

초음파 및 환원제 첨가가 중금속 오염토양의 토양세척에 미치는 영향

황선숙 · 박준석*[†] · 남궁완**

건국대학교 환경공학과, *강원대학교 환경방재공학과, **건국대학교 차세대환경기술센터

Effect of Sonication and Reducing Agent Addition on Soil Washing of Heavy Metals-contaminated Soil

Seon-Suk Hwang · Joon-Seok Park* · Wan Namkoong**

Department of Environmental Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

*Department of Environmental Disaster Prevention Engineering, Kangwon National University, Kangwon-do 245-711, Korea

**Konkuk University Innovative Environmental Technology Center, Seoul 143-701, Korea

(Received January 9, 2007/Accepted January 29, 2007)

ABSTRACT

This research was conducted to estimate the effect of sonication and reducing agent addition on soil washing of heavy metals-contaminated soil. Sonication trained in soil washing did not significantly increased extraction efficiency of heavy metal compared to soil washing only. The extraction efficiency of sonication trained in soil washing was 12% increased for Pb in 0.01M EDTA leaching solution. Pb and Cd showed higher extraction efficiency in case of reducing agent treatment with mechanical shaking than that with sonication. However, the extraction efficiency of Cu and Zn in case of reducing agent treatment with sonication was over 2 times higher than that in with soil washing. Therefore, application of reducing agent addition with sonication or mechanical shaking should be decided differently for pre-treatment of soil washing, according to the kind of heavy metal. It was estimated that sonication after adding reducing agent could increase removal efficiency of Zn or Cu-contaminated soil and shorten the treatment time.

Keywords: sonication, soil washing, heavy metal, reducing agent

I. 서 론

우리나라의 경우 중금속 오염토양의 처리에 대한 연구는 주로 휴·폐광산을 대상으로 이루어져 왔으며 공장 등 산업지역이나 과거 유해폐기물 불량처분지와 같은 지역을 대상으로 한 연구는 일부 발표된 바 있다.^{1,3)} 이러한 산업지역 등의 오염현장은 휴폐광산지역과 달리 주거지역과 거리가 가깝게 위치할 가능성이 크며 오염물질이 유출될 경우 인체에 미치는 영향이 클 것으로 예상된다. 그러므로 적절한 처리방법을 적용하여 오염부지를 복원할 필요가 있다.

중금속 오염토양처리에 많이 연구되고 있는 기술로 토양세척기법이 있으며 이 기술은 물, 킬레이트제, 유기산 또는 무기산 등의 화학추출용매를 이용하여 용해, 복합체 형성(complexation), 킬레이트화(chelation) 그리고 양이온 교환과 같은 작용에 의해 중금속을 토양으로부터 추출한다.⁴⁾ 지금까지 토양세척법 연구는 적정 용매의 선정, 용매와 토양의 혼합비, pH 등 적정 처리 조건의 선정과 토양입경이나 유기물 등 중금속 처리효율 및 특성에 영향을 미치는 인자에 대하여 주로 이루어져 왔다. 또한 지금까지는 단독적인 토양세척기술에 관한 연구만 진행되어 왔을 뿐 토양세척 기술을 초음파추출과 연계하여 처리하거나 환원제 등을 첨가한 전처리를 이용한 연구는 매우 미미한 실정이다.

초음파추출은 중금속 분석실험 분야에서 추출효율을 증가시키고 전처리 시간을 단축하기 위하여 연구가 되어 왔으며,^{5,7)} 환원제 등을 첨가하는 것은 중금속의 존

[†]Corresponding author : Department of Environmental Disaster Prevention Engineering, College of Engineering, Kangwon National University
Tel: 82-33-570-6578, Fax: 82-33-574-7262
E-mail : wan5155@kangwon.ac.kr

재형태를 분석할 때에 환원성분을 잘 추출해내기 위하여 사용되어 왔다.⁸⁾ 그러나 이러한 분석기술들을 토양 세척기술과 연계하여 중금속 오염토양의 처리에 적용한 연구는 없다. 이에 본 실험에서는 아직까지 연구가 부족한 공장 등 산업지역의 오염토양인 납 제련공장부지(과거)의 실제 오염토양을 대상으로 토양세척법으로 처리하는 경우 초음파추출과 환원제를 첨가한 전처리가 토양세척효율에 미치는 영향을 평가하여 토양세척 효율을 증가시키는데 기초자료를 제공하고자 실시하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에 사용된 토양은 경기도 고양시의 과거 납 제련공장 주변 토양에서 채취하였다. 납 제련공장의 연혁은 약 30년 정도이며, 공장부지의 토양은 고농도의 납 및 기타 중금속으로 오염되어 있었다. 대상토양에 대한 정확한 오염현황을 파악하기 위하여 제련공장부지의 세 지점에서 일정량을 취하여 잡초나 유기물 등의 이물질 제거 후 총 15개의 시료를 채취하였다. 채취된 시료는 실험실로 운반하여 통풍이 잘 되는 그늘에서 풍건시켰다. 풍건된 토양은 2 mm 표준체를 통과시킨 후 통과한 것만을 실험에 사용하였다. 대상토양은 모래, 실트, 그리고 점토가 57.6, 26.2, 그리고 16.2%로 나타나 미국 농무성에서 제시하는 토양삼각도에 의한 토성은 대표적인 사양토(sandy loam)로 나타났다. 대상토양의 유기물 함량은 3.7%이었으며, 양이온교환능력(cation exchange capacity, CEC)은 17.3 meq/100 g으로 나타나 다른 연구의 범위에서와 크게 벗어나지 않았다.^{9,10)}

토양세척 용매로는 연구대상 토양이 여러 중금속 중에서도 특히 고농도의 납으로 장기간 오염되어 있어 납의 제거에 효율이 높은 킬레이트 화합물인 EDTA와 EDTA보다 약한 리간드이나 처리 후 토성에 미치는 영향이 더 적고 유기산 중에서 납의 제거에 효율이 높은 시트레이트(citrate), 그리고 중금속처리에 주로 사용되는 무기산 중에서 효율이 높은 염산을 선정하였다. 환원제로는 0.4M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 을 사용하였다.

2. 실험장치 및 조건

토양세척 실험을 위하여 온도와 속도조절이 가능한 교반기(rotating shaker)와 마개가 부착된 50 ml 용량의 폴리프로필렌 원심분리튜브(Corning Co.)를 반응기로 이용하였다.

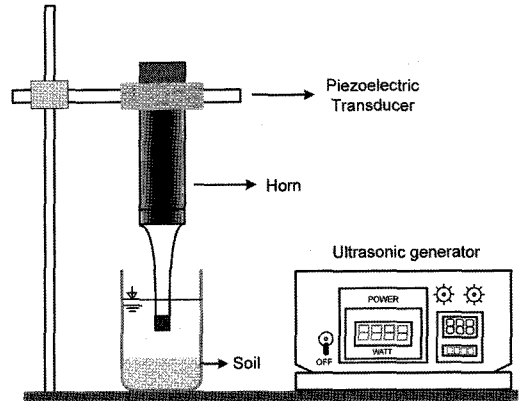


Fig. 1. An ultrasonic generation system for this research.

초음파추출 실험에 사용된 장치(Mirae Ultrasonic Tech. Co.)는 초음파발생기(generator), 에너지변환기(piezoelectric transducer), 그리고 전달장치(acoustic horn)로 구성되어 있다(Fig. 1 참조). 초음파발생기는 20 kHz 전기 에너지로의 전환을 담당하며 전위차계(potentiometer)로 0~100 W(0~30 Wcm^{-2})까지 출력을 조절할 수 있도록 다이머가 부착되어 있다. 전달장치는 직경 2.0 cm, 높이 18 cm의 실린더 형태로 파장을 전달하고 기계적 진동을 증폭시키는 역할을 한다.

초음파추출이 토양세척 효율 증가에 미치는 영향을 검토하기 위하여 25 W에서 10분간 초음파 처리한 후 150 rpm으로 3시간 동안 토양세척을 실시하고 이를 동일한 조건에서 토양세척만을 실시한 경우와 비교하였다. 건조토양시료 3.0 g에 대한 추출용매의 혼합비는 1:10(W/V)으로 하였다.

전처리제로 환원제 첨가의 영향을 검토하기 위하여 두 가지 실험을 실시하였다. 하나는 환원제를 시료와 혼합하여 초음파로 10분간 전처리 하였고, 다른 하나는 환원제를 시료와 혼합한 후 3시간 동안 교반하는 방법으로 전처리 하였다. 먼저 건조토양 3.0 g에 대하여 환원제를 1:10(W/V)으로 첨가하고 위의 두 가지 방법으로 전처리한 후 토양을 원심분리하였다. 원심분리된 토양에 EDTA, citrate, HCl 등의 용매를 다시 1:10(W/V)으로 혼합한 후 150 rpm으로 3시간 동안 토양세척을 실시하고 중금속을 분석하였다.

3. 중금속 분석방법

대상토양 중의 중금속의 존재형태를 분석하기 위하여 연속추출법에 따라 시행하였다. 연속추출분석은 여러 문헌에서 다양하게 적용되며 가장 많이 이용하는 Tessier(1979)에 기초한 Yong의 연속추출법⁷⁾으로 하였

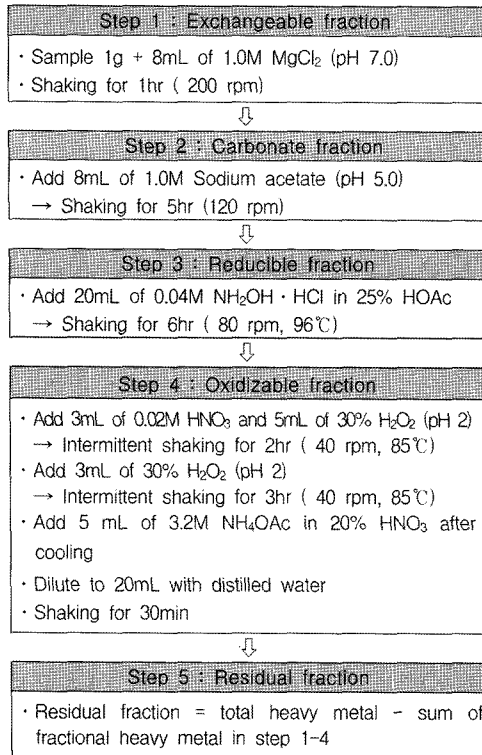


Fig. 2. Sequential extraction procedure for fractional heavy metal analysis.

다(Fig. 2). 각 단계에서 잔류 토양은 증류수로 세척한 후 원심 분리하여 상등액은 버리고 분석하였다.

토양의 총 중금속 함량을 분석하는 방법에는 여러 가지가 있지만 본 연구에서는 Chlopecka(1996)¹¹⁾과 Ure (1990)¹²⁾이 제시한 방법을 이용하여 분석하였다. 먼저 토양 1.00 g을 100 ml 테프론 비이커에 넣고 소량의 물로 적신 후 10 ml HNO₃을 넣어 소량이 될 때까지 가열하였다. 이를 방냉시킨 후 HNO₃ 5 ml, HClO₄ 5 ml, HF 10 ml를 첨가하고 백연이 발생될 때까지 다시 가열하였다. 약 30분 동안 백연을 발생시킨 후 HCl(1:1, V/V) 10 ml를 첨가하고 약 10분간 다시 가열하였다가 방냉시켰다. 여기에 증류수를 첨가한 후 여과하여 최종 액량을 100 ml로 한 후 원자흡광광도계(Shimadzu AA-6501F, Japan)를 이용하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 대상토양의 오염특성

중금속의 존재형태별 특징을 살펴보면, 교환가능(exchangeable) 형태는 토양 및 퇴적물의 구성성분에

단순한 정전기적 결합 또는 이온교환 가능한 형태 등으로 흡착되어 있는 부분이고, 탄산염결합(carbonate) 형태는 탄산염광물과 결합된 형태이며 pH 변화에 민감하다.^{13,14)} 환원성(reducible) 형태는 철 및 망간 산화물은 입자들의 결합물질 또는 단순히 입자를 코팅하는 형태로 발생되며 미량원소들은 공침전, 물리화학적 흡착 등으로 결합된다. 산화성(oxidizable) 형태는 미량원소들이 다양한 유기물질과 생물학적 축적, 물리화학적 흡착 등으로 결합된다. 황화물 결합형태도 여기에 속하며, 산화반응으로 유기물질 및 황화물은 분해될 수 있으며, 미량원소도 이동되어 유출가능성이 커진다. 그리고 잔류성(residual) 형태는 분석 후 남은 마지막 단계로서 1차 또는 2차 광물의 크리스탈 구조 내에 미량원소들이 포함되어 있어 유출가능성이 거의 없는 형태이다. 존재형태별 중금속을 특성에 따라 다시 비잔류성(non-residual)과 잔류성(residual) 형태로 대별할 수 있는데 비잔류성은 불안정한 결합형태로 존재하는 교환성, 탄산염, 환원성, 산화성이 여기에 해당되고, 잔류성은 안정한 결합형태로 존재하는 중금속을 나타낸다. 오염기간이 오래된 토양에 존재하는 중금속은 연속추출 방법의 잔류성 형태와 같이 안정한 상태로 많이 존재한다.¹⁵⁾

대상토양의 존재형태별 중금속농도를 자연함량 농도와 함께 Table 1에 나타내었다. 배경토양은 오염토양 인근의 비오염토양을 대상으로 하였다. 오염토양의 화학적 결합형태별 분포를 살펴보면 Pb, Cu, Cd, Zn의 잔류성 형태의 비율은 Pb와 Zn은 약 40%, Cu와 Cd은 약 60%와 75%로 모든 중금속에서 상당히 높은 분포를 보였다. 비잔류성 형태인 교환성, 탄산염, 환원성, 산화성형태의 분포는 각 중금속별로 상이하게 나타났다. Pb은 탄산염 형태와 환원성 형태의 비율이 높았고, Cu는 환원성과 산화성 형태가 높은 편이었으며, Cd은 잔류성형태가 75%로 워낙 높아 비잔류성 형태는 대부분이 10% 이내의 낮은 분포를 보였다. Cd의 경우 잔류성 형태의 비중이 큰 이유는 Cd의 농도가 16 mg/kg의 저농도로 존재하기 때문으로 Wasay 등(1998)은 저농도로 존재하는 중금속은 토양 내에 결합에너지가 큰 부분에 흡착되어 있을 가능성이 크다고 하였다.¹⁶⁾ Ma and Rao(1997)는 Cd 농도가 50 mg/kg 이하인 토양에서는 주로 잔류성 형태로 존재하고 50 mg/kg 이상인 토양에서는 모든 부분에 골고루 분포되어 있다고 하였다.¹⁷⁾ Zn은 환원성 형태가 39%로 가장 높은 분포를 보였는데 Theodoratos(2000)의 실제 오염토양에서도 Zn의 환원성 형태가 50%로 가장 많은 분포를 나타내었고,¹⁸⁾ Moirou(2001)의 연구에서도 오염토양 내 Zn의

Table 1. Concentration (mg/kg) of Pb, Cu, Cd, and Zn used in this research

Item	Pb	Cu	Cd	Zn
Exchangeable	366* (2.4)**	0.31 (0.5)	1.58 (9.9)	1.33 (0.5)
Carbonate	6,082 (40.6)	4.30 (6.6)	1.31 (8.2)	18.62 (7.3)
Reducible	2,330 (15.5)	10.96 (16.4)	0.85 (5.3)	100.46 (39.2)
Oxidizable	323 (2.2)	12.27 (18.9)	0.28 (1.7)	37.22 (14.5)
Residual	5,899 (39.3)	37.44 (57.6)	11.99 (74.9)	98.38 (38.4)
Total	15000 ± 993***	65 ± 3.7	16 ± 1.4	256 ± 12
Background soil	60	24	0.9	60
Permission standard****	400	50	1.5	300

*Mean concentration of 15 samples, ** () = % Portion relative to total concentration, ***Relative standard deviation, ****Soil Contamination Care Permission Standard for industrial region in Soil Environment Conservation Act.

함량 중 환원성 형태가 38%로 가장 높은 분포율을 보였다.¹⁹⁾

총 중금속 농도는 Pb, Cu, Cd, 그리고 Zn이 각각 15,000, 65, 16, 그리고 256 mg/kg으로 나타났으며, 배경토양에 비해 높은 농도를 나타내었다. 특히 납 농도가 높게 나타났는데 이는 대상토양 채취지점이 납 제련공장 주변으로 오염지역의 특성에 기인한 것으로 판단된다. 납의 농도는 배경토양농도(400 mg/kg)의 250배를 나타내었고, 우리나라 토양환경보전법의 공장·산업지역에 대한 토양오염우려기준(400 mg/kg)을 35배 이상 초과하였다.

2. 초음파추출의 토양세척효율 증가에 미치는 영향

Hwang 등(2007)은 초음파추출과 토양세척 기술의 중금속 추출효율을 평가한 결과 10여분의 추출만으로도 3시간 이상 토양세척한 경우와 유사한 추출효율을 나타내어 처리시간을 크게 단축시켰다.²⁰⁾ 그러므로 본 실험에서는 초음파추출을 토양세척기술과 연계하여 처리할 경우 중금속 추출효율의 증가를 가져올 것으로 기대되어 초음파추출을 적용한 후에 토양세척기술을 적용하였고, 이를 토양세척만을 실시한 경우와 비교하였다. 용매로는 EDTA와 citrate를 농도를 달리하여 사용하였다. 예상과는 달리 Pb의 경우 초음파 추출을 토양세척에 선행연계하여 처리한 효과는 EDTA와 citrate 용매에서 약간의 증가경향을 나타내었을 뿐 큰 효과는 없었으며, 저농도 0.01M EDTA에서 추출율의 증가가 12%로 조금 더 컸지만 전반적으로 큰 효과를 보지 못하였다(Fig. 3(a)). Cd의 경우는 모든 용매에서 2~5% 내외로 소량의 추출을 증가가 있었다(Fig. 3(b)). Zn과 Cu의 경우도 Cd과 유사하거나 오히려 다소 낮은 추출효율을 나타내었다(자료 미제시). 초음파추출에 의한 연계효과가 전반적으로 낮게 나타난 이유는 초음파 추출

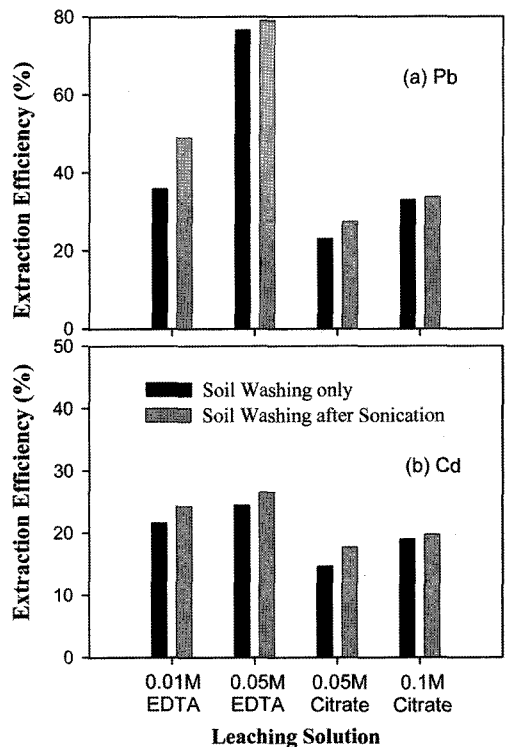


Fig. 3. Comparison of extraction efficiency between soil washing only and sonication-soil washing with different leaching solutions.

에 의한 전처리 과정에서 추출가능한 대부분의 중금속이 추출되었고 이후 토양세척법 처리시간도 3시간으로 길지 않았던 관계로 추가 추출이 많지 않았기 때문으로 사료된다. 이로써 단독기술로써 초음파추출만을 사용하는 것은 처리시간을 단축하는 데에 효과적이지만 초음파추출이 토양세척기술의 효율을 증가시키기 위한 전처리 방법으로는 효과적이지 못함을 알 수 있었다.

3. 환원제 첨가의 영향

중금속 분석시 연속추출실험의 환원제 첨가 단계에서 초음파처리방법을 적용하여 짧은 시간 동안 동일한 중금속 추출율을 얻을 수 있었으며, 처리시간의 단축효과가 크게 나타났다는 다른 연구자의 결과^{5,7,21)}를 기초로 본 실험에서는 환원제 전처리시 초음파와 기계식 교반의 두 가지 방법을 적용한 후 토양세척 처리효율을 살

펴보았다. Fig. 4에는 초음파와 기계식교반으로 환원제 전처리한 후 토양세척에 의한 중금속별 추출효율을 나타내었다. 중금속별로 환원제 전처리 방법에 따라 큰 차이를 보였는데 Pb와 Cd은 초음파로 환원제 처리한 것보다 기계식 교반을 적용한 경우 더 높은 제거율을 나타내었다. Cu와 Zn은 초음파로 환원제 전처리한 경우가 기계식 교반으로 환원제 전처리한 경우보다 두 배 이상의 높은 처리효율을 나타내었으며, 특히 Zn의 경우 처리효율은 최대 4배까지 증가하였다. 또한 용매별로 살펴볼 때 0.1M citrate를 사용한 경우 추출효율은 대체적으로 가장 낮았고, 0.3N HCl의 경우 가장 높게 나타났다. 0.1M citrate를 사용하였을 때의 추출효율은

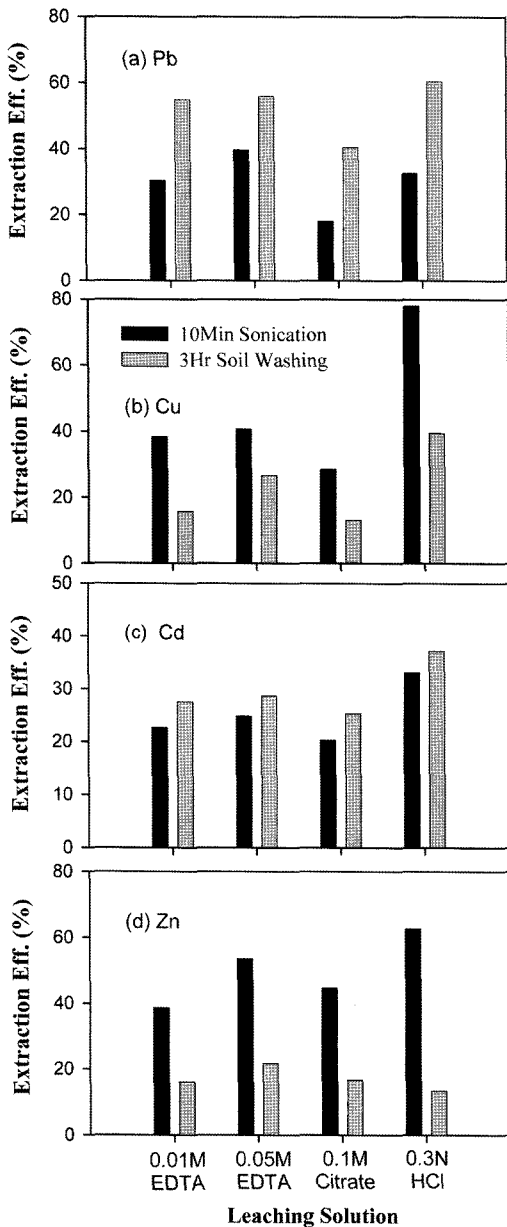


Fig. 4. Comparison of extraction efficiency between sonication and soil washing after adding reducing agent.

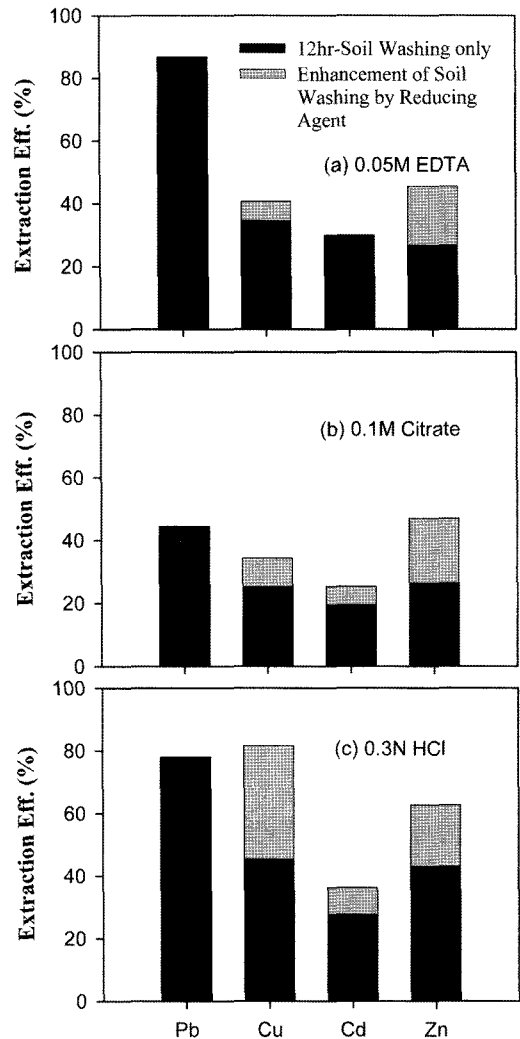


Fig. 5. Enhancement of extraction efficiency in soil washing by pretreatment of reducing agent.

보다 낮은 농도인 0.01M EDTA로 처리한 경우보다 낮은 효율을 나타내었다. 이로써 초음파추출 또는 토양 세척의 전처리 단계로서 환원제 첨가를 고려할 경우 중금속의 종류에 따라 알맞은 기술을 다르게 연계하여야 할 것으로 판단되었다.

환원제로 전처리한 후 3시간 동안 토양세척한 결과를 토양세척법만으로 12시간 동안 (150 rpm) 처리한 경우와 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 검은색으로 표시된 부분은 12시간 동안 교반에 의한 토양세척만을 한 경우이며, 회색으로 표시된 부분은 환원제 첨가로 인하여 증가된 효율을 나타낸다. 환원제 전처리에 의해 가장 큰 추출효율의 증가를 나타낸 것은 Cu와 Zn으로 모든 용매에서 적게는 10%에서 많은 경우 35% 정도 추출효율이 증가하였다. 중금속 중 환원성 존재비율이 39%로 가장 높았던 Zn의 경우 환원제 전처리에 의한 효과가 가장 컸으며 다음으로 높은 함량(16.4%)을 나타내었던 Cu의 경우도 환원제 전처리에 의한 효과가 상대적으로 큰 편이었다. 이와 같은 환원제 전처리에 의한 Zn의 추출효율의 증가는 Peters (1999)의 연구결과에서도 관찰되었으며,²²⁾ 여러 가지 환원제로 전처리한 후 EDTA와 citrate로 토양세척 처리한 실험에서 환원제 전처리에 의해 최대 27%의 Zn의 제거효율 증가를 나타내었다. 이러한 결과에 기초하여 Zn이나 Cu에 의해 고농도로 오염된 토양의 경우 초음파 추출을 적용한 환원제 전처리 방법을 적용한다면 제거율을 크게 증가시킬 수 있으며 처리시간 또한 많이 단축시킬 수 있을 것으로 판단된다.

IV. 결 론

본 실험에서는 중금속으로 오염된 토양을 토양세척법으로 처리하는 경우 초음파추출과 환원제를 첨가한 전처리가 토양세척효율에 미치는 영향을 평가하고 토양세척 효율을 증가시켜보려고 실시하였으며, 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 초음파 추출을 토양세척에 선행연계하여 처리한 결과 Pb의 경우 저농도 0.01M EDTA에서 추출효율을 12% 정도 증가시켰지만 EDTA와 citrate 용매에서 전반적으로 큰 효과를 보지 못하였다. Cd의 경우는 모든 용매에서 2~5% 내외로 미미한 추출율 증가가 있었다. 이로써 단독기술로써 초음파추출만을 사용하는 것은 처리시간을 단축하는 데에 효과적이지만 초음파추출이 토양세척기술의 효율을 증가시키기 위한 전처리 방법으로는 효과적이지 못하였다.

2. 환원제 전처리의 영향은 중금속별로 상이하게 나

타났다. Pb과 Cd은 초음파로 환원제 처리한 경우보다 기계식교반으로 환원제 처리 후 토양세척한 경우 더 높은 제거율을 나타내었으며, Cu와 Zn은 초음파로 환원제 전처리한 경우가 기계식 교반으로 환원제 처리후 토양세척한 것 보다 두 배 이상의 높은 처리효율을 나타내었다. 토양세척의 전처리 단계로 환원제 첨가를 고려할 경우 환원제 처리방법을 중금속의 종류에 따라 다르게 연계하여야 할 것으로 사료된다.

3. 환원제 전처리한 후 3시간 토양세척을 하였을 때 가장 큰 추출효율의 증가를 나타낸 것은 Cu와 Zn으로 12시간 동안 토양세척만을 한 경우보다 모든 용매에서 적게는 10%에서 많은 경우 35% 정도 추출효율이 증가하였다. 이는 Zn이나 Cu에 의해 고농도로 오염된 토양의 경우 초음파 추출을 적용한 환원제 전처리 방법을 적용한다면 제거율을 크게 증가시킬 수 있으며 처리시간도 단축시킬 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 고병익 : Soil flushing을 이용한 중금속 오염토양 정화. 건국대학교, 석사학위논문, 2002.
2. 유명미 : 접촉시간 및 오염기간이 soil flushing 효율에 미치는 영향. 건국대학교, 석사학위논문, 2003.
3. 남궁완, 이노섭, 박준석, 인병훈 : 불량 매립지에서 굴착된 폐기물의 물리화학적 특성평가. 한국환경위생학회지, **28**(2), 99-108, 2002.
4. Cline, S. R. : Efficiency of Soil Washing/Flushing Solutions for the Remediation of Lead Contaminated Soils. Master Thesis, The College of Engineering West Virginia University, USA, 1993.
5. Marin, A., López-Gonzalvez, A. and Barbas, C. : Development and validation of extraction methods for determination of zinc and arsenic speciation in soils using focused ultrasound application to heavy metal study in mud and soils. *Analytica Chimica Acta*, **442**, 305-318, 2001.
6. Narayana, K. M., Swamy, K. M., Sarveswara, R. K., and Murty, J. S. : Leaching of metals from ores with ultrasound. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **16**(4), 239-259, 1997.
7. Pérez-Cid, B., Lavilla, I. and Bendicho, C. : Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound. *Analytica Chimica Acta*, **360**, 35-41, 1998.
8. Yong, R. N., Yaacob, W. Z. W., Bentley, S. P., Harris, C. and Tan, B. K. : Partitioning of heavy metals on soil samples from column tests. *Engineering Geology*, **60**, 307-322, 2001.
9. 남궁완, 박진홍, 이노섭, 김정대, 박준석 : 콜타르 오염 토양의 슬러리상 생물반응기 처리를 위한 일단 및 이단 재순환식 공정의 효율성. 한국환경보건학회지, **31**(5), 423-430, 2005.

10. In, B.-H., Park, J.-S. and Wan Namkoong : Effect of C/N ratio on composting treatment of TNT-contaminated soil. *한국환경보건학회지*, **32**(6), 578-584, 2006.
11. Chlopecka, A. : Assessment of form of Cd, Zn, and Pb in contaminated calcareous and gleyed soils in southwest poland. *The Science of the Total Environment*, **188**, 253-262, 1996.
12. Ure, A. M. : Method of Analysis for Heavy Metals in Soils. Alloway, B. J. (ed.), Blackie and Sons Ltd., 40-80, 1990.
13. Barona, A., Aranguiz, I. and Elias, A. : Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination : Implications for the effectiveness of further clean up procedures. *Environmental Pollution*, **113**, 79-85, 2001.
14. Raksataya, M., Langdon, A. G. and Kim, N. D. : Assessment of the extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods. *Analytica Chimica Acta*, **332**, 1-14, 1996.
15. Tuin, B. J. W. and Tels, M. : Distribution of six heavy metals from contaminated clay soils before and after extractive cleaning. *Environmental Technology*, **11**, 935-938, 1990.
16. Wasay, S. A., Barrington, S. F. and Tokunaga, S. : Remediation of soils polluted by heavy metals using salts of organic acids and chelating agents. *Environmental Technology*, **19**(4), 369-380, 1998.
17. Ma, L. Q. and Rao, G. N. : Chemical fraction of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*, **26**, 259-264, 1997.
18. Theodoratos, P., Papassiopi, N., Georgoudis, T. and Kontopoulos, A. : Selective removal of lead from calcareous polluted soils using the Ca-EDTA salt. *Water, Air, and Soil Pollution*. **122**(3/4), 351-368, 2000.
19. Moirou, A., Xenidis, A. and Paspaliaris, I. : Stabilization Pb, Zn, and Cd-contaminated soil by means of natural zeolite. *Soil and Sediment Contamination*, **10**(3), 251-267, 2001.
20. Hwang, S. S., Park, J. S. and Namkoong, W. : An ultrasonic assisted extraction to release heavy metals from contaminated soil. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, **13**(3), in press, 2007.
21. Pérez-Cid, B., Lavilla, I. and Bendicho, C. : Comparison between conventional and ultrasound accelerated tessier sequential extraction schemes for metal fractionation in sewage sludge. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **363**(7), 667-672, 1999.
22. Peters, R. W. : Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, **66**, 151-210, 1999.