소성가공 굴껍질을 이용한 군부대 사격장내 고농도 납 오염토양의 안정화

Stabilization of Pb Contaminated Army Firing Range Soil using Calcined Waste Oyster Shells

문덕현*,**,† · 정경훈*** · 김태성* · 김지형**** · 최수빈* · 옥용식***** · 문옥란**
Deok Hyun Moon*,**,† · Kyung Hoon Cheong*** · Tae Sung Kim* · Jeehyeong Khim****
Su Bin Choi* · Yong Sik Ok***** · Ok Ran Moon**

*(주)해천ETS · **조선대학교 환경공학과 · ***BK21 바이오가스기반수소생산사업팀
****고려대학교 건축사회환경공학부 · *****강원대학교 자원생물환경학과
*Hae Chun ETS, Inc.
**Department of Environmental Engineering, Chosun University
***Department of Environmental Engineering and BK21 Team for Biohydrogen Production, Chosun University
****Department of Civil, Environmental and Architectural Engineering, Korea University
*****Department of Biological Environment, Kangwon National University

(2009년 12월 16일 접수, 2010년 01월 29일 채택)

ABSTRACT : The objective of this study was to investigate the effectiveness of stabilization for army firing range soil highly contaminated with Pb (total Pb: 29,000 mg/kg) using calcined waste oyster shells. The calcination was conducted to activate quicklime from calcite. In order to evaluate the effectiveness of calcination, both natural oyster shells (NOS) and calcined oyster shells (COS) were applied to the Pb contaminated soil. Stabilization was conducted by mixing the contaminated soil with oyster shell media at 5-20 wt% and cured for 28 days. Following 28 days of curing, Pb leachability was measured based on the Korean Standard Test method (0.1 N HCl extraction). The treatment results showed that the COS treatment outperformed the NOS treatment. All of the NOS treatments failed to meet the Korean warning standard of 100 mg/kg. However, the Pb concentrations were significantly reduced to 47 mg/kg and 3 mg/kg upon 15 wt% and 20 wt% COS treatments, respectively which passed the Korean warning standard. Moreover, -#20 mesh materials were more effective than the -#10 mesh materials in effectively reducing Pb leachability. The scanning electron microscopy (SEM)-energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) results indicated that Pb immobilization was strongly linked to Al and Si.

Key words : *Lead, Army, Firing range, Contaminated soil, Waste oyster shells, Stabilization*

요약 : 본 연구에서는 방해석을 주성분으로 하는 폐굴껍질을 고온에서 소성하여 생석회로 가공한 후 고농도의 납(전함량 29,000 mg/kg)으로 오염된 군부대내 사격장 토양에 처리하여 안정화 효율을 평가하였다. 소성 효과를 평가하고자 소성 전 폐굴껍질(NOS)과 소성 후 폐굴껍질(COS)을 각각 납 오염토양에 처리하였으며 28일간 습윤 양생한 후 0.1N HCl 추출에 의한 가용성 납 농도 변화를 관찰하였다. 실험결과 전 기간 동안 방해석을 주성분으로 하는 NOS에 비해 생석회가 주성분인 COS의 안정화 효율이 높게 나타났다. 또한 완전 습윤 상태 이상의 수분투여는 안정화 효율에 큰 영향을 미치지 않았으며, -#10 mesh에 비해 -#20 mesh의 입경에서 높은 안정화 효율을 나타내었다. NOS에 의한 안정화 처리 결과는 모든 처리에서 토양환경보전법상 '가' 지역의 우려기준 100 mg/kg (환경부 2009년 기준)을 만족 시키지 못 하였으나 COS 15% 및 20% 첨가 시 무처리구의 8,106 mg/kg에 비해 각각 47 mg/kg(28 days) 및 3 mg/kg(28 days)로 현격하게 저감되어 우려기준 100 mg/kg을 만족시켰다. 소성 굴껍질의 안정화 기작을 조사하고자 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 elemental dot maps을 수행한 결과 Pb의 안정화는 Al 및 Si와 높은 상관관계가 있음을 확인할 수 있었다.

주제어 : 납, 군부대, 사격장, 오염토양, 폐굴껍질, 안정화

1. 서 론

중금속은 용해성과 이동성이 낮으므로 일단 토양에 유입되면 장기간 잔존한다. 또한 토양에서 용출된 중금속은 식물에 축적되고, 먹이사슬을 통하여 직 · 간접적으로 사람이나 가축에 피해를 줄 수 있다. 우리나라의 중금속 오염은 주

† Corresponding author : E-mail : dmoon10@hotmail.com Tel : 062-230-7870 Fax : 062-230-6628

로 군부대 사격장이나 금속광산의 채광, 선광 및 제련과정 등에서 발생되는 광물찌꺼기의 유실과 산성광산배수의 유출 등에 의해 발생한다. 폐광으로 인한 중금속 오염피해가 많이 알려진 것과 달리 군부대 사격장의 중금속 오염에 대한 인식은 미흡한 실정이다. 납 성분이 다량 함유된 탄환을 사용하는 사격장 주변토양이 납 오염으로 심각한 상태에 있는데도 그동안 특별한 관리규정이 미비하고 관리자들의 토양오염에 대한 대처가 부족한 실정일 뿐만 아니라 토양오염의 현황 파악조차 잘 이루어져 있지 않고, 군부대 특성 상 일부 조사된 사격장에 대한 결과도 거의 공개가 되고 있지 않다.

현재 우리나라에는 15개의 사격 경기장과 17개의 레져용 사격장, 1,300여개의 군부대 사격장 및 미군부대에서 사용하는 95개의 훈련용 사격장이 있는 것으로 조사되고 있다.[1] 1996년 국방부와 환경부가 공동으로 14개 부대 19개 사격장에 대한 오염도 조사를 실시한 결과 모든 사격장에서 납, 크롬, 구리 등 중금속 오염이 확인되었다고 보고되었고, 1998년 대구시 보건환경연구원에서 일반 사격장인 대구시 봉무사격장을 대상으로 한 오염도 조사에서 납에 의한 오염이 매우 심각하여 1999년 폐쇄된 바 있다.[1]

일반적으로 사격장에서 가장 많이 자연계로 유출되는 오염물질은 탄두 및 뇌관에 사용되는 중금속과 화약물질이다.[2] 버려진 탄피와 탄약은 암을 유발하는 납, 안티몬, 아연, 구리 등의 중금속 및 Trinitrotoluene (TNT), Cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) 등이 포함되어 있으며, 이중 TNT와 RDX는 미국 환경청이 정한 C급 발암물질이다.[3] 사격장 토양오염을 야기하는 중금속은 사용하는 포탄 탄두의 재질과 종류에 따라 다르다.[4] 소총사격장에서는 총탄내부 충진 물질인 납이 거의 모든 종류의 소구경탄과 기폭제에 다량 함유되어 있어, 탄약폐기지역의 토양 · 지하수오염 및 주변 생물들의 납중독은 심각한 수준이며, 화약물질이 검출되지 않는 반면, 대규모 포사격장에서는 중금속과 화약류의 복합오염이 일반적이다.[5]

중금속으로 오염된 토양을 정화시키기 위한 처리 기술은 토양 세척법, 토양 세정법, 동전기법, 식물정화법 및 안정화 기법 등이 있다. 토양 세척법은 중금속 정화에 비교적 효과적이나 비용이 높은 문제점과 광범위한 오염부지 적용에 한계를 갖고 있다.[6] 또한 현장에서 세정액을 주입하여 중금속을 제거하는 토양 세정법은 중금속 제거에 효과적이나 침출액 처리의 2차적 공정이 필요한 한계가 있으며 최근에 많이 대두되고 있는 동전기법 및 식물 정화법은 현장적용 측면에서 기술적 효율성이 아직 입증되지 않은 상태이고[6] 고농도의 오염 토양 정화에 적합하지 않아 경제성이 높고 광범위한 오염부지에 적용 가능한 원위치 기법에 근거한 오염토양 복원 기술개발이 시급한 실정이다.[6]

안정화 기법은 오염물질이 토양으로부터 직접적으로 제거되지는 않으나, 오염물질을 화학적으로 유동성, 독성, 용해성이 가장 낮은 상태로 변환시켜 잠재적 위해성을 감소시키는 기술이다.[7] 안정화 기법은 고농도로 오염된 토양에 효과적이며 단기간에 처리가 가능하고 저가의 안정화제의 선택성, 그리고 2차적인 처리 비용이 들지 않아 경제성이 뛰어나고 미국에서 금속 및 메탈로이드로 오염된 토양 정화에 가장 많이 적용되는 공정이다.[8]

본 연구에서는 최근 심각한 문제를 안고 있는 군부대내에 고농도의 납으로 오염된 토양을 폐굴껍질을 이용, 안정화 기법을 적용하여 토양오염공정시험기준[9](2009년 기준)에 따른 납 용출 저감효율을 평가하였다. 폐굴껍질은 자연상태와 가공상태로 연구에 사용되었다. 또한 안정화 처리 후 메카니즘을 규명하기 위해 energy dispersive X-ray spectroscopy(EDX)장착 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) (Hitachi S-4800, Japan)을 이용하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 납 오염토양

본 연구에 사용된 토양 시료는 납으로 오염된 부산지역 군부대 사격장 토양으로 표층에서 30 cm 깊이의 토양을 채취하였다. 자갈 및 이물질을 제거하기 위하여 실온에서 풍건 후 10 mesh 체질을 하였다. 채취된 토양은 Soil A로 명명하였으며, 전함량 추출에 의한 총 납의 농도는 약 29,000 mg/kg 이였다. 국내의 토양환경보전법은 토양의 사용용도에 따라 두 가지의 기준을 사용하는데 (환경부 2009년 기준, 2010년

Table 1. Korean warning standards and element concentrations of soil A (mg/kg)

	Cd	Cu	As	Pb	Zn	Ni
Ka area	1.5	50	6	100	300	40
Soil A	0.18±0.016	285±40	ND	8,684±163	21.2±1.7	1.26±0.38

※ Average ± standard deviation for triplicate analyses.

Table 2. Particle size distribution of soil A

Distribution of diameter	Particle diameter(㎛)	〈10% 9.85	〈25% 119.86	〈50% 415.85	〈75% 766.62	〈90% 1,016.01
	Clay (%) 2.87		Silt (%) 12.28		Sand (%) 85.07	

부터 3개 지역으로 변경 시행), 본 연구에서는 주로 농사, 주거 지역인 '가' 기준을 고려하여 진행하였다. 토양오염공정시험기준[9]에 따른 용출법에 의한 납의 농도는 '가'지역 우려기준(100 mg/kg, 2010년부터 변경 시행 기준은 1지역에서 200 mg/kg)에 비해 훨씬 높은 8,684 mg/kg를 나타내었다 (Table 1). 입도분포 분석 결과, 토성은 대부분 사질로 구성되어 있었고, 토양의 pH는 6.89로 중성으로 측정되었다 (Table 2).

2.2. 안정화제

안정화제로 사용된 폐굴껍질은 경남 통영지역에서 채취하였으며 굴 양식업 후 폐기되어 배출된 상태로 방치되어 있었다. 채취된 폐굴껍질은 이물질과 염분 제거를 위해 간단한 세척처리를 수행한 다음 hammer-mill(성창기계)과 ball-mill(성창기계)을 이용하여 10 mesh 이하로 분쇄하는 과정을 통해 제작된 안정화제를 NOS(Natural Oyster Shells) 라고 명명하였다. 또한 NOS를 소성을 통해 CO_2를 제거하고 안정화제를 제작하여 COS(Calcined Oyster Shells)라고 명명하였다. Calcium carbonate에서 생석회을 얻기 위한 소성반응식은 다음과 같다.

$\Delta G^{\circ}r$ (Gibb's free energy of reaction) = 177,100-158T (J/mol)[10]

The standard free energy of reaction = 0, T = 848℃

$CaCO_3 = CaO + CO_2(g)$; 848℃ (calcination)

소성반응식을 통한 $CaCO_3$의 CaO 변환 적정온도는 848℃로 계산되었으나, 소성로의 오차와 기타 손실 등을 감안하여 소성온도를 900℃로 결정하여 NOS를 900℃에서 2시간동안 소성하였다. 굴껍질 소성 전 후의 특성을 X-ray diffraction (XRD) (PANalytical-X'Pert PRO MPD, Netherlands)와 SEM(Hitachi S-4800, Japan)-EDX(ISIS 910, Oxford, England)를 이용하여 분석하였다.

2.3. 안정화처리

고농도의 납으로 오염된 토양과 안정화제를 혼합교반하고 수분을 첨가하여 반응을 진행시키며 경과를 관찰, 분석하였다. 사용된 안정화제의 종류와 양에 따른 효율을 측정하기 위해 준비된 오염토양시료 Soil A에 NOS 안정화제(#10 mesh, 2 mm) 5. 10, 15 및 20%, COS 안정화제(#10 mesh) 5, 10, 15 및 20%를 무게대비 함량으로 각각 첨가하였으며, 첨가 후에는 충분한 혼합교반을 통해 균질한 상태가 될 수 있도록 하였다. 토양시료에 완전 습윤상태를 보인 오염토양, 안정화제 혼합시료에 20 wt%의 수분을 첨가하여 혼합교반을 수행하였다. 안정화제의 입경에 따른 안정화 효율을 관찰하기 위해 20 mesh (0.85 mm)로 체질한 NOS, COS를 각각 5%, 10% 첨가하여 같은 방법으로 실험하였고, 수분과량첨가에 따른 영향을 분석하기 위해 혼합교반을 수행한 시료 중 1개를 선정하여 수분 30 wt%를 첨가한 대조시료를 만들었다. 전체 실험에 대한 matrix는 Table 3과 같다.

Table 3. Treatment matrix (wt%)

	NOS	COS	Water content (%)	Comments
Control	0	0	20	
N5	5	-	20	
N10	10	-	20	
N15	15	-	20	
N20	20	-	20	
C5	-	5	20	
C10	-	10	20	
C15	-	15	20	
C20	-	20	20	
N5M20	5	-	20	-#20mesh NOS
N10M20	10	-	20	-#20mesh NOS
C5M20	-	5	20	-#20mesh COS
C10M20	-	10	20	-#20mesh COS
N10W30	10	-	30	

2.4. 납 추출

납의 전 함량은 왕수추출법에 따라 토양 0.25 g을 취하여 HNO_3 1 mL와 HCl 3 mL를 가한 다음 70℃ heating block에서 1시간 heating시켜 추출하였다. 안정화처리 후 납 추출은 토양오염공정시험기준[9](환경부 2009년 기준, 2010년부터 용출법이 함량법으로 변경 시행)에 따라 0.1N HCl을 이용해 추출했다. 토양 10 g에 0.1 N HCl 50 mL를 가하고 항온수평 진탕기를 사용하여 30℃, 100 rpm에서 1시간 교반한 후 Whatman No. 42 여과지로 거른 후 여과액을 유도결합 플라즈마 ICP-OES (Optima 5300 DV, PerkinElmer Inc.)를 이용하여 광주과학기술원 환경분석센터에서 분석하였다.

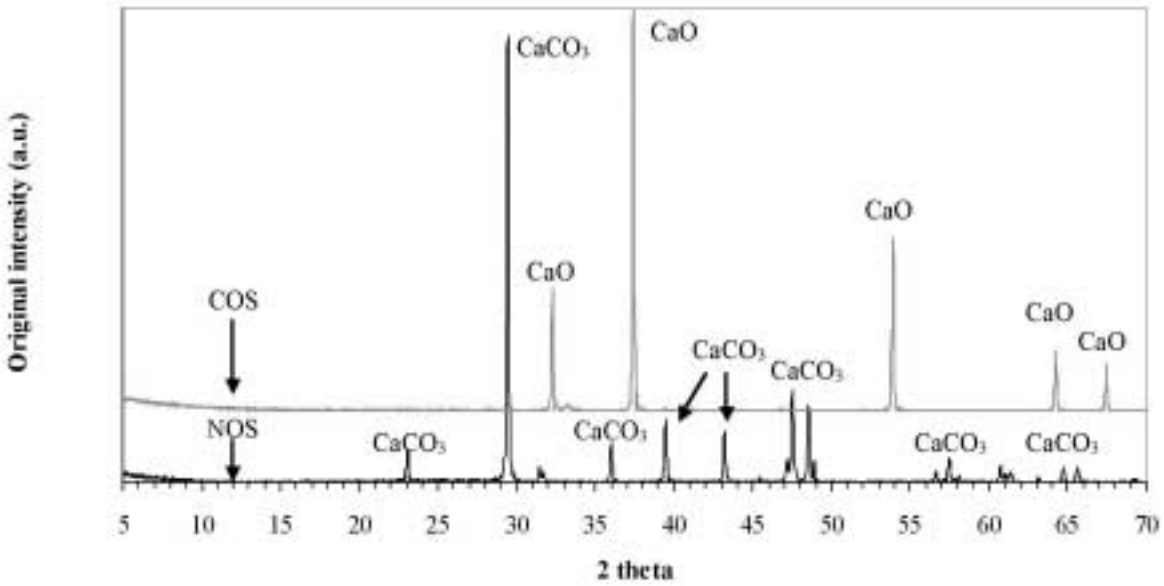
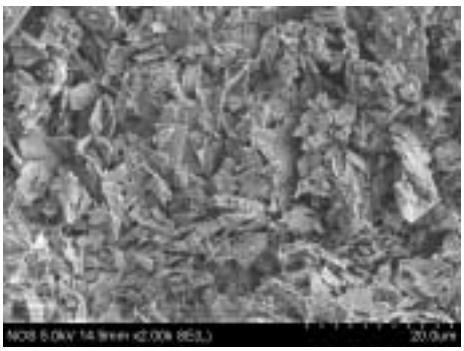
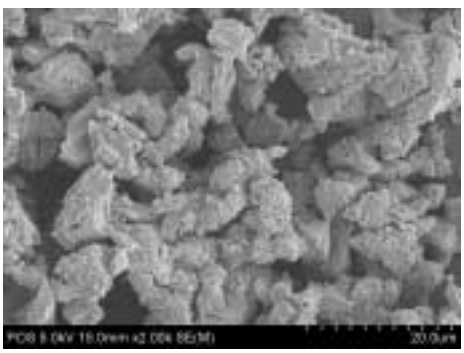


Fig. 1. XRD patterns of NOS and COS.



(a)



(b)

Fig. 2. The SEM images of NOS (a) and COS (b).

3. 결과 및 고찰

3.1. 소성 전 후 굴껍질 분말의 특성

소성 전 후 굴껍질 분말의 광물학적 특성을 평가하기 위해 X선 회절분석(XRD)을 이용하였다. 소성 전 굴껍질에서는 2θ = 29.405, 39.402, 43.146 부근에서 주 Peak가 나타났고 그 외 2θ = 23.022, 35.966, 47.49, 48.513 등에서 잔여 Peak들이 나타남을 보여 $CaCO_3$를 주성분으로 하는 방해석 [Powder Diffraction File(PDF)# 05-0586]임을 확인할 수 있었다. 소성 후에는 2θ = 37.347, 53.856, 32.204 부근에서 주 Peak가 나타났으며 그 외 2θ = 64.154, 67.375 등에서 잔여 Peak들이 나타남을 보여 CaO를 주성분으로 하는 생석회(PDF# 37-1497)임이 확인 되었다(**Fig. 1**). 이는 $CaCO_3$에서 소성과정을 통해 CO_2를 제거하여 CaO로 전환됨을 보여준다. 또한 주사전자현미경을 통해 소성 전 후의 형태학적 특성을 살펴보면 소성 전 표면이 거친 판상형 구조에서 소성 후 형상 변형을 보였다(**Fig. 2**). 이는 Islam and Patel[11]이 보고한 생석회를 450℃에서 4시간 소성한 SEM 형상과 유사하다. X선 형광분광분석(XRF)을 이용하여 토양과 굴껍질의 전원소분석 결과 오염토양은 사질과 점토성분의 주 성분인 SiO_2와 Al_2O_3가 약 81%로 주를 이뤘으며 NOS와 COS의 $CaCO_3$, CaO 함량도 약 88%로 연소로 인한 손실을 감안하면 거의 91%의 $CaCO_3$와 92.4%의 CaO phases로 NOS와 COS를 각각 구성하고 있음을 보여준다(**Table 4**). 이는 굴껍질에 대한 Yoon 등[12]의 연구결과에서도 소성 전 $CaCO_3$함량이 약 96%로 나타나 본 연구결과와 유사함을 확인할 수 있었다.

Table 4. Major chemical composition of soil A, NOS, and COS (wt%)

Chemical Composition	Soil A	NOS	COS
SiO_2	62.35	3.51	2.59
Al_2O_3	18.69	1.36	0.96
Na_2O	0.69	0.86	0.73
MgO	0.55	0.71	0.86
P_2O_5	0.04	0.28	0.25
SO_3	0.06	0.69	0.65
Cl	-	0.40	0.28
K_2O	6.73	0.27	0.13
CaO	0.45	88.1	87.7
TiO_2	0.40	0.07	0.05
MnO	0.08	0.04	0.04
Fe_2O_3	3.87	0.53	0.40
CuO	0.08	-	-
ZnO	0.05	-	-
Ga_2O_3	0.03	-	-
Rb_2O	0.03	-	-
SrO	0.01	0.19	0.17
ZrO_2	0.01	-	-
BaO	0.09	-	-
PbO	1.106	-	-
La_2O_3	-	0.07	0.08
LOI*	4.66	2.9	5.1

3.2. 안정화처리 결과

전체실험의 matrix(**Table 3**)에 따른 시료에 대해 토양오염공정시험기준[9](2009년 기준) 을 적용하여 0.1 N HCl 로 용출한 분석 결과는 **Fig. 3**과 같다. 폐굴껍질로 만든 안정화제인 NOS와 COS의 첨가량이 증가함에 따라 용출되는 납의 농도는 감소하는 경향을 보였으며, 방해석이 주성분인 NOS에 비해 생석회가 주성분인 COS의 효율이 더 높은 것을 알 수 있었다. 입경에 따른 안정화 효율을 분석하기 위해 만든 M20 시료의 결과 값을 비교해본 결과 차이가 크지 않으나 대체적으로 20 mesh의 입경에서 더 좋은 분석결과를 볼 수 있었다(**Fig. 4**). 그리고 10wt%의 NOS를 20%의 수분으로 처리한 시료(N10)와 10wt%의 NOS를 30%의 수분으로 처리한 시료(N10W30)의 분석결과의 차이가 크지 않은 것으로 미루어 수분과량첨가에 따른 영향은 크지 않다고 판단된다. 오염토양 대비 COS 15% 이상 첨가한 시료 C15, C20에서 토양환경보전법에 따른 '가' 지역 우려기준인 Pb 100 mg/kg을 만족하는 것으로 나타났으나, 안정화제의 함량이 많아질수록 처리비용이 증가하고 양쪽성 원소라는 납의 특성을 고려할 때, 안정화제 투입량은 오염토양 대비 COS 15% 첨가가 적정하다고 판단된다. 주성분이 방해석인 NOS를 첨가한 시료는 물과 반응성이 거의 없으므로 중성에 가까운 pH로 측정되나, 주성분이 CaO인 COS를 첨가한 시료는 생석회의 수화반응으로 인해 높은 pH를 나타내었다. 입경이 작은 M20계열의 시료군에서 더 높은 값의 pH가 측정되었으며, 이는 입경이 작은 시료가 비표면적이 더 넓어 원활한 수화작용이 일어났기 때문인 것으로 판단되며 실제로 0.1 N HCl 용출 평가 시 입경이 작은 시료의 효율이 높게 나타냈다.

본 연구에서는 2009년 기준에 따른 토양오염공정시험기준[9]을 적용, 연구를 수행하여 안정화 효율을 평가하였으나 2010년

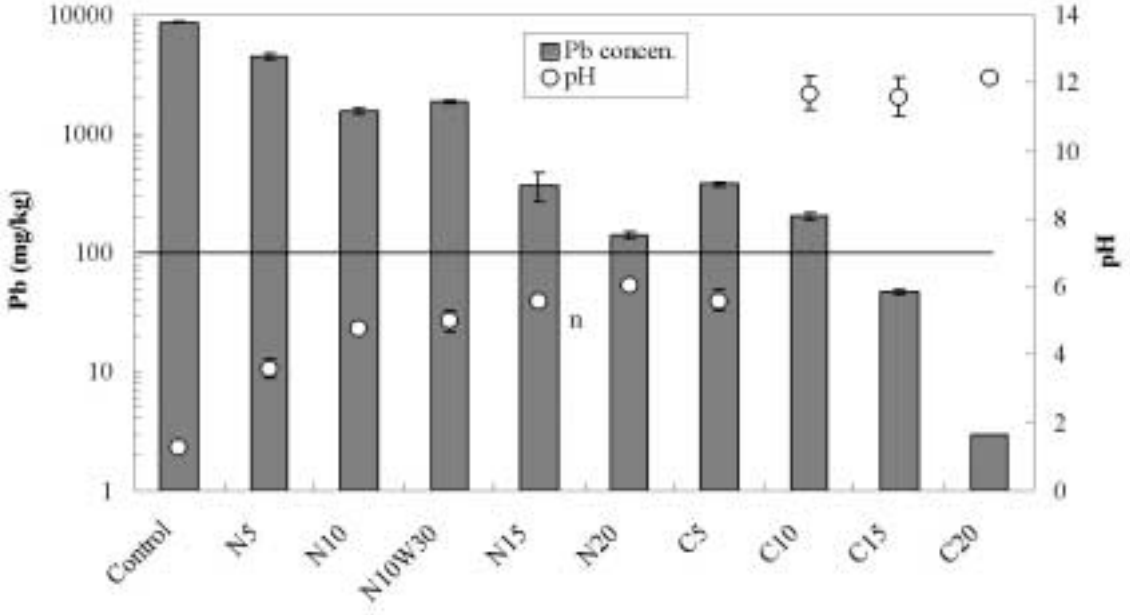


Fig. 3. Pb concentrations upon NOS and COS treatments (-#10mesh).

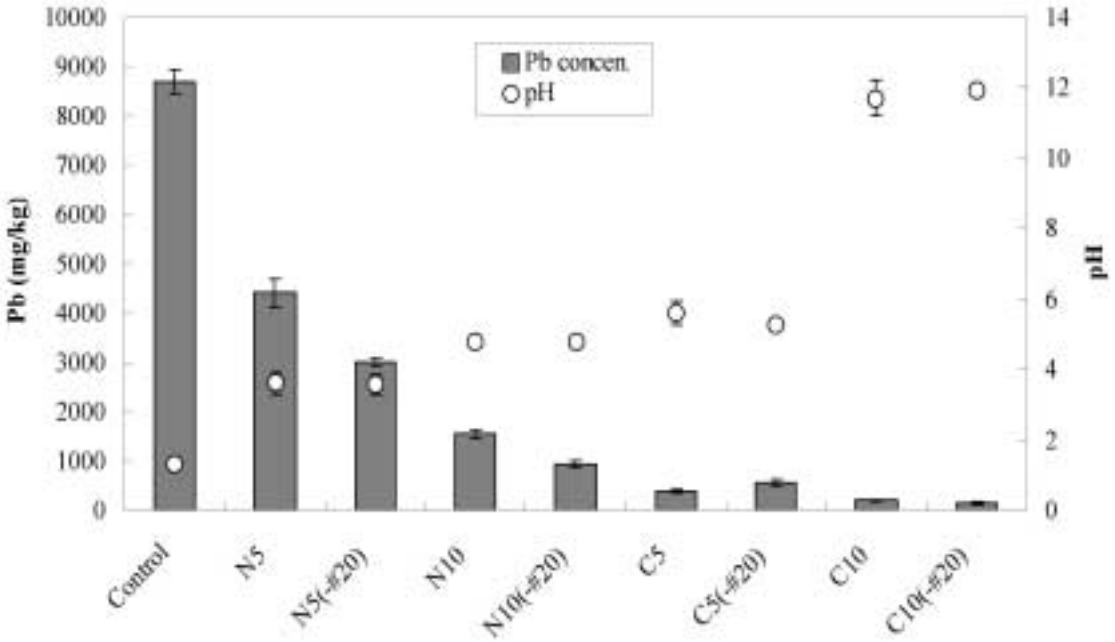


Fig. 4. Pb concentrations upon NOS and COS treatments (−#10mesh vs. −#20mesh).

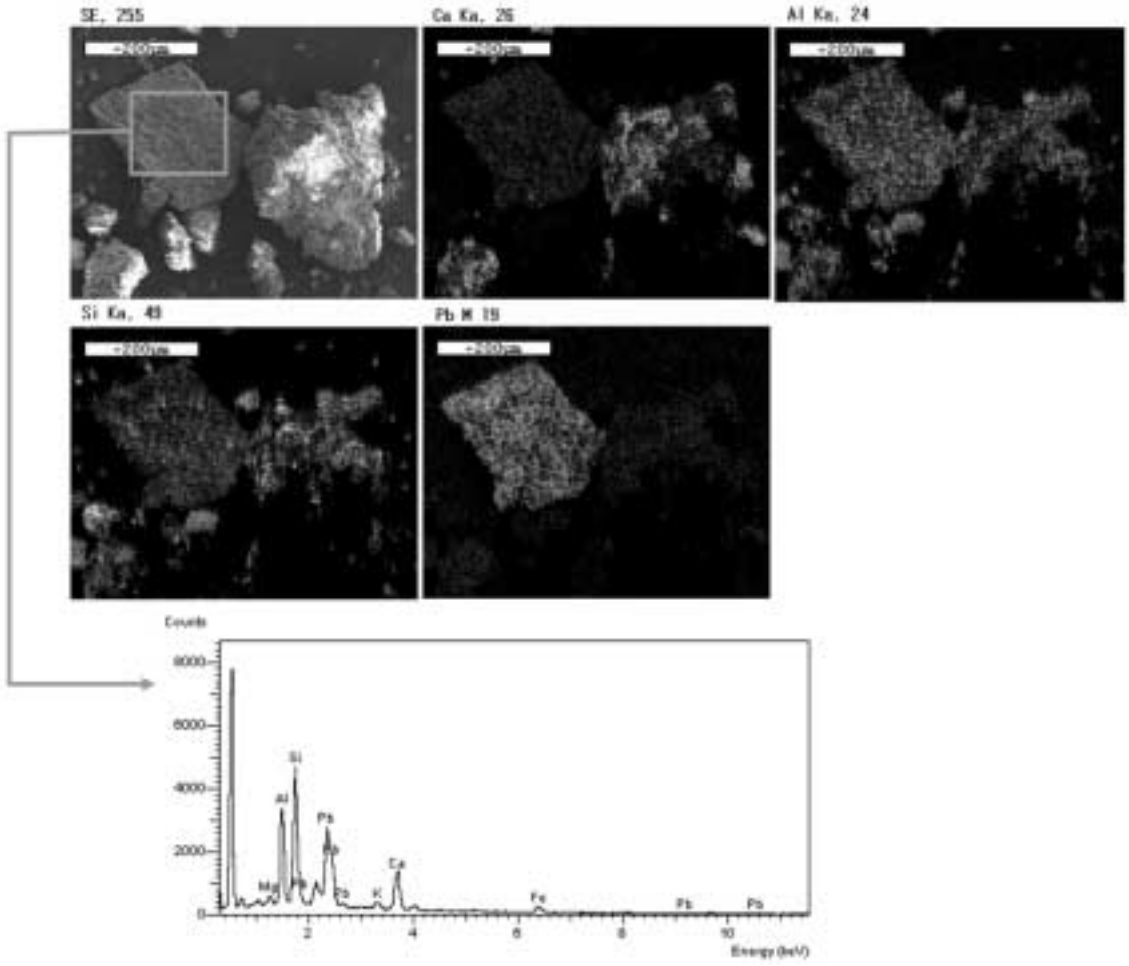


Fig. 5. SEM-EDX and elemental dot maps of sample treated with 15wt% COS (C15).

부터 용출법이 함량법으로 변경 시행됨에 따라 향후 안정화효율을 평가하기 위해서는 안정화 처리 후 미국의 독성물질용출시험(toxicity characteristic leaching procedure, TCLP) 과 같은 가용능에 대한 기준의 설정이 필요하다고 판단된다. 또한 안정화 공법의 경우 독성 중금속의 유효도를 저감함으로써 농작물 등으로의 중금속 전이를 차단하는 것이 중요한 목적 중의 하나이므로 국내 토양환경보전법의 변경 기준 외에도 기존 방법으로 지속적인 모니터링을 병행하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

3.3. 안정화 메카니즘

SEM-EDX를 이용하여 elemental dot maps로 분석한 결과 Pb가 Al, Si와 깊은 상관관계가 있음을 알 수 있었다 (**Fig. 5**). 이는 기존 논문들에서 발표된 CAH, CSH 등의 경화반응물질 등으로 인한 Pb의 고정화가 일어났음을 예측할 수 있다. Rose 등[13]은 Pb가 CSH structure안에서 결합이 일어남을 보고하였고 Palomo and Palacios[14]은 불용성 물질인 Pb_3SiO_5 을 통하여, Moon and Dermatas[15]는 Pb_2SiO_4를 통하여 효율적인 고정화가 일어남을 보고하였다. Moulin 등[16] 또한 Pb가 Si-O-Pb 결합체를 통한 고정화를 보고하였다. 따라서 Pb 오염토양의 안정화는 Al, Si, O로 결합된 물질과 깊은 상관관계가 있으며, 이로 인한 효과적인 고정화가 일어난 것으로 평가할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐자원으로 발생하는 굴껍질을 사용하여 고농도의 납(전함량 29,000 mg/kg)으로 오염된 군부대 사격장 토양을 안정화 처리 하였다. 군부대 사격장 토양에 파쇄한 굴껍질(-#10 mesh)을 900℃에서 2시간 소성한 후 오염토양 무게 대비 5%, 10%, 15% 및 25% 수준으로 주입, 혼합교반 한 다음 습윤양생 시켜 처리하였다. 또한 소성 처리된 굴껍질의 안정화 효율을 비교하기 위해서 소성 전 굴껍질도 같은 수준으로 처리하였다. 안정화 처리 후 28일 뒤에 시료를 채취, 0.1 N HCl로 추출하여 납 용출 농도와 pH를 분석하였다. 안정화 처리 결과 소성 전 방해석을 주성분으로 하는 폐굴껍질에 비해 소성 후 생석회가 주성분인 폐굴껍질이 안정화 효율이 높았다. 또한 완전 습윤 상태 이상의 수분 투여는 안정화 효율에 효과가 없었으며 -#20 mesh를 사용했을 때 -#10 mesh를 사용 한 것보다 더 높은 안정화 효율을 나타내었다. COS 15% 및 20% 첨가 시 28일 후의 가용성 납 함량은 각각 47 mg/kg 및 3 mg/kg로 무처리구(8,684 mg/kg)에 비해 현저히 저감되어 토양환경보전법상 '가' 지역의 우려기준 100 mg/kg을 만족하였다. 소성된 폐굴껍질 처리 안정화 기작은 SEM-EDX을 이용하여 elemental dot map을 수행한 결과 Pb의 안정화는 Al 및 Si와 높은 상관관계가 있음을 확인할 수 있었다.

KSEE

참고문헌

1. 환경부, "사격장(군, 민간)의 중금속 오염 토양복원을 위한 태양에너지를 이용한 환경친화형 복합 동전기 정화기술 개발," 40-63(2005).
2. Jenkins, T. F., Walssh, M. E., Thorne, P. G., Miyares, P.H., Ranney, T. A., Grant, C. L. and Esparza, J. R., "Site characterization for explosives contamination at military firing range area impact area. U.S. Army Corps of Engineers," Waterways Experiment Station IRRP-98-3(1998).
3. USEPA., "Drinking water standards and health advisories," EPA 822-B-00-001(2000).
4. 박석효, 배범한, 김민경, 장윤영, "국내 소규모군사격장 복합오염물질(화약물질 및 중금속)의 분포 및 거동," 한국물환경학회지, **24**(5), 523~532(2008).
5. 국방부, "사격장 토양오염조사 및 오염확산 방지대책 연구," (2002).
6. 송호철, 송두섭, 조동완, 박성원, 최상훈, 전병훈, 이장호, 박준홍, "구연산/칼슘/인산염 용액을 이용한 토양 중금속 안정화: 토양 미생물이 미치는 영향," 대한환경공학회지, **31**(4), 241~248(2009).
7. Conner, J. R., Chemical Fixation and Solidification of Hazard Wastes, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
8. USEPA, "Treatment technologies for site cleanup: annual status report (twelfth edition)," EPA-542-R-07-012(2007).
9. 환경부(MOE), 토양오염공정시험기준(2008.7.30 개정)
10. Gilchrist, J. D., Extraction metallurgy (3rd ed.), Oxford: Pergamon Press., p.145(1989).
11. Islam, M. and Patel, R. K., "Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using quicklime," *J. Hazard. Mater.*, **143**, 303~310(2007).
12. Yoon, G. L., Kim, B. T., Kim, B. O. and Han, S. H., "Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell," *Waste Manage.*, **23**(9), 825~834(2003).

13. Rose, J., Moulin, I., Hazemann, J.-L., Masion, A., Bertsch, P. M., Bottero, J.-Y., Mosnier, F. and Haehnel, C., "X-ray absorption spectroscopy study of immobilization processes for heavy metals in calcium silicate hydrates: 1. case of lead," *Langmuir*, **16**, 9900~9906(2000).
14. Palomo, A. and Palacios, M., "Alkali-activated cementitious materials: alternative matrices for the immobilization of hazardous wastes: Part II. Stabilization of chromium and lead," *Cem. Concr. Res*., **33**, 289~295(203).
15. Moon, D. H. and Dermatas, D., "An evaluation of lead leachability from stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions," *Eng. Geol.*, **85**(1-2), 67~74 (2006).
16. Moulin, I., Stone, W. E., Sanz, J., Bottero, J.-Y., Mosnier, F. and Haehnel, C., "Lead and zinc retention during hydration of tri-calcium silicate: a study by sorption isotherms and 29Si nuclear magnetic resonance spectroscopy," *Langmuir*, **15**, 2829~2835 (1999).