

## 통계학적 모델을 이용한 중금속 토양 세척의 효율 분석에 관한 연구

오상영<sup>1</sup> · 유종찬<sup>2</sup> · 백기태<sup>3</sup> · 김한승<sup>4</sup> · 박재우<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>한양대학교 건설환경공학과

<sup>2</sup>한국지질자원연구원

<sup>3</sup>전북대학교 환경공학과

<sup>4</sup>건국대학교 환경공학과

## Research with Statistical Model to Analyze Efficiency of Heavy Metal Soil Washing

Sangyoung Oh<sup>1</sup> · Jongchan Yoo<sup>2</sup> · Kitae Baek<sup>3</sup> · Hanseung Kim<sup>4</sup> · Jaewoo Park<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University

<sup>2</sup>Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM)

<sup>3</sup>Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University

<sup>4</sup>Department of Environmental Engineering, Konkuk University

### ABSTRACT

In soil washing, there are many variables including types of reagent and contaminant, washing time, soil-liquid ratio, washing cycles, washing agent concentrations, and etc. To identify the most influencing factors on soil washing process, regression analysis was performed for eight single variables and five combined variables. A quantitative model that employs W/H (molar ratio of washing agent to heavy metal) as a major variable was established based on the regression. The validity of the model was demonstrated by conducting lab experiments with Cu, Pb, Zn, Ni and As-contaminated soils, and various washing reagents including acetic acid, citric acid, malic acid, oxalic acid, ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) and nitriloacetic acid (NTA). The washing efficiencies were compared with the EDTA washing data reported in the literature. The correlation between W/H and removal efficiency was analyzed after dividing data into two groups according to the heavy metal mobility.

**Key words :** Soil washing, Heavy metal, Regression analysis, Statistical model

### 1. 서 론

국내에서는 중금속 토양의 정화를 위하여 토양세척법을 주로 적용하고 있다. 국내에 적용된 토양 정화 공법 중 토양세척법이 차지하는 비중은 6.5%에 불과하지만, 중금속 오염토양의 정화에서의 토양세척법 적용률은 76.7%에 달한다(Korea N.I.E.R., 2015). 2009년 토양오염공정시험법의 개정에 따라 토양 내 중금속 농도 측정 방법이 1N 염산을 이용한 추출법에서 왕수를 이용한 추출법으로 변경됨에 따라, 토양환경보전법에서 토양 내 중금속 농도 측정 기준이 전함량으로 바뀌었다(Kim et al., 2012; Yang et al., 2010). 따라서 토양 입자 표면 뿐만 아니라 토양

입자 내부의 중금속까지 세척하기 위하여 강산이 주로 사용되고 있다. 하지만 염산, 질산, 황산 등의 강산의 경우 토양의 환경부하를 증가시킬 수 있기 때문에 국제적으로 구연산 등의 유기산이나 ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA)와 같은 킬레이트제를 대안으로 제안하고 있다(Begum et al., 2012; Nascimento et al., 2006; Norvell, 1984; Peters, 1999; Tandy et al., 2004; Wuana et al., 2010).

토양 세척 공법은 다양한 변수가 유기적으로 작용하기 때문에, 사용빈도가 높음에도 불구하고 효율을 예측하기가 매우 어렵다. 다양한 토양 세척의 인자들의 영향을 분석한 문헌에서는 다른 인자들에 비하여 중요한 영향 인자

\*Corresponding author : jaewoopark@hanyang.ac.kr

Received : 2017. 11. 8 Reviewed : 2017. 12. 6 Accepted : 2018. 1. 11

Discussion until : 2018. 4. 30

들을 세척제와 중금속의 몰비율, 세척 시간, 세척 횟수로 제한한 바 있다(Ferraro et al., 2016). 대부분의 문헌에서는 몰비율의 값이 1보다 클 때 중금속 제거 효율이 적절하다고 판단하였으며, 평형상태 도달 이전까지는 몰비율의 값이 증가할수록 효율이 증가하는 추세를 보인다고 보고하였다(Elliott and Brown, 1989; Kim et al., 2003; Steele and Pichtel, 1998; Pichtel and Pichtel, 1997; Pichtel et al., 2001). 세척제와 중금속의 몰비율이 세척 효율에 끼치는 영향이 큼에도 불구하고 다수의 문헌에서는 몰비율을 주요 영향 인자로 판단하지 않았으며, 소수의 문헌에서만 몰비율을 직접적으로 사용하여 세척 효율을 분석하였다(Reed et al., 1996; Di Palma and Medici, 2002; Papassiopi et al., 1999; Cline and Reed, 1995). 토양 세척의 다른 주요 영향 인자인 세척 시간과 세척 횟수는 몰비율에 비하여 비교적 많은 문헌에서 다루어졌다. 특히 세척 시간의 경우 토양 세척에 있어서 필수적으로 고려해야 할 영향인자로서 다루어진 바 있다. 보편적으로 세척 시간이 증가함에 따라 초기 10 - 60분 동안은 중금속의 제거 효율이 급속하게 증가하며, 그 이후에는 평형상태에 도달하여 효율의 증가량이 줄어드는 것으로 알려져 있다(Suanon et al., 2016; Wang et al., 2015; Wei et al., 2016; Yan et al., 2010). 세척 횟수의 경우 중요한 영향 인자임에도 불구하고, 효율에 미치는 영향력을 분석한 연구가 매우 드물다. 이는 토양 세척의 효율이 다른 공법에 비하여 매우 높기 때문에 오염물질 함유량이 높지 않을 경우 대부분 1번의 토양 세척을 통해 중금속 규제 기준을 통과할 수 있기 때문이다. 기존 문헌에서는 세척 횟수에 따른 토양 내 중금속 존재상의 변화를 관찰하기 위해 토양 세척 횟수에 대한 실험 및 연구를 진행하였으나, 중금속의 제거 효율에 관한 분석 연구는 크게 다뤄지지 않았다(Chen et al., 2015).

몇몇 연구에서는 토양 세척의 효율과 영향 인자 사이의 상관관계를 분석하거나, 다양한 세척제들의 제거효율을 비교 분석하기 위한 모델을 제시하였다. 한 연구에서는 고액비, 세척 횟수, 세척 시간, 세척제 농도, pH, 온도, 초음파 사용 유무, 총 7가지 변수에 대하여 세척 실험을 수행하고 각 변수에 대하여 세척 효율을 분석하였다(Zou et al., 2009). 그 결과로 pH를 제외한 각 인자의 증가에 따라 세척 효율이 증가하는 연구 결과를 얻을 수 있었으나, 각 인자에 대한 실험에서 다른 인자들은 통제 변수로 취급되어 여러 변수의 다양한 조합에 대한 분석을 실시할 수 없었다. 실제 토양 세척 공법에는 각 지역마다 토성, 중금속 농도, 중금속 존재상 등의 인자들이 다양한 값을

보이기 때문에 위와 같은 분석은 경제적, 시간적 소모가 매우 클 수 있다. 또한 다른 연구에서는 pH와 중금속의 존재상, 세척제의 종류를 영향 인자로 취급하여 토양 세척 실험을 진행하였다(Polettini et al., 2007). pH와 중금속의 존재상에 따라 4가지 세척제의 효율을 비교하였으며, 그 결과 킬레이트제가 유기산보다 전반적인 효율이 높다는 것을 분석하였다. 하지만 다른 문헌과 마찬가지로 한정된 변수를 통해 효율을 분석하는 것은 현장의 다양한 인자들을 충분히 고려할 수 없으며, 세척제의 비교에 사용된 변수 또한 부족하다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 다양한 변수들을 통제하지 않고, 거시적으로 효율을 한 번에 분석, 예측할 수 있는 모델을 제시하고자 하였다. 토양 세척의 효율에 영향을 끼치는 다양한 변수들 중에서, 그 영향력이 큰 인자들을 파악하기 위해 실험실 규모의 토양 세척 문헌자료를 수집하고 회귀 분석을 실시하였으며 이를 토대로 W/H(molar ratio of Washing agent to Heavy metal) 변수를 구성하였다. 구성된 W/H 변수를 실제 토양 세척 실험과 문헌데이터에 적용하여, 세척제의 효율을 거시적으로 분석 및 예측할 수 있는 모델을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험 및 분석

### 2.1. 실험

다양한 세척제의 중금속 별 세척 효율을 비교하기 위해서 실험실 규모의 토양 세척 실험을 진행하였다. 세척제로는 아세트산(acetic acid), 구연산(citric acid), 말산(malic acid), 옥살산(oxalic acid) 총 4가지의 유기산 세척제와 ethylenediamine tetraacetic acid(EDTA), nitriloacetic acid(NTA) 총 2가지의 킬레이트 세척제가 사용되었으며, 토양은 Cu, Pb, Zn, Ni, As 총 5가지 오염물질로 단일 또는 복합으로 오염된 토양이 사용되었다. 실험에 사용된 토양의 경우 국내 오염철도부지에서 채취한 토양이 사용되었으며, 넓은 부지의 특성상 시료 채취 지점에 따라 오염의 양상이 다양하게 나타났다. 몇몇 지점의 토양은 단일 중금속으로 오염 되어있었으며, 다른 지점에서의 토양들은 다양한 중금속과 함께 총석유계탄화수소(total petroleum hydrocarbons, TPHs)로 복합오염 되어있었다.

중금속 오염토양 세척 실험은 고액비, 세척제 및 중금속 농도, 세척 시간, 세척 횟수, 총 5가지의 영향 인자를 다양하게 적용하여 실시되었다. 토양 세척 실험은 고액비 1:5 - 1:1, 세척제 농도 5 - 400 mM, 세척 시간 0.5 - 24 시간, 세척 횟수 1 - 13회의 조건하에서 진행되었다. 토양

내 중금속의 경우 Cu 154.0–292.0 mg/kg, Pb 269.2–3045 mg/kg, Zn 733.7–2691 mg/kg, Ni 182.5 mg/kg, As 220.0 mg/kg로 다양한 농도에서 토양 세척 실험을 수행하였다.

**2.2. 분석**

2.2.1. 회귀분석을 이용한 영향 인자 분석

토양 세척에 있어서 주요 영향 인자를 규명하기 위해서, 단일 및 다중 회귀 분석이 실시 되었다. 토양 세척 실험을 실시한 기존 문헌들에서 수집된 자료를 이용해 세척 효율과 변수들의 상관관계를 분석하였다. 토양세척에서 가장 널리 사용되는 유기산 세척제인 구연산과 킬레이트 세척제인 EDTA를 대표 세척제로 선정하여 문헌자료를 수집하였으며, 구연산 세척의 경우 9가지 문헌에서, EDTA 세척의 경우 15가지 문헌에서 세척 실험 자료를 수집하였다. 중금속 오염물질로는 우리나라의 중금속 토양오염의 많은 비중을 차지하는 Cu와 Pb, Zn이 선택되었다(Korea MoE, 2016). 문헌 조사에서는 Google Scholar를 사용하였으며, 키워드로는 “soil washing”과 다음의 단어 조합을 사용하였다: “citric acid”, “EDTA”, “sequential extraction”, “BCR extraction”, “Tessier extraction”, “variable”, “influence factor”, “Cu”, “Pb”, “Zn”, “metal mobility”.

수집된 구연산 토양 세척 문헌은 Table 1과 같으며, 각 문헌의 영향 인자 자료는 Cu, Pb, Zn 각각의 중금속의 제거 효율과 상관관계를 분석하기 위해 회귀분석이 실시 되었다(Chen et al., 2015; Chen et al., 2016; Di Palma and Mecozzi, 2007; Gao et al., 2003; Neale et al., 1997; Perez-Esteban et al., 2013; Suanon et al., 2016; Wang et al., 2015; Wuana et al., 2010). 구연산 토양 세척 문헌자료 내 변수들의 범위는 고액비 0.005–0.5, 세척제 농도 0.0001–0.1 M, 오염물질 농도 79.38–30350 mg/kg, 세척 시간 2–144시간, 세척 횟수 1–5회로 넓은 범위의 변수 값을 분석하였다. EDTA의 경우에는 15가지의 문헌에서 자료가 수집되었으며, 구연산의 경우와 마찬가지로 Cu, Pb, Zn 각각의 중금속 제거효율과의 단일 및 다중 회귀분석이 실시 되었다(Table 1) (Barona et al., 2001; Begum et al., 2012; Chen et al., 2015; Chen et al., 2016; Di Palma and Mecozzi, 2007; Kim et al., 2016; Lim et al., 2004; Steele and Pichel, 1998; Neale et al., 1997; Papassiopi et al., 1999; Qiao et al., 2017; Qiu et al., 2010; Sun et al., 2001; Wang et al., 2015; Wuana et al., 2010). 문헌 자료 내 데이터 변수들의 범위는 고액비 0.04–0.5, 세척

**Table 1.** Cited literatures to apply the regression analysis

Washing agent	Reference	Data points
Citric acid / EDTA	Wuana et al., 2010	Cu – 2
		Pb – 2
		Zn – 2
EDTA	Begum et al., 2012	Cu – 1
		Pb – 1
		Zn – 1
EDTA	Steele and Pichtel, 1998	Pb – 18
		Pb – 10
EDTA	Papassiopi et al., 1999	Zn – 10
		Pb – 2
Citric acid / EDTA	Wang et al., 2015	Zn – 2
		Cu – 1
Citric acid	Suanon et al., 2016	Zn – 1
		Pb – 10
Citric acid / EDTA	Yan et al., 2010	Zn – 10
		Cu – 4
Citric acid	Prez-Esteban et al., 2013	Zn – 4
		Cu – 21
Citric acid / EDTA	Neale et al., 1997	Pb – 36
		Cu – 7
Citric acid / EDTA	Di Palma and Mecozzi, 2007	Pb – 6
		Zn – 7
Citric acid / EDTA	Chen et al., 2016	Pb – 4
		Cu – 4
EDTA	Sun et al., 2001	Pb – 4
		Zn – 4
EDTA	Qiu et al., 2010	Cu – 1
		Pb – 1
EDTA	Barona et al., 2001	Zn – 1
		Pb – 1
EDTA	Lim et al., 2004	Pb – 1
		Pb – 5
EDTA	Qiao et al., 2017	Cu – 2
		Pb – 2
EDTA	Kim et al., 2016	Zn – 2

제 농도 0.001–0.25 M, 오염물질 농도 35.5–65200 mg/kg, 세척 시간 0.5–144시간, 세척 횟수 1–5회로 다양한 변수 조합을 통해 EDTA 세척제에 대한 주요 영향 인자를 분석하고자 하였다.

중금속 제거 효율은 세척 시간, 세척 횟수, 고액비, 토양내 중금속 농도, 세척제 농도, 점토질 함유량, 중금속 생체 흡수 가능도(metal bioavailability, MB), 중금속 잠재 이동도(metal potential mobility, MP) 총 8가지 영향 인자에 대하여 회귀분석이 실시 되었다. 특히 점토질 함유량, MB, MP 3가지 영향 인자는 토성과 관련된 영향 인자로서 가변적으로 수치를 변형하기 힘든 특성이 있다.

MB와 MP는 몇몇 연구들에서 토양내 중금속의 존재상 비율을 수치적으로 재구성하여 만들어진 변수이다(Ma and Rao, 1997; Wei et al., 2016). MB 인자는 토양내 중금속의 모든 존재상 중 가장 탈착이 쉬운 존재상의 비율을 나타낸 것이며, 다음 (1)번 수식과 같이 표현된다:

$$MB = \left( F_1 / \sum_{i=1}^n F_i \right) \times 100\% \quad (1)$$

위의 식에서  $n$ 는 연속 추출의 단계 번호이고, 순서는 1번부터 마지막 번호로 갈수록 강한 산을 사용하게 되며 (BCR 연속 추출법,  $n=4$ ; Tessier 연속 추출법,  $n=5$ ),  $F_i$ 는  $i$ 번째 단계에서 추출된 중금속의 백분율을 의미한다. 어떤 중금속의 잠재적 이동성을 판별하기 위해서 meal potential mobility(MP)가 사용되며 (2)번 수식과 같이 표현된다:

$$MP = \left( \sum_{i=1}^{n-1} F_i / \sum_{i=1}^n F_i \right) \times 100\% \quad (2)$$

위의 수식들에서 규명된 두가지 인자는 토양내 중금속의 존재상을 하나의 수치값으로 보여주는 지표로서 사용되었다.

### 2.2.2. 모델

토양 세척의 효율을 분석하기 위한 첫 번째 단계에서는 다양한 변수를 종합적으로 고려하기 위한 새로운 인자를 설정하고, 실험실 규모의 실험 자료를 적용하여 새로운 인자의 적용가능성에 대하여 판단하고자 하였다. 앞서 2.2.1에서의 회귀분석 결과를 바탕으로 규명된 주요 영향 인자를 이용해 W/H라고 명명된 새로운 인자의 수식을 구성하였다. 여러 선행연구에서 세척제 - 중금속 몰비율이 사용되었으나 세척 시간, 세척 횟수 등의 다른 변수들을 한번에 반영되지 못하여, 각각의 인자에 대한 실험을 따로 진행해야하는 문제가 있었다(Abumaizar and Smith, 1999; Udovic and Lestan, 2009). 따라서 세척제 - 중금속 몰비율과 세척 시간, 세척 횟수 변수를 조합하여 새로운 변수를 만들어낸 뒤, 이를 토양 세척에서의 대표 영향 인자로서 사용하여 중금속 제거효율을 분석하고자 하였다. W/H 변수의 수학적 도출 과정은 수식 (3) - (8)과 같다.

$$Molar\ ratio = \frac{n_w}{n_h} \quad (3)$$

$$W/H = \frac{n_w}{n_h} \times N \times \log(1+t) \quad (4)$$

$$n_w = V_w \times C_w \quad (5)$$

$$n_h = M_s \times \frac{C_h}{MW_h} \quad (6)$$

$$R = \frac{M_s}{V_w} \quad (7)$$

$$W/H = \frac{\frac{1}{R} \times C_w}{\frac{C_h}{MW_h}} \times N \times \log(1+t) \quad (8)$$

W/H 변수 값을 계산하기 위해서 실험실 규모 실험 또는 문헌에서 조사한 자료들을 사용하였다.  $n_w$ 와  $n_h$ 는 각각 세척제와 중금속의 몰수를 나타내며;  $C_w$ (M)와  $C_h$ (mg/kg)는 각각 세척제와 중금속의 농도를 나타내며;  $V_w$ (m<sup>3</sup>)는 세척제의 부피를 나타내며;  $M_s$ 는 중금속의 질량을 나타내고(kg);  $R$ 은 고액비(kg/m<sup>3</sup>);  $N$ 은 세척 과정 전체의 세척 횟수를 의미하며;  $t$ 는 세척 시간을 나타낸다.

본 연구에서는 W/H 변수를 활용하여 세척제의 중금속 제거 효율을 비교하고 더 나아가 효율을 예측할 수 있는 W/H 모델을 제시하고 이에 대한 신뢰성을 입증하기 위해, 실제 중금속 세척 실험 자료와 문헌 자료를 W/H 모델에 적용하였다. 첫번째 단계에서는 실험실 규모 실험의 결과가 사용되었다. 6개의 산 세척제에 대한 82개의 실험 결과를 대입하여 W/H 값을 계산하였으며 효율과의 상관관계 분석이 수행되었다. 실험에 사용된 시료의 경우 2.1에서 서술된 바와 같이 용산 철도 부지의 단일, 복합 오염된 시료가 사용되었으며, 세척제 농도, 고액비, 세척 시간 등의 실험 인자들을 다양하게 적용하여 W/H 변수의 적용 가능성 또한 같이 살펴보았다. 실험결과를 W/H 변수에 대입하고, 각각의 중금속 오염물질에 대하여 W/H - 효율 그래프를 작성하였으며 이를 토대로 중금속 별 세척제들의 효율성을 비교하였다. 효율 비교 결과는 기존 토양 세척 실험 문헌들과 비교하여 W/H를 이용한 세척제 효율 분석의 타당성이 검토되었다.

실험 자료는 방대한 문헌 자료에 비하여 변수 값들의 범위가 비교적 한정적일 수 밖에 없기 때문에, W/H 모델을 검증하는 데에 한계가 존재한다. 따라서 문헌 자료를 W/H 변수에 적용하여 검증하는 과정이 필요하였다. 토양 세척 문헌 중 자료가 가장 많은 EDTA를 대표 세척제로 선정하였고 중금속 오염물질은 Cu, Pb, Zn로 선정하여

문헌을 검색하였다. 10개의 문헌에서 75개의 세척 자료를 수집하였으며, 이를 통해 세척 효율과 W/H 사이의 상관관계를 분석하고자 하였다. W/H 모델의 신뢰성을 더 높이기 위하여 MP의 범위에 따라 자료 집단을 두 그룹으로 나누었으며, 각각의 그룹에 대하여 상관관계 분석이 실시되었다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 회귀분석을 이용한 주요 영향 인자 평가**

토양 세척의 다양한 인자들 중 주요 영향 인자를 판단하기 위해 세척 시간, 세척 횟수, 중금속 및 세척제의 농도, 점토질 함유량, 고액비, MB값과 MP값에 대한 단일 및 다중 회귀 분석이 수행되었다. 회귀분석시에는 구연산과 EDTA가 사용되었으며, 8종의 단일 변수와 5가지의 변수 조합에 대해서 단일 및 다중 회귀 분석을 실시하였다. 일부 문헌에서 언급된 바와 같이 토질의 구성중 점토질의 함량이 구성성분에 비해 중금속의 세척 효율에 더 많은 영향을 끼치기 때문에, 토성 중 점토질의 함량만을 영향 인자 분석에 포함하였다(Sungur et al., 2014; Sungur et al., 2015). 회귀 분석 시에는 분석대상 변수 이외의 다른 변수 값을 고려하지 않았다.

회귀분석결과 Table 2에 나와있는 바와 같이, 회귀분석을 이용하여  $p$ 값과  $r$ 값을 도출하였고, 두개의 수치를 이용해 변수들의 효율과의 상관관계를 판단하였다. 그 결과, 단일 변수에 대한 회귀분석의 경우 다른 변수 값들이 다양하게 존재하여 효율과의 상관관계가 두드러지게 나타나

지 않았다. 위의 결과는 서론에서도 언급한 바와 같이 토양 세척의 효율에는 다양한 인자들이 유기적으로 영향을 끼친다는 것을 입증한다.

위의 분석 결과와 같이, 다른 실험 조건들이 일정하지 않은 상황에서 단일 변수에 대하여 세척 효율과의 상관관계를 분석하는 것은 유의미한 결과를 도출해내기에는 어려움이 있다. 따라서 세척 실험의 인자 중 몇 가지를 선택 및 조합하여 다중회귀분석을 실시하였으며, 다양한 실험 인자 중에서 주요 영향 인자를 선택해 낼 수 있었다. 첫 번째 조합은 기존 세척제 - 중금속 몰비율 변수 산정에 포함되는 고액비, 세척제 농도, 중금속 농도 세가지 변수로 구성되었다(Table 2). 단일 회귀 분석에 비하여 구연산, EDTA 두 세척제 모두에서 전반적으로 효율과의 상관관계가 높은 것으로 나타났다. Cu - citric acid와 Cu - EDTA의 경우 각각  $r$ 값이 0.061, 0.021로 상관관계가 비교적 낮은 것으로 나타났으며, 이는 위의 세가지 인자 이외의 실험 인자가 Cu의 세척 효율에 크게 영향을 미칠 수 있음을 보여준다. 두 번째 조합에서는 첫 번째 조합에 사용된 변수에 세척 시간 변수를 추가하였다. 그 결과 대부분 케이스에서 상관계수  $r$ 값이 증가하였으며, 신뢰 수준 또한 높아졌다. 특히 구연산으로 세척하였을 경우, 모든 중금속에 대해  $r$ 값이 0.5 이상으로 높은 상관관계를 보여주었다. 이는 EDTA의 세척은 비교적 짧은 시간 내에 평형상태에 도달하는 반면, 구연산의 경우 EDTA보다 요구 세척 시간이 길기 때문에 시간과의 상관관계가 더 높은 것으로 보여진다.

세 번째 조합은 세척 시간, 세척 횟수, 고액비, 세척제

**Table 2.**  $r$  - values between washing efficiency and influence factors

	Cu - Citric acid	Pb - Citric acid	Zn - Citric acid	Cu - EDTA	Pb - EDTA	Zn - EDTA
Reagent con. ( $C_w$ )	0.026	0.015	0.149	0.099	0.058*	0.000
Metal con. ( $C_h$ )	0.145*	0.151*	0.086	0.073	0.034	0.079
S/L ratio (R)	0.002	0.327***	0.124	0.064	0.036	0.166*
Washing time (t)	0.143*	0.042	0.174	0.126	0.053*	0.176*
Washing cycle (N)	0.021	0.110	0.066	0.013	0.022	0.064
Clay content	0.000	0.013	0.002	0.026	0.031	0.088
MB	0.371	- <sup>a</sup>	0.082	0.062	0.005	0.100
MP	0.097	0.358	0.632***	0.587**	0.075	0.427**
$C_w, C_h, R$	0.061	0.551***	0.783***	0.021	0.104*	0.173*
$C_w, C_h, R, t$	0.515***	0.579***	0.760***	0.129	0.196***	0.211*
$C_w, C_h, R, t, N$	0.496***	0.570***	0.771**	0.088	0.239***	0.181
$C_w, C_h, R, t, N, MB$	0.738	- <sup>a</sup>	0.828	0.316	0.460***	0.835*
$C_w, C_h, R, t, N, MP$	0.838	0.330	0.779**	0.381	0.335**	0.857***

Levels of significance at \*  $p < 0.05$ , \*\*  $p < 0.01$ , \*\*\* $p < 0.001$

<sup>a</sup> Due to a small number of data, the regression analysis cannot be conducted.

와 중금속의 농도, 총 5가지의 변수로 구성되었다. 두 번째 조합의 경우와 비교하여, 상관계수  $r$  값과  $p$  값 모두에서 큰 변화가 일어나지 않았으며, EDTA를 사용하여 Cu와 Zn를 세척한 경우에는 오히려 신뢰 수준과 상관계수의 값이 떨어지는 현상이 나타났다: Cu - citric acid( $r=0.496$ ,  $p<0.001$ ), Pb - citric acid( $r=0.570$ ,  $p<0.001$ ), Zn - citric acid( $r=0.771$ ,  $p<0.01$ ), Cu - EDTA( $r=0.088$ ,  $p>0.05$ ), Pb - EDTA( $r=0.239$ ,  $p<0.001$ ) and Zn - EDTA( $r=0.181$ ,  $p>0.05$ ). 세척 횟수에 따른 평형상태 도달이 구연산보다 EDTA에서 더 빠르게 발생하기 때문에, EDTA에서는 넓은 범위의 세척 횟수 자료가 오히려 상관관계 분석의 정확성을 떨어뜨릴 수 있다. 하지만 토양 세척의 반복 횟수는 효율에 유효한 영향을 끼치는 영향인자임은 많은 문헌에서 다루었기 때문에 W/H 변수를 구성할 때에 포함하도록 하였다. 네 번째, 다섯 번째 조합은

세 번째 조합에 MB와 MP값을 각각 추가하였다. 다중회귀분석 결과, 전반적으로 MB를 포함한 네 번째 조합에서보다 MP를 포함한 다섯 번째 조합에서 높은 신뢰 수준과 상관계수값을 나타냈다. MB의 경우 중금속 전체의 존재상 중 가장 제거되기 쉬운 exchangeable fraction의 비율만 고려하기 때문에, 제거가능성이 높은 다른 fraction을 고려할 수 없다. 따라서 residual fraction 이외의 모든 존재상의 비율을 나타내는 MP보다 효율과의 상관관계가 낮게 나타나는 것으로 판단된다.

위의 분석 결과를 토대로, W/H 변수는 가장 높은 신뢰 수준 값을 보여준 세 번째 조합에 사용된 인자들로 구성되었다. 네 번째, 다섯 번째 조합은 높은 상관계수값을 보여주지만, 신뢰 수준이 낮아 W/H 수식에는 MB나 MP를 넣지 않는 것이 타당하다고 판단하였다. 하지만 MP의 경우 중금속의 존재상을 판단할 수 있는 중요한 지표인 것

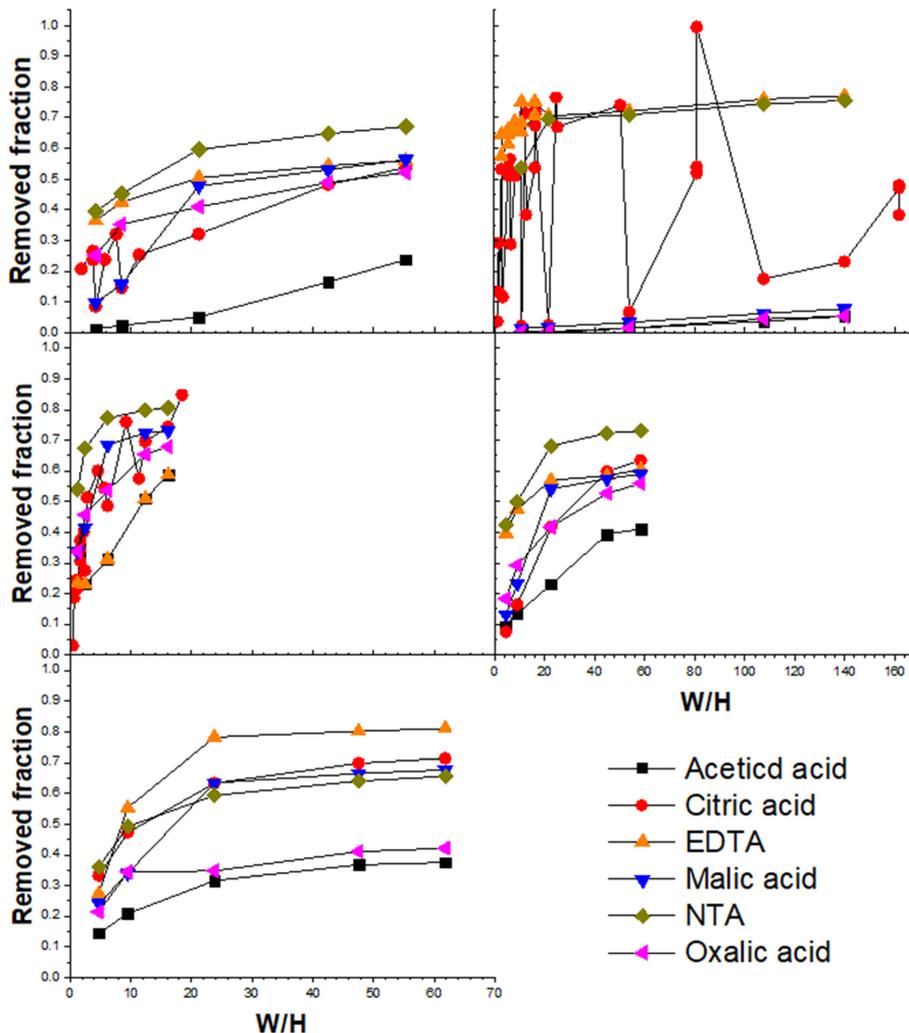


Fig. 1. W/H modeling analysis of experimental data (a) with Cu; (b) with Pb; (c) with Zn; (d) with Ni and (e) with As.

으로 분석되었으며, 따라서 문헌 자료를 사용한 W/H 변수의 검증에 MP값을 활용하였다.

**3.2. 실험실 규모 실험 자료의 W/H 모델 적용**

토양 세척의 주요 영향 인자를 한번에 고려하기 위해서는 합성된 변수가 요구되며, 이에 따라 5가지 인자들을 포함하는 수식을 구성하여 W/H 변수를 만들었다. W/H 변수를 이용한 W/H 모델은 세척제의 효율을 비교, 분석한 뒤, 이를 토대로 다른 조건에서의 효율을 예측할 수 있게 해준다. 그 첫 번째 단계인 비교 단계를 검증하기 위하여 실제 실험실 규모 토양 세척 실험을 진행하였다. 5가지 중금속 오염물질을 제거하기 위한 6가지 세척제 선정하고 토양 세척 실험을 진행하였다. 실험 조건들은 W/H 값을 산출하는데 사용되었으며, W/H 값은 효율과의 상관관계를 판단하기 위해 Fig. 1과 같이 그래프에 도시하였다.

Fig. 1(a)는 Cu로 오염된 토양의 W/H 값에 따른 제거 효율을 보여준다. 전반적으로 모든 세척제에서 W/H 값이 증가함에 따라 제거 효율이 증가하는 경향성이 나타났다. Cu 제거에는 NTA가 가장 효율이 높은 것으로 나타났으며, EDTA > 옥살산 ≅ 말산 > 구연산 > 아세트산 순의 세척 효율을 보여주었다. 특히 구연산 세척 자료의 경우 4가지 다른 토양을 이용한 실험 자료를 이용하였으나, W/H 값과 세척 효율 간의 상관관계가 비교적 명확하게 나타났다. 이를 통해 Cu 토양 세척에 있어 토성의 영향이 다른 영향 인자들에 비하여 약하다는 것을 알 수 있다. Fig. 1(b)는 Pb로 오염된 토양 세척 실험 자료를 사용한 W/H - 효율 그래프이다. 모든 W/H 범위에서 EDTA와 NTA가 Pb 제거에 효율적인 것으로 나타났으며, 구연산 > 말산 > 옥살산 > 아세트산 순으로 효율이 높은 것을 알 수 있다. Pb 또한 구연산 세척 실험에서 다양한 토양과 인자의 범위로 실험을 하였다. 그 결과 W/H와 효율 사이의 일정 상관관계가 존재하긴 하나, W/H 값이 증가할수록

효율 값의 변화폭이 심해지고 경향성이 낮아지는 현상이 나타났다. 이는 Pb의 경우 W/H 변수에 사용된 영향 인자 외에 다른 인자들에 민감하게 반응한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 1(c, d, e)에서는 각각 Zn, As, Ni에 대한 토양 세척 실험결과를 W/H - 효율 그래프로 나타내었다. Zn, As, Ni 모두에서 EDTA 또는 NTA의 효율이 가장 높게 나타났으며 아세트산의 효율이 가장 낮은 것으로 관찰되었다. 세가지 중금속 모두에서 세척제의 종류와 상관없이 W/H값이 증가함에 따라 세척 효율이 증가하는 경향성이 나타났다. 이는 Zn, As, Ni의 경우 Cu, Pb에 비하여 다른 영향 인자에 크게 영향을 받지 않는 것으로 판단할 수 있다.

위의 그래프 분석 결과 세척제 별 효율의 순서를 Table 3에 요약하였으며, 효율이 비슷해 효율의 순서를 판단하기 어려운 세척제는 따로 표시하였다. 전반적으로 NTA, EDTA와 같은 합성 킬레이트 세척제가 구연산, 말산, 옥살산, 아세트산과 같은 유기산 세척제에 비하여 효율이 높은 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 다른 토양 세척 실험 문헌에서 언급한 바와 같이 킬레이트 세척제가 유기산 세척제 보다 높은 효율을 보이는 것을 반증하는 결과로 볼 수 있다(Quartacci et al., 2005; Ruley et al., 2006).

**3.3. 문헌 자료의 W/H 모델 적용**

W/H 변수의 적용가능성을 판단하고 W/H 모델의 신뢰성을 증명하기 위해, W/H - 세척 효율 그래프 분석을 실험 자료와 같은 방법으로 문헌자료에 적용하였다. 문헌에서 토양 세척에 가장 많이 사용되는 EDTA를 대표 세척제로 선정하고, 오염물질로는 국내에서 가장 많이 발견되는 중금속인 Cu, Pb, Zn를 선정하였다. 문헌 조사 시 Ni과 As의 경우 국내외의 토양 세척 연구 문헌이 희박하여 유의미한 데이터 집단을 만들 수 없었기 때문에 문헌 자료 분석에서는 Ni과 As이 제외되었다. Table 1과 같이

**Table 3.** Efficiency order of washing reagents

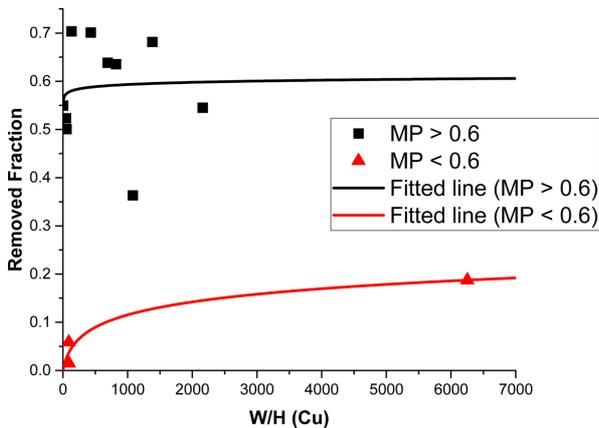
Order	Target heavy metal				
	Cu	Pb	Zn	Ni	As
1	NTA	EDTA	NTA	NTA	EDTA
2	EDTA	NTA	Malic acid	EDTA	Malic acid
3	Malic acid	Citric acid	EDTA	Malic acid	/Citric acid*
4	Oxalic acid	Malic acid	/Citric acid*	/Citric acid*	NTA
5	Citric acid	Oxalic acid	Oxalic acid	Oxalic acid	Oxalic acid
6	Acetic acid	Acetic acid	Acetic acid	Acetic acid	Acetic acid

\* Washing reagents having no order.

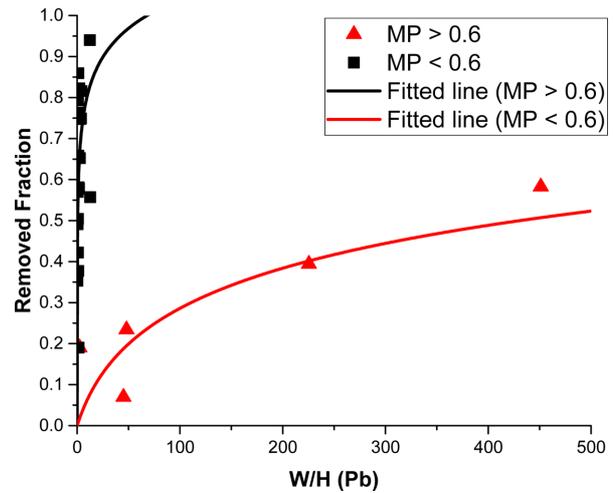
**Table 4.** Results of data fitting

Metals	MP	Significance Level	Fitting equation (y=a · log(b · x+1))*	R <sup>2</sup>	n
Cu	MP > 0.6	p < 0.001	a = 0.015; b = 2.886 · 10 <sup>36</sup>	0.015	10
	MP < 0.6	p = 0.142	a = 0.093; b = 0.016	0.939	3
Pb	MP > 0.6	p < 0.001	a = 0.233; b = 283.8	0.280	22
	MP < 0.6	p < 0.001	a = 0.374; b = 0.048	0.869	7
Zn	MP > 0.6	p < 0.01	a = 0.118; b = 6614	0.354	6
	MP < 0.6	P < 0.001	a = 0.225; b = 0.565	0.963	11

\* x and y mean W/H value and removed fraction, respectively.



**Fig. 2.** W/H modeling analysis of literature data (EDTA) (a) with Cu.



**Fig. 3.** W/H modeling analysis of literature data (EDTA) with Pb.

문헌에서 실험에 사용된 토양은 중금속으로 단일 또는 복합 오염되어 있었으며, 실험은 모두 실험실 규모로 진행되었다. 모든 중금속에 대하여 토양 내 중금속 존재상의 영향을 고려하여, MP값 0.6을 기준으로 두 그룹으로 나누어 그래프 분석을 실시하였다. 그래프상 W/H 변수와 효율의 상관관계를 명확히 판단하기 위하여, 모델 식을 적용하여 그래프의 방정식과 상관관계값을 계산하였다.

Cu의 문헌 자료 분석 결과, MP값 0.6 이상 그룹에서는 W/H와 효율 사이의 상관관계가 비교적 낮게 나타났다(Table 4, Fig. 2). Cu의 경우 같은 W/H값을 가진 자료에서도, 고액비의 효율에 미치는 영향이 세척제의 농도나 세척 횟수보다 높기 때문에 위와 같은 결과가 나온 것으로 판단된다. 즉 W/H 변수 식에서는 세척 시간을 제외한 변수들은 모두 기중치 없이 영향력이 동일하다는 전제하에 수정된 식이기 때문에 중금속 물질에 따라 상관관계값이 낮아질 수 있다. 하지만 MP 값 0.6 이하 그룹에서는 상관관계가 높게 나타났다(R<sup>2</sup> = 0.939). 이는 중금속의 존재상 중 residual fraction이 많은 비중을 차지하여 다른 실험 영향인들이 효율의 변화를 크게 이끌어내지

못하였기 때문이다. EDTA - Pb 세척 문헌에서도 마찬가지로 MP값 0.6을 기준으로 두 그룹으로 나누어 분석하였다(Fig. 3). MP값이 0.6보다 높은 그룹에서는 모든 W/H값이 13 이하로 나타나며, MP값이 0.6 이하인 그룹에서는 W/H값이 500까지 도달하는 현상이 나타났다. MP값이 높을 경우 적은 세척 시간, 낮은 세척제 농도에서도 세척의 효율이 높게 나타나기 때문에 높은 범위의 W/H값에 대한 실험 자료가 적은 것으로 판단된다. 각 그룹에 대한 상관관계 분석 결과 MP > 0.6 그룹에서는 R<sup>2</sup> = 0.243, MP < 0.6 그룹에서는 R<sup>2</sup> = 0.843으로 각 그룹에서 효율과의 상관관계가 나타났다(Table 4). 특히 MP > 0.6 그룹에서는 W/H값이 10 이상이 되면 Pb의 제거효율이 80% 이상으로 나타나며, W/H값이 50을 초과할 경우 95% 이상의 Pb가 제거될 수 있는 것으로 보여진다. 이는 Pb의 황화물, 철 산화물 등 다양한 화합물 형태에도 EDTA가 강력한 킬레이트제로 작용할 수 있기 때문에 높은 효율을 보인 것으로 판단된다. W/H 모델 검증을 위한 마지막 문헌 자료는 Zn 토양 세척 실험 자료를 선택하였

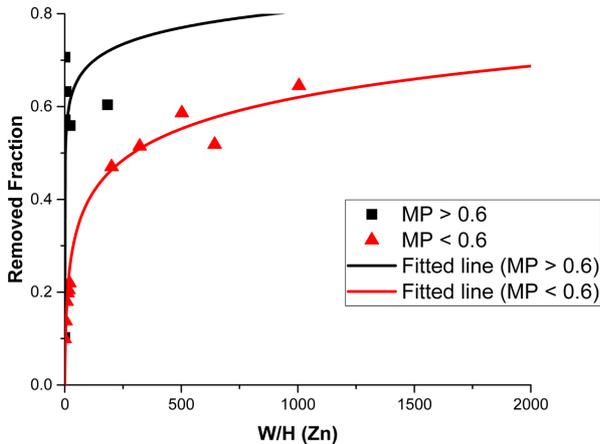


Fig. 4. W/H modeling analysis of literature data (EDTA) with Zn.

다(Fig. 4). Cu와 Pb의 경우와 같이 MP > 0.6 그룹에서는 효율과의 상관관계가  $R^2=0.193$ 으로, MP < 0.6 그룹에서의 상관관계보다 비교적 낮게 나타났다(Table 4). MP < 0.6 그룹에서는  $R^2=0.958$ 로 매우 높은 상관계수를 보여 주었다. Zn는 다른 두 중금속에 비하여, MP값에 따른 효율 차이가 크지 않은 것으로 나타났다. Cu와 Pb의 경우 평균적으로 두 그룹간 50-60%의 세척 효율 차이가 나타났으나, Zn의 경우 두 그룹간 효율 차이가 30-40%인 것으로 나타났다. 이는 Zn의 토양 세척 효율은 다른 중금속에 비하여 토양내 존재상에 의한 영향력이 약하기 때문인 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 중금속으로 단일 또는 복합 오염된 다양한 토양에서의 토양 세척 효율을 분석하기 위해 W/H 변수를 제시하고, W/H 변수를 활용하여 효율의 변화 양상을 관찰할 수 있는 모델을 제시하였다. 실험실 규모의 실험 자료를 W/H 변수에 적용시킨 결과 5가지 중금속 모두에서 합성 킬레이트 세척제인 EDTA와 NTA의 효율이 가장 높은 것으로 나타났고, 아세트산, 구연산, 옥살산, 말산 4가지의 유기산 세척제는 비교적 효율이 낮은 것으로 판단되었다. 이는 다양한 변수에 대해 세척 효율을 분석한 기존의 문헌들에서 관찰된 실험 결과와 같았으며, 이를 통해 W/H 모델의 신뢰성을 검증할 수 있었다. W/H 모델의 두번째 검증에서는 다양한 토양에의 적용 가능성을 알아보기 위해 토양 세척 문헌 자료를 수집하고 이를 토대로 W/H 모델에 적용하였다. Cu, Pb, Zn을 EDTA로 세척한 문헌들을 조사하였으며, W/H값이 증가함에 따라

효율이 증가하는 경향성이 나타났다. 또한 MP값 0.6을 기준으로 두 그룹으로 나눈 결과 fitting equation을 통해 각 그룹의 식을 도출할 수 있었으며, W/H 값에 따른 세척 효율의 예측까지 가능한 것으로 판단되었다.

우리나라에서는 토양환경보전법상 왕수 추출을 이용한 전함량법으로 토양내 중금속을 규제하기 때문에, 중금속 오염 토양을 정화하기 위해서 토양 세척 공법을 주로 사용한다. 하지만 토양 세척 공법에는 변수가 다양하고 이를 통제하기가 어렵기 때문에 다양한 변수를 통합적으로 분석하고 효율을 예측할 수 있는 모델이 필요하다. W/H 모델은 토성에 따라 오차가 발생할 수 있으며, 각 인자들의 효율에 끼치는 영향을 개별적으로 판단하기 어렵다는 단점이 있으나, 인자들을 간편하게 계산하여 효율을 예측하고 판단할 수 있다는 점에 그 효용성이 매우 높다. 따라서 토양 세척 공정을 설계하거나, 정화 공법의 선택 단계에서 매우 유용한 결정 자료로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

#### 사 사

본 연구는 환경부의 토양·지하수 오염방지기술개발사업인 GAIA(Geo-Advanced Innovative Action) Project (201200055001)의 지원을 받아 수행되었습니다.

#### References

- Abumaizar, R.J. and Smith, E.H., 1999, Heavy metal contaminants removal by soil washing, *J. Hazard. Mater.*, **70**(1-2), 71-86.
- Barona, A., Aranguiz, I. and Elias, A., 2001, Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: implications for the effectiveness of further clean-up procedures, *Environ. Pollut.*, **113**(1), 79-85.
- Begum, Z.A., Rahman, I.M.M., Tate, Y., Sawai, H., Maki, T., and Hasegawa, H., 2012, Remediation of toxic metal contaminated soil by washing with biodegradable aminopolycarboxylate chelants, *Chemosphere*, **87**(10), 1161-1170.
- Chen, C., Chen, Y., Xie, T., Wang, M.K., and Wang, G., 2015, Removal, redistribution, and potential risks of soil Cd, Pb, and Zn after washing with various extractants, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **22**(21), 16881-16888.
- Chen, C., Tian, T., Wang, M.K., and Wang, G., 2016, Release of Pb in soils washed with various extractants, *Geoderma*, **275**, 74-81.

- Cline, S.R. and Reed, B.E., 1995, Lead Removal from Soils via Bench-Scale Soil Washing Techniques, *J. Environ. Eng.*, **121** (10), 700-705.
- Di Palma, L. and Mecozzi, R., 2007, Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents, *J. Hazard. Mater.*, **147**(3), 768-775.
- Di Palma, L. and Medici, F., 2002, Recovery of copper from contaminated soil by flushing, *Waste Manag.*, **22**(8), 883-886.
- Elliott, H.A. and Brown, G.A., 1989, Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils, *Water Air Soil Pollut.*, **45**(3), 361-369.
- Ferraro, A., Fabbicino, M., van Hullebusch, E.D., Esposito, G., and Pirozzi, F., 2016, Effect of soil/contamination characteristics and process operational conditions on aminopolycarboxylates enhanced soil washing for heavy metals removal: a review, *Rev. Environ. Sci. Biotech.*, **15**(1), 111-145.
- Gao, Y., He, J., Ling, W., Hu, H., and Liu, F., 2003, Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils, *Environ. Int.*, **29**(5), 613-618.
- Kim, C.S., Lee, Y.W., and Ong, S.K., 2003, Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils, *Chemosphere*, **51**(9), 845-853.
- Kim, E.J., Jeon, E.K., and Baek, K.T., 2016, Role of reducing agent in extraction of arsenic and heavy metals from soils by use of EDTA, *Chemosphere*, **152**(Supplement C), 274-283.
- Kim, K.W., Ko, M.S., Kim, A.Y., Kim, J.W., Kim, J.Y., Lee, B.T., Lee, J.S., and Lee, J.U., 2012, The 2010 Korean soil preservation act: Will stabilization techniques still be feasible?, *Geochem. J.*, **46**(1), e17-e19.
- Korea MoE., 2016, 2015 Soil Monitoring Network and Result of Soil Pollution Investigation.
- Korea NIER., 2015, Studies on Development of Site Investigation Guidance and Validations of Soil Remediation (II).
- Lim, T.T., Tay, J.H., and Wang, J.Y., 2004, Chelating-Agent-Enhanced Heavy Metal Extraction from a Contaminated Acidic Soil, *J. Environ. Eng.*, **130**(1), 59-66.
- Ma, L.Q. and Rao, G.N., 1997, Chemical Fractionation of Cadmium, Copper, Nickel, and Zinc in Contaminated Soils, *J. Environ. Qual.*, **26**(1), 259-264.
- Nascimento, C.W.A., Amarasiriwardena, D., and Xing, B., 2006, Comparison of natural organic acids and synthetic chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil, *Environ. Pollut.*, **140**(1), 114-123.
- Neale, C.N., Bricka, R.Y., and Chao, A.C., 1997, Evaluating acids and chelating agents for removing heavy metals from contaminated soils, *Environ. Prog. Sustain. Energy.*, **16**(4), 274-280.
- Norvell, W.A., 1984, Comparison of Chelating Agents as Extractants for Metals in Diverse Soil Materials, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 1285-1292.
- Papassiopi, N., Tambouris, S. and Kontopoulos, A., 1999, Removal of Heavy Metals from Calcareous Contaminated Soils by EDTA Leaching, *Water Air Soil Pollut.*, **109**(1), 1-15.
- Pérez-Esteban, J., Escolástico, C., Moliner, A., and Masaguer, A., 2013, Chemical speciation and mobilization of copper and zinc in naturally contaminated mine soils with citric and tartaric acids, *Chemosphere*, **90**(2), 276-283.
- Peters, R.W., 1999, Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils, *J. Hazard. Mater.*, **66**(1-2), 151-210.
- Pichtel, J. and Pichtel, T.M., 1997, Comparison of Solvents for Ex Situ Removal of Chromium and Lead from Contaminated Soil, *Environ. Eng. Sci.*, **14**(2), 97-104.
- Pichtel, J., Vine, B., Kuula-Väisänen, P. and Niskanen, P., 2001, Lead Extraction from Soils as Affected by Lead Chemical and Mineral Forms, *Environ. Eng. Sci.*, **18**(2), 91-98.
- Polettini, A., Pomi, R., and Rolle, E., 2007, The effect of operating variables on chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment, *Chemosphere*, **66**(5), 866-877.
- Qiao, J., Sun, H., Luo, X., Zhang, W., Mathews, S., and Yin, X., 2017, EDTA-assisted leaching of Pb and Cd from contaminated soil, *Chemosphere*, **167**(Supplement C), 422-428.
- Qiu, R., Zou, Z., Zhao, Z., Zhang, W., Zhang, T., Dong, H., and Wei, X., 2010, Removal of trace and major metals by soil washing with Na<sub>2</sub>EDTA and oxalate, *J. Soils Sediments*, **10**(1), 45-53.
- Quartacci, M.F., Baker, A.J.M., and Navari-Izzo, F., 2005, Nitriolotriacetate- and citric acid-assisted phytoextraction of cadmium by Indian mustard (*Brassica juncea* (L.) Czernj, Brassicaceae), *Chemosphere*, **59**(9), 1249-1255.
- Reed, B.E., Carriere, P.C., and Moore, R., 1996, Flushing of a Pb(II) Contaminated Soil Using HCl, EDTA, and CaCl<sub>2</sub>, *J. Environ. Eng.*, **122**(1), 48-50.
- Ruley, A.T., Sharma, N.C., Sahi, S.V., Singh, S.R., and Sajwan, K.S., 2006, Effects of lead and chelators on growth, photosynthetic activity and Pb uptake in *Sesbania drummondii* grown in soil, *Environ. Pollut.*, **144**(1), 11-18.
- Steele, M.C. and Pitchel, J., 1998, Ex-Situ Remediation of a Metal-Contaminated Superfund Soil Using Selective Extractants, *J. Environ. Eng.*, **124**(7), 639-645.
- Suanon, F., Sun, Q., Dimon, B., Mama, D., and Yu, C.P., 2016, Heavy metal removal from sludge with organic chelators: Comparative study of N, N-bis (carboxymethyl) glutamic acid and citric acid, *J. Environ. Manag.*, **166**, 341-347.
- Sun, B., Zhao, F.J., Lombi, E., and McGrath, S.P., 2001, Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA, *Envi-*

- ron. Pollut.*, **113**(2), 111-120.
- Sungur, A., Soyulak, M., and Ozcan, H., 2014, Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability, *Chem. Spec. Bioavailab.*, **26**(4), 219-230.
- Sungur, A., Soyulak, M., Yilmaz, E., Yilmaz, S., and Ozcan, H., 2015, Characterization of Heavy Metal Fractions in Agricultural Soils by Sequential Extraction Procedure: The Relationship Between Soil Properties and Heavy Metal Fractions, *Soil Sediment Contam.*, **24**(1), 1-15.
- Tandy, S., Bossart, K., Mueller, R., Ritschel, J., Hauser, L., Schulin, R., and Nowack, B., 2004, Extraction of Heavy Metals from Soils Using Biodegradable Chelating Agents, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(3), 937-944.
- Udovic, M. and Lestan, D., 2009, Pb, Zn and Cd mobility, availability and fractionation in aged soil remediated by EDTA leaching, *Chemosphere*, **74**(10), 1367-1373.
- Wang, J., Jiang, J., Li, D., Li, T., Li, K., and Tian, S., 2015, Removal of Pb and Zn from contaminated soil by different washing methods: the influence of reagents and ultrasound, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **22**(24), 20084-20091.
- Wei, M., Chen, J., and Wang, X., 2016, Removal of arsenic and cadmium with sequential soil washing techniques using Na<sub>2</sub>EDTA, oxalic and phosphoric acid: Optimization conditions, removal effectiveness and ecological risks, *Chemosphere*, **156**, 252-261.
- Wuana, R.A., Okieimen, F.E., and Imborvungu, J.A., 2010, Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **7**(3), 485-496.
- Yan, D.Y.S., Yip, T.C.M., Yui, M.M.T., Tsang, D.C.W., and Lo, I.M.C., 2010, Influence of EDDS-to-metal molar ratio, solution pH, and soil-to-solution ratio on metal extraction under EDDS deficiency, *J. Hazard. Mater.*, **178**(1-3), 890-894.
- Yang, J.S., Lee, J.Y., Park, Y.T., Baek, K.T., and Choi, J.Y., 2010, Soil Pollution Characteristics of Metallic Mine Area according to Extraction Methods, *J. Soil Groundwater Environ.*, **15**(3), 1-6.
- Zou, Z., Qiu, R., Zhang, W., Dong, H., Zhao, Z., Zhang, T., Wei, X., and Cai, X., 2009, The study of operating variables in soil washing with EDTA, *Environ. Pollut.*, **157**(1), 229-236.