 각각 첨가하여 진탕기에 1시간, 2시간 및 5시간 반응시킨 후 용액속의 구리 함량을 조사한 결과 TA는 IDA와 비슷한 세척 효과가 있는 것으로 나타났으며, 반응 시간에 다른 납 이온의 세척에는 큰 영향이 없는 것으로 나타났다.

TA로 처리한 경우 용액 속의 구리 농도는 각각 79.7 ppm, 80.5ppm 및 84.9ppm이었으며, IDA로 처리한 경우에는 각각 76.7ppm, 79.1ppm 및 86.7ppm이었다. 추출 시간 1시간을 기준으로 본 실험 결과와 공정 시험법상의 추출 방법과 비교해 보면 TA의 경우는 약 86%, IDA의 경우는 86%의 추출 효과를 나타내었다.

3.2. 세척제 농도와 혼합비

토양세척 효율을 높이기 위해서는 세척제 농도와 오염 토양과 세척제의 혼합비가 매우 중요하다. 따라서 본 실험에서는 30mM, 50mM 및 70mM 농도의 TA 용액과 IDA 용액을 사용하여 납 오염 토양과의 혼합비를 달리 하면서 납 세척 효율을 조사하였으며, 그 결과는 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다. TA의 경우 세척제의 농도가 증가함에 따라 세척 효율은 크게 증가하였으며, 동일 농도에서도 혼합비가 증가함에 따라 세척 효율이

Table 1. The Pb concentration in solution after extraction from Pb contaminated soil by tartaric acid.

Tartaric acid		Pb concentration (ppm)
Concentration	Volume ratio	
30 mM	1:2.5	39.2
	1:5	63.9
	1:10	74.3
	1:15	86.5
	1:20	90.4
50 mM	1:2.5	39.7
	1:5	79.7
	1:10	88.1
	1:15	94.7
	1:20	93.6
70 mM	1:2.5	42.7
	1:5	88.7
	1:10	91.4
	1:15	103.6
	1:20	98.4

증가하였다. 또한 IDA의 경우도 세척제의 농도가 증가함에 따라, 그리고 혼합비가 증가함에 따라 세척 효율은 크게 증가하였다. 이는 유기 리간드의 농도가 증가하면 토양 속의 이동성과 리간드와의 결합 효율이 증가하기 때문이다. 실험 결과 최적 혼합비는 1 : 15로 나타났다.

Table 2. The Pb concentration in solution after extraction from Pb contaminated soil by iminodiaceticacid

Tartaric acid		Pb concentration (ppm)
Concentration	Volume ratio	
30 mM	1:2.5	39.2
	1:5	63.9
	1:10	74.3
	1:15	86.5
	1:20	90.4
50 mM	1:2.5	39.7
	1:5	79.7
	1:10	88.1
	1:15	94.7
	1:20	93.6
70 mM	1:2.5	42.7
	1:5	88.7
	1:10	91.4
	1:15	103.6
	1:20	98.4

3.3. pH 변화

세척제 용액의 pH에 따른 세척 효과를 파악하고자 오염 토양 5g에 50mM의 TA와 IDA 용액 각각 25 ml 사용하여 1시간 동안 세척 후 용액의 농도를 측정된 결과는 Table 3과 같았다. pH 조절은 NaOH 및 HCl 용액을 사용하였다. TA와 IDA 원액의 pH는 각각 1.3 및 10.2 였으며, TA의 경우 pH를 조절하지 않은 원액에서 218.5ppm으로 추출력이 가장 높은 것으로 나타나, 강산성에서 금속 이온의 추출이 더 쉽게 됨을 알 수 있다. pH 4.5와 6에서는 착물 형성 즉 세척 효과가 약간 떨어지는 현상이 나타났다. IDA의 경우는 강염기에서 HCl로 조정하여 산성쪽으로 갈수록 금속 세척 효과가 증가하였다.

Table 3. Effect of pH of tartaric acid and iminodiacetic acid solutions on Cu extraction

pH	pH of initial solution	3	4.5	6
TA(ppm)	218.5	180.2	177.0	172.8
IDA(ppm)	123.0	132.3	126.5	124.1

* The pH values of TA and IDA solution at nonadjusted pH were 1.3 and 10.9, respectively.

3.4. 세척제 추출 조건

납 오염토양 5g에 대해 세척제와의 혼합비를 1:5, pH를 3으로 조정하여 50mM TA 및 IDA 용액을 사용하여

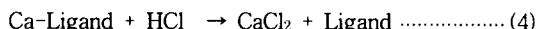
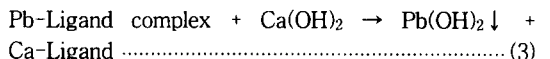
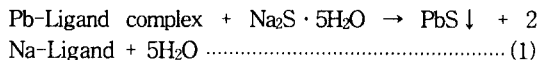
3회 연속 사용하여 추출했을 경우의 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서처럼 TA의 경우 1, 2, 3회 세척시 납 이온의 추출은 180.2ppm에서 74.4ppm으로 추출량이 줄어들었다. 3회 추출시 전체 추출량은 토양공정 시험법에 의한 납 오염량 315.3ppm보다 많은 368.8 ppm이 추출되었다. IDA의 경우는 267.5ppm으로 TA보다 낮은 세척 결과를 얻었다. 실제 납 오염 토양의 세척 적용시에는 2회 또는 3회의 세척하는 공정을 사용해야 함을 알 수 있다. IDA를 사용하여 추출한 경우는 TA보다는 적어 세척 효과가 다소 떨어지는 결과를 나타내었다. 3번 연속 추출시 2회 및 3회 추출시에도 납 이온이 많이 추출된 이유는 오염 토양 자체가 추출에 의해 측정되는 양보다 납 이온이 고농도로 존재하기 때문이다. 세척제를 이용한 납 축전지 공장 주변 토양의 복원 연구에서도 유사한 결과가 얻어졌다.⁵⁾

Table 4. Pb concentration in solution over three extractions of soil using 50 mM tartaric acid and iminodiacetic acid.

TA	Pb concentration in solution (ppm)	IDA	Pb concentration in solution (ppm)
Extraction No.		Extraction No.	
1	180.2	1	132.3
2	114.2	2	85.3
3	74.4	3	49.9
Total	368.8	Total	267.5

3.5. 중금속, 세척제 회수 및 재사용

금속-리간드간의 결합으로 토양으로부터 용출된 용액에서 금속 회수 및 리간드 즉 세척제의 재사용을 위해 Na₂S 및 Ca(OH)₂를 사용한 실험을 하였다. Na₂S 및 Ca(OH)₂에 의한 반응 기구는 아래와 같이 진행되어 중금속 회수가 가능하게 된다.⁶⁾



저분자 유기산인 TA 및 IDA를 이용한 중금속 여액에 Ca(OH)₂가 첨가되면 pH는 상승하게되고 Pb 착물이 Pb(OH)₂와 같은 불용성 수산화물로 바뀌어 침전하게되고 유출액은 Ca-Ligand 용액으로 바뀌게 된다. 침전물을 분리하고 HCl을 첨가하면 다시 TA 및 IDA로 바뀌고 재사용이 가능하게 된다. Na₂S · 5H₂O를 첨가하면

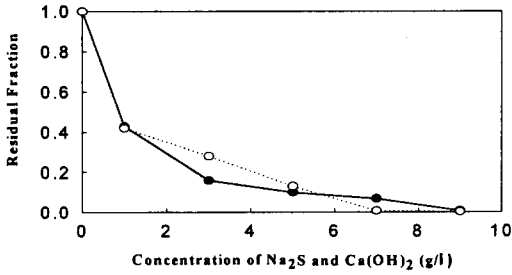


Fig. 1. Residual fraction of lead with the added concentration of Na_2S (○) and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (●) for tartaric acid-extracted lead solution (Initial conc. of Pb = 228.4 ppm, TA 50 mM, Shaking time = 2 hr).

Pb-Ligand가 PbS 등과 같은 황화물의 형태로 되면서 침전하게 된다.

두 가지 세척제에 대해 Na_2S 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 최적 주입량 및 pH 변화 현상을 파악하기 위한 실험으로, 납 오염도양 5g과 50mM 옥살산 용액과의 혼합비를 1:5로 하여 사용하여 추출한 후, 여액에 Na_2S 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 중금속 회수 실험을 하였다. TA 및 IDA 추출액에 대해 Na_2S 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 각각 첨가하여 중금속을 회수하는 실험 결과를 Fig. 1과 2에 각각 나타내었으며, pH의 변화를 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다.

Fig. 1과 2의 residual fraction이란 Na_2S 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 주입하기 전의 여액에 존재하는 납의 농도에 대한 Na_2S 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 주입한 후의 잔존하는 납의 농도비를 나타낸다. TA를 사용한 여액에서 납의 분리 회수에 소요되는 Na_2S 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 7g/l 정도로 비슷한 결과를 나타내었다. IDA를 사용한 여액에서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 4g/l, Na_2S 는 5g/l로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 납 회수에 조금 더 효율적이었다.

TA를 사용한 여액에서, Na_2S 는 초기 pH 4에서 pH 5.4로 큰 변화를 나타내지 않았으나, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가에

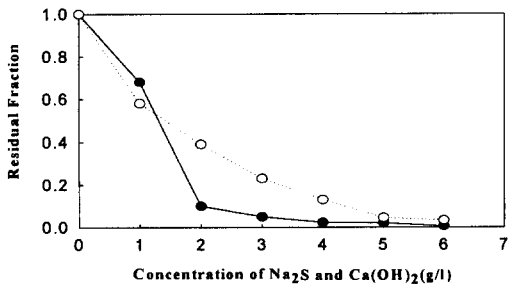


Fig. 2. Residual fraction of lead with the added concentration of Na_2S (○) and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (●) for iminodiacetic acid extracted lead solution (Initial conc. of Pb = 127.9 ppm, IDA 50 mM, Shaking time = 2hr).

따라 pH가 5 g/l 이상에서는 pH가 11 이상으로 급격히

증가하는 현상을 나타내었다. IDA를 사용한 여액에서, Na_2S 는 서서히 증가하여 초기 pH 4에서 pH 9.6까지 변화되었다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 첨가시는 1g/l 부터 pH 9.1로 증가하여 pH 13까지 증가하는 현상을 나타내었다. TA 및 IDA 여액에서 실험 결과 pH 변화는 크지만 소요되는 양면에서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 더욱 효과적임을 확인 할 수 있었다.

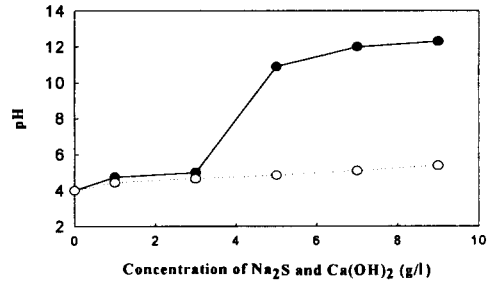


Fig. 3. The change of pH with the added concentration of Na_2S (○) and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (●) for lead solution extracted with tartaric acid solution.

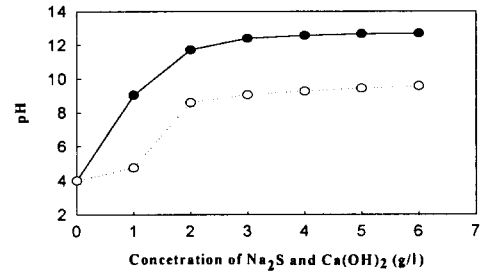


Fig. 4. The change of pH with the added concentration of Na_2S (○) and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (●) for lead solution extracted with iminodiacetic acid solution.

한편, 세척액의 재사용 가능성을 파악하기 위하여 토양으로부터 납을 추출한 100ml 세척액에 10g의 Na_2S 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하여 금속을 회수하고 이 용액을 0.1 N-HCl로 pH를 3으로 두 세척액을 토양에 대해 2회 및 3회 추출한 실험 결과를 Table 5에 나타내었다. TA 세척액에서 Na_2S 를 사용한 금속 회수시 3회 추출시의 효율이 78.8%로 줄었지만, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용했을 때는 95.1%로 첫 번째 세척시와 거의 비슷한 결과를 얻었다. 또한 IDA 세척액에서는 세 번째 추출시 첫 번째 세척시와 비교했을 때 89.2%와 96.6%의 우수한 세척 결과를 나타내었다. 납 회수를 위해 사용한 Na_2S 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 따라 TA와 IDA에서의 세척력이 차이는 보이는 이유는 알 수 없고 추후 다른 금속에 대한 실험 결과를 바탕으로 추후 보완 설명할 것이다. 3회 이후는 pH 조

절용으로 사용되는 0.1 N-HCl이 첨가되는 양이 많아지기 때문에 더 이상 실험을 하지 않았다. TA 및 IDA에 대한 실험 결과 1회 세척시 보다는 2, 3회 세척시의 효율이 다소 줄었지만 재사용이 가능함을 확인하였다. 따라서 실제 오염 토양 정화시 세척액에 의한 2차적 오염을 크게 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

Table 5. Lead extraction efficiency as function of recycle for Tartaric acid and iminodiacetic acid Extractant

No. of Extryaction	TA		IDA	
First extraction	180.2		132.3	
Pb removing agent	Ca(OH) ₂	Na ₂ S	Ca(OH) ₂	Na ₂ S
Second extraction	177.8	158.3	122.5	129.8
Third extraction	171.8	142.0	118.0	127.8

4. 결 론

중금속으로 오염된 토양의 복원을 위한 가능성을 검토하고자 납으로 오염된 토양에서 생 분해도가 좋고, 토양 및 자연계에 잔류가 적은 착물형성시약인 TA (Tartalic acid) 및 IDA(iminodiacetic acid)의 납 세척 효과를 조사한 결과는 다음과 같았다. 토양의 납 오염도를 토양 공정 시험법에 의해 측정된 결과 오염정도는 315.3ppm 이었다. 50mM 농도의 TA와 IDA 세척제 25ml와 오염 토양 5g을 반응 시간을 1시간으로 실험한 결과 용액 속의 농도는 각각 218.6ppm, 123.0ppm으로 TA로 세척할 경우가 약 2배정도 우수한 특성을 나타내었다. 그리고 TA와 IDA 모두에서 혼합비에 무관하게 세척제의 농도가 증가함에 따라 세척 효율은 크게 증가하는 특성을 나타내었다.

금속-리간드간의 결합으로 토양으로부터 용출된 용액에서 금속 회수 및 리간드 즉 세척제의 재사용을 위해 Na₂S 및 Ca(OH)₂를 사용한 실험 결과 TA를 사용한 여액에서 납의 분리 회수에 소요되는 Na₂S와 Ca(OH)₂는 7g/l 정도로 비슷한 결과를 나타내었다. IDA를 사용한 여액에서는 Ca(OH)₂는 4g/l, Na₂S는 5g/l로 Ca(OH)₂가 납 회수에 조금 더 효율적이었다.

한편, 세척액의 재사용 가능성을 파악하기 위하여 토양으로부터 납을 추출한 100ml 세척액에 10g의 Na₂S와 Ca(OH)₂를 사용하여 금속을 회수하고 pH를 3으로 조정된 세척액을 오염 토양에 대해 2회 및 3회 추출한 실험 결과, TA 세척액에서 Na₂S를 사용한 금속 회수시 3회 추출시의 효율이 78.8%로 줄었지만, Ca(OH)₂를 사

용했을때는 95.1%로 첫 번째 세척시와 거의 비슷한 결과를 얻었다. 또한 IDA 세척액에서는 세 번째 추출시 첫 번째 세척시와 비교했을 때 89.2%와 96.6%의 우수한 세척 결과를 나타내었다.

감사의 글

본 논문은 한국과학재단 지정환경기술·산업개발연구센터(RRC - IETI)의 지원(과제번호 : 99-10-02-99-B-1)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Griffiths, R. A., 1995, Soil washing technology and practice, J. Haz. Mat., 40, 175-189. 3223~3231.
- 2) Pagilla, K. R. and L. W. Canter, 1998, Laboratory studies on remediation of chromium contaminated soils, J. Envir. Engrg, March, 243~248.
- 3) Spears D. R. and J. B. Vincent, 1997, Copper binding and release by immobilized transferrin: a new approach to heavy metal removal and recovery, Biotechnol. Bioeng., 53, 1~9.
- 4) Small, M., A. B. Nunn, B. Forslund and D. Dally, 1995, Source attribution of elevated residential soil lead near a battery recycling site, Environ. Sci. Technol., 29, 883~895.
- 5) Steele, M. C. and J. Pichtel, 1998, Ex-situ remediation of a metal-contaminated superfund soil using selective extractants, J. Envir. Engrg, July, 639~645.
- 6) 환경부, 1997, 오염토양/지하수 정화기술 개발, 제 1 단계 2차년도 연차보고서.
- 7) 이동호, 최형섭, 김균, 김영희, 허중수, 이근선, 전상수, 1998, Citric acid 세척법에 의한 중금속 오염 토양의 정화, 대한환경공학회 '98 추계학술대회논문초록집, pp. 679~680.
- 8) 서승원, 이용호, 강순기, 공성호, 1998, Citric acid를 이용한 오염토양내 중금속의 제거에 관한 연구, 대한환경공학회 '98 추계학술대회논문초록집, 685~686.
- 9) 이용호, 강순기, 공성호, 1998, In-situ flushing을 위한 오염토양내 중금속의 제거에 관한 연구, 대한환경공학회 '98 추계학술대회논문초록집, pp. 687~688.
- 10) 정의덕, 강신원, 백우현, 2000, 유기산 추출에 의한 철 폐광산 오염토양의 복원, 한국환경과학회지, 제9권, 43~47.
- 11) 환경처, 1994, 토양측정망운영지침, p.134.