

공학석사 학위논문

구연산침출을 통한 사격장 토양 내  
중금속(Pb, Cu, Zn)의 제거 연구

Removal of Heavy Metals(Pb, Cu, Zn)  
from Shooting Range Soils Using Citric Acid Leaching



지도교수 유경근

2013년 2월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

박홍기

본 논문을 박홍기의 공학석사 학위논문으로 인준함.



위원장

장 원 일

(인)

위 원

유 경 근

(인)

위 원

윤 지 호

(인)

2012년 12월 20일

한국해양대학교 대학원

# 목 차

List of Tables .....	iv
List of Figures .....	v
Abstract .....	vii
<b>제 1 장 서론</b> .....	<b>1</b>
1.1 연구배경.....	1
1.1.1 중금속 오염토양 처리 및 토양 오염 관련 법규.....	2
1.1.2 오염 토양 복원 방법 적용사례.....	2
1.1.3 토양세척법을 사용한 중금속제거.....	4
1.2 연구내용.....	6
<b>제 2장 이론적 고찰</b> .....	<b>7</b>
2.1 비중선별.....	7
2.2 침출.....	9
2.2.1 연속추출법.....	9
2.2.2 구연산 침출.....	10
<b>제 3장 시료 분석 및 실험 방법</b> .....	<b>12</b>
3.1 시료특성.....	12
3.1.1 입도분포.....	12
3.1.2 중금속 함량분석(AAS).....	14
3.1.3 X-선 회절분석.....	16
3.2 실험방법 및 조건.....	22
3.2.1 침출거동 분석.....	22
3.2.2 연속추출법.....	23
3.2.3 복합처리법.....	24

제 4장 실험결과 및 고찰.....	26
4.1 침출거동 분석.....	26
4.1.1 연속추출법 분석결과.....	26
4.1.2 구연산 침출.....	30
4.1.3 연속추출법(1~3)와 구연산 2M 침출율 비교.....	32
4.1.4 4단계 유기물결합형태의 침출동향.....	34
4.1.5 중액선별.....	38
4.2 복합처리법.....	40
제 5 장 결론.....	43
References.....	45
감사의 글.....	47



## List of Tables

Table 1	선별도 표준비에 따른 처리가능한 입도 범위.....	7
Table 2	연속추출법 추출형태별 특징.....	10
Table 3	Pb 형태별 평형상수.....	11
Table 4	연속추출법 단계별 사용시약 및 추출조건.....	24



## List of Figures

Fig. 1 수퍼펀드 정화기술 적용 현황 (1982~2002),(환경부, 2007).....	3
Fig. 2 국내 오염토양정화기술 적용현황 (2000~2006),(환경부, 2007).....	4
Fig. 3 사격장A 입도 분포.....	12
Fig. 4 사격장A 분급방식에 따른 차이.....	13
Fig. 5 사격장B 입도분포.....	13
Fig. 6 사격장B 분급방식에 따른 차이.....	14
Fig. 7 사격장A 입도별 중금속 농도(건식분급).....	14
Fig. 8 사격장A 입도별 중금속 농도(습식분급).....	15
Fig. 9 사격장B 입도별 중금속 농도(건식분급).....	15
Fig. 10 사격장B 입도별 중금속 농도(습식분급).....	16
Fig. 11 사격장A(입도구간 : +0~-0.075mm) XRD.....	17
Fig. 12 사격장A(입도구간 : +0.107~-0.15mm) XRD.....	17
Fig. 13 사격장A(입도구간 : +0.212~-0.3mm) XRD.....	18
Fig. 14 사격장A(입도구간 : +0.425~-0.6mm) XRD.....	18
Fig. 15 사격장A(입도구간 : +0.85~-1.18mm) XRD.....	19
Fig. 16 사격장B(입도구간 : +0~-0.075mm) XRD.....	19
Fig. 17 사격장B(입도구간 : +0.107~-0.15mm) XRD.....	20
Fig. 18 사격장B(입도구간 : +0.212~-0.3mm) XRD.....	20
Fig. 19 사격장B(입도구간 : +0.425~-0.6mm) XRD.....	21
Fig. 20 사격장B(입도구간 : +0.85~-1.18mm) XRD.....	21
Fig. 21 침출 장비 구성.....	22
Fig. 22 침출거동 분석 방법.....	23
Fig. 23 복합처리법 실험 방법.....	25
Fig. 24 사격장A Pb 형태 분포.....	26
Fig. 25 사격장A Cu 형태 분포.....	27
Fig. 26 사격장A Zn 형태 분포.....	27
Fig. 27 사격장B Pb 형태 분포.....	28

Fig. 28	사격장B Cu 형태 분포	28
Fig. 29	사격장B Zn 형태 분포	29
Fig. 30	사격장A 연속추출법-왕수추출 비교 (신뢰도 분석)	29
Fig. 31	사격장B 연속추출법-왕수추출 비교 (신뢰도 분석)	30
Fig. 32	구연산 농도에 따른 Pb 침출율	31
Fig. 33	구연산 농도에 따른 Cu 침출율	31
Fig. 34	구연산 농도에 따른 Zn 침출율	32
Fig. 35	침출거동 분석 (사격장A Pb)	33
Fig. 36	침출거동 분석 (사격장A Cu)	33
Fig. 37	침출거동 분석 (사격장A Zn)	34
Fig. 38	금속시약을 사용한 4단계 추출 (Pb)	35
Fig. 39	금속시약을 사용한 4단계 추출 (Cu)	35
Fig. 40	사격장A 유기물함량-4단계 금속농도 비교	36
Fig. 41	사격장A 유기물함량-4단계 금속비율 비교	37
Fig. 42	사격장B 유기물함량-4단계 금속농도 비교	37
Fig. 43	사격장B 유기물함량-4단계 금속비율 비교	38
Fig. 44	사격장A 중액선별 (Pb)	39
Fig. 45	사격장A 중액선별 (Cu)	39
Fig. 46	사격장A 중액선별 (Zn)	40
Fig. 47	복합처리법 중금속 제거율	41
Fig. 48	복합처리법 잔류 중금속 농도	42

# Removal of Heavy Metals (Pb, Cu, Zn) from Shooting Range Soils Using Citric Acid Leaching

Hongki Park

Department of Ocean Energy & Resources Engineering  
Graduate School of Korea Maritime University



## Abstract

Heavy metals such as cadmium, copper, arsenic, mercury, lead, hexavalent chromium, zinc, nickel have been treated by blocking the migration of the heavy metals, because they could not be decomposed naturally. Recent approach is studied to separate the heavy metals from the soil, but there is a problem to increase the processing cost compared to the other treatment processes. Physical pre-treatment could concentrate heavy metals and improve the efficiency of the overall process. Gravity concentration can be used to treat heavy metal contaminated soil due to the difference in specific gravity. Chemical treatment such as soil washing has been used to remove the heavy metals from soil contaminated by leaching. In the conventional processes, strong acids were used to remove heavy metals but they could acidify the soil after treatment, so further neutralization process will be required. In the present study, the chemical



form of Pb, Cu, and Zn in the contaminated soil sampled in the shooting range was analyzed using the sequential extraction method; bound to exchangeable, bound to carbonate, bound to Fe-Mn oxides, bound to organic matter, and residue. Citric acid leaching is useful to extract heavy metal contaminants in bound to exchangeable, bound to carbonate, and bound to Fe-Mn oxides. Therefore, gravity concentration treatment followed by citric acid leaching could remove successfully heavy metals contaminants from the contaminated soil.

**KEY WORDS:** citric acid 구연산; heavy metal 중금속; contaminated soil 오염토양; organic acid 유기산;



# 제 1 장 서 론

## 1.1 연구배경

국내에서는 1995년 토양환경보전법 제정을 시작으로 본격적인 토양오염조사 및 정화사업이 시작되었다. 2003년 국방부 ‘사격장 토양오염조사 및 오염 확산 방지대책 연구’에 따르면 표본 조사한 9개 사격장에서 카드뮴, 납, 구리 중 한 가지 이상의 중금속이 토양오염 우리기준을 초과한 것으로 나타났다(김효식과 최상일, 2008). 2009년 국방부 국정감사 보도 자료에 따르면 반환된 주한미군기지 환경오염 정화문제 해결의 필요성을 언급하였으며 정화사업 지연으로 2005년~2006년 조사된 결과와 2008년 조사결과 2~3년 사이 오염토양이 평균 26% 증가한 것으로 나타났다(김영우, 2009). 이는 사격장 중금속 오염의 경우 시간이 경과함에 따라 중금속은 흡착, 이온교환, 침전, 유기물과의 착화반응 등의 영향에 의해 확산되는 것을 의미한다(김정대, 2008; 김효식과 최상일, 2008; 양지원과 이유진, 2007).

사격장의 중금속 주요오염원은 사격장 특성에 따라 납, 구리, 아연, 철, 그 밖의 합금류로 사격 후 발생한 탄자, 탄피, 파편에서 발생된다(김효식과 최상일, 2008). 토양에 유입된 중금속은 자연적으로 분해되지 않고 오랜 기간 잔류하며 지하수 이동 또는 먹이연쇄에 의한 농축이 이루어져 피라미드 상위 단계로 갈수록 심각한 문제를 유발한다(정승우, 2003; 정동철 등, 1997). 오염토양 정화방법으로는 분류법에 따라 크게는 불포화대(vadose zone) 처리기술과 포화대(saturated zone) 처리 기술로 구분되며, 처리 방법에 따른 분류로는 지중처리(in-situ) 기술과 지상처리(ex-situ) 기술로 구분된다(양지원과 이유진, 2007).

미국 연방정화기술회의(Federal Remediation Technology Roundtable, FRTR)에서는 59개의 기술로 세분화 하고 있고 국내의 경우 ‘특정토양오염관리대상

시설의 방지시설 등에 관한 고시' 에서 처리공정에 따라 분류로 생물학적 처리, 물리·화학적 처리, 열적 처리 기술로 분류하며 하위분류로 18개의 기술을 분류하고 있다(환경부 고시 제2005-124호).

### 1.1.1 중금속 오염토양 처리 및 토양 오염 관련 법규

오염토양 관련 국내 제반 법령·규정으로 토양환경보전법이 1995년 제정된 이래 2006년까지 7차에 걸쳐 개정되었으며, 토양환경보전법의 시행을 통하여 토양오염물질의 지정 및 기준의 설정, 특정 토양오염관리대상시설의 관리, 전국적인 토양오염현황 조사 및 오염토양의 정화관리 등이 이루어졌고, 2005년 7월 토양환경 보전법 시행령 및 시행규칙의 일부 개정을 통하여 토양정화업 및 정화검증제도 등이 도입되었다. 토양정화사업 시 발생하는 폐기물은 사업장폐기물에 속하며 사업장폐기물이라 함은 대기환경보전법·수질환경보전법 또는 소음·진동규제법의 규정에 의해 배출시설을 설치·운영하는 사업장 및 기타 대통령령이 정하는 사업장에서 발생하는 폐기물을 의미하며 동법 제 25조 사업장 폐기물 처리에 따라 처리하여야 된다. 오염토양을 처리하는 과정에서 발생하는 침출수나 오염지하수는 수질환경보전법과 지하수법의 적용을 받으며 오염물질의 종류 및 배출량에 따라 폐수처리시설을 설치하여 수질환경보전법 제32조 배출허용기준에 적합하게 처리하여 방류하여야 된다. 오염토양 처리에 사용되는 화학약품은 유해화학물질관리법, 위험물안전관리법의 적용을 받아 해당 법규에 따라 처리를 해야 된다(환경부, 2007).

### 1.1.2 오염 토양 복원 방법 적용사례

미국은 1980년 본격적으로 토양/지하수 오염에 대한 본격적인 관리를 시작하였으며 재원은 “superfund” 라는 이름으로 조성하여 오염지역을 정화하는데 필요한 비용을 지원하고 있다(환경부, 2007).

Fig. 1은 슈퍼펀드 정화기술 적용 현황을 나타낸 것이다. 슈퍼펀드 프로그램이 시작된 이래 1982년부터 2002년까지 863개의 프로젝트가 수행되었으며 전체 프로젝트의 42%가 지중처리기술을 58%가 지상처리기술을 적용하였다. 가장 많이 사용된 복원 방법으로는 토양증기추출법이 25%로 가장 많았으며 고형화/안

정법이 지중, 지상처리법으로 각각 6%, 18% 적용되었다. 오염물을 크게 9가지로 나누었을 때 오염물질별 기술적용비율은 약 75%가 유기오염물질, 25%가 중금속 오염으로 나타났다. 주로 할로겐 휘발성 유기화합물질, BTEX, 비할로겐 휘발성유기화합물질로 오염된 부지에는 토양증기추출법이 가장 많이 적용되었으며, 중금속 오염지역에는 고형화/안정화법이 주로 적용되었다.

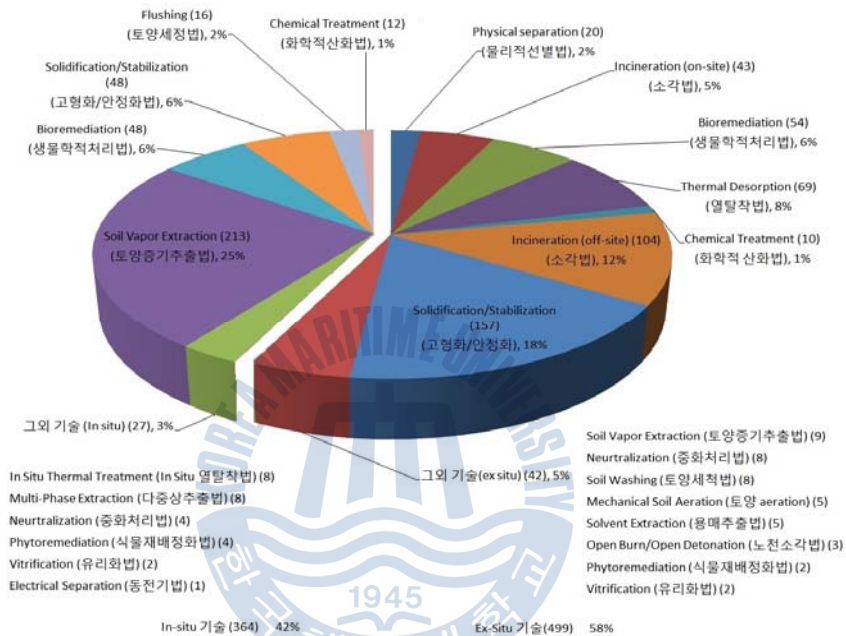


Fig. 1 수퍼펀드 정화기술 적용 현황 (1982~2002),(환경부, 2007)

Fig. 2는 국내 오염토양정화 기술 적용현황을 나타낸 것이다. 국내에서는 1990년대 이후 대학과 연구소를 중심으로 연구가 진행되어 왔으나 상용화된 기술은 많지 않다. 2000년부터 2006년까지 국내 토양 오염정화기술 적용현황을 살펴보면 83.3%가 지중처리기술을 16.7%가 지상처리기술을 적용함으로써 지중처리기술이 상대적으로 많이 적용되었다. 토양정화기술별로 보면 토양증기추출법이 29.6%로 가장 많이 적용되었으며, 생물학적통풍법과 토양경작법이 각각 27.8%, 11.2% 적용되었다. 이들 기술은 유류성분 중 휘발성 유기화합물질 및 준 휘발성 유기화합물질을 제거하는 기술들로 이와 같은 이유는 초기 국내 토양정화사업이 주유소와 그 밖의 유류오염지역을 대상으로 수행되었다(양지원과 이

유진, 2007). 중금속 오염지역에 사용된 처리방법으로는 다양한 처리기술들이 시도되고 있으나 정화 실적이 많지 않으며 주로 토양세척법이 적용되었다. 토양 내 중금속처리에 대해 미국과 국내의 적용기술이 다른 원인으로는 미국과 같이 이용할 부지가 많은 국가에서는 오염토양 재이용에 대한 요구가 상대적으로 적어 다른 기술에 비하여 적용이 간단하고 외부인자에 영향이 적은 고정화/안정화법이 많이 사용된 것으로 판단된다.

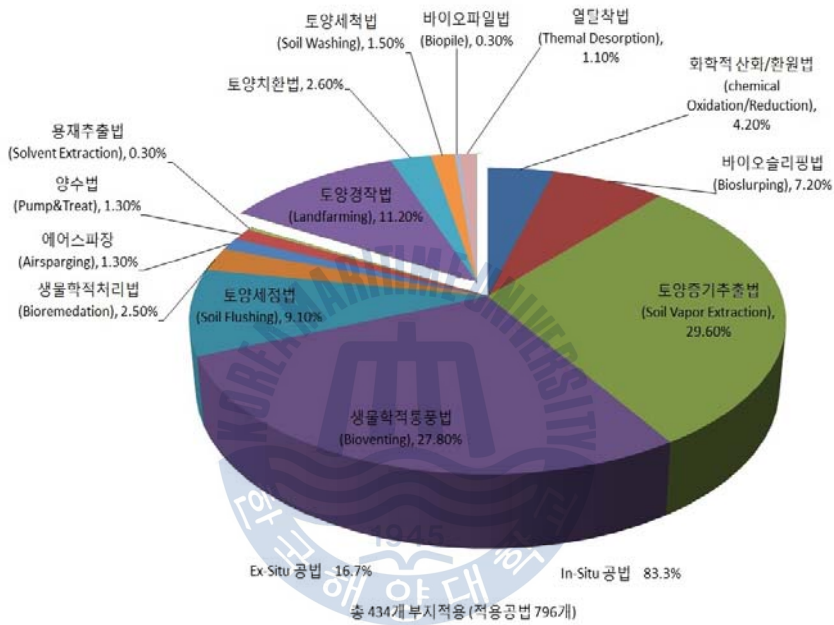


Fig. 2 국내 오염토양정화기술 적용현황 (2000~2006),(환경부, 2007)

### 1.1.3 토양세척법을 사용한 중금속제거

중금속 오염정화에 주로 사용된 토양세척법은 적절한 세척제를 사용하여 토양입자에 결합되어 있는 유해한 유기오염물질의 표면장력을 약화시키거나 중금속을 액상으로 변화시켜 토양입자로부터 유해한 유기오염물질 및 중금속을 분리시켜 처리하는 기법이다(정동철 등, 1997). 토양세척의 기본원리는 2가지 가정에 근거를 두고 있으며, 첫째는 오염물질이 입자가 작은 토양에 많이 분포되어 있어 이것만을 분리하여 부피를 감소시킨 후 처리하는 것이고, 둘째는 토양

입자와 화학적으로 결합되지 않은 오염물질이 물리적인 방법으로 토양과 쉽게 분리될 수 있다는 것이다(고일원 등, 2004; 김정대, 2008; 서용식, 2009; 설명수, 2011). 따라서 토양세척의 주된 목적은 완전한 토양재생이 아니고 오염된 토양의 부피를 감소시키는 것으로 생각할 수 있다.

국내의 경우 매립지가 포화상태에 이르고 있고 대안인 해양매립이 런던협약('폐기물 및 기타물질의 투기에 의한 해양오염방지에 관한 협약'(Convention on the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Matters : London Convention))에 따라 여의치 않은 상황이 되어 토양을 재생시킬 수 있는 많은 연구들이 수행되고 있다. 용출제로는 무기산, 유기산, 킬레이트제, 알칼리 등이 사용되고 있으며 대부분의 중금속은 산을 사용하여 용해가 가능하기 때문에 중금속침출에 산이 많이 사용되고 있다(Cline, 1993). HCl은 토양 속의 중금속 침출에 많이 연구되어 왔지만 강산성 용액이라는 특성으로 토양을 산성화 시키는 문제가 발생하며 산성화 된 토양은 추가로 중화공정이 필요하고 토양이 이전 상태로 복원되는데 많은 시간이 소요되는 단점이 있다(이종열, 2008). 이런 단점을 극복하고자 여러 가지의 유기산을 사용한 중금속 침출이 연구되었다. 유기산은 주로 약산으로, 강산인 무기산을 사용하였을 때 나타나는 문제점들은 다소 해소가 되었으나 무기산에 비해 침출효율이 떨어지는 문제점이 나타났다(이인화와 설명수, 2010).

산을 사용하여 나타난 문제점들은 킬레이트제를 침출제로 사용하여 대부분 해결되었다. 대표적으로 EDTA가 있으며 EDTA는 중성 반응영역에서 중금속을 제거할 수 있으며 중금속 제거 효율도 높게 나타났다. 하지만 EDTA는 가격이 높고 생분해성이 크게 떨어지는 특성으로 인하여 잔류기간이 길어지고, 잔류기간이 길어짐으로 인해 침출된 중금속의 이동성은 커져 결과적으로 중금속의 확산을 촉진시키는 문제점이 확인되었다(이종열, 2008). 구연산은 약산성이며 구연산회로를 형성하는 일원으로 생물계에 널리 분포하며 세균·사상균의 발효성분으로 형성되는 친환경적인 침출제로서 구연산나트륨을 사용하여 침출 pH를 중성영역으로 조절이 가능한 장점이 있다(유경근 등, 2008).



## 1.2 연구내용

본 논문에서는 군 소화기 사격장의 주 오염원인 Cu, Zn, Pb의 물리적 제거 가능성을 확인해 보았으며 X-선 회절분석과 연속추출법을 사용하여 화학적 형태를 알아보고자 하였으며 구연산 침출결과와 중금속의 침출형태비교를 바탕으로 중금속 제거율을 향상시키는 방안을 모색하였다. 이를 위해 첫째 중금속 형태를 확인해 볼 수 있는 연속추출법을 사용하여 토양 내에 존재하는 중금속의 형태를 파악하였고 연속추출 4단계에서 추출된 중금속의 특성을 확인하였다. 둘째 1차 중액선별을 사용하여 물리적으로 중금속을 제거한 후 2차로 구연산 침출을 통하여 물리적 처리가 불가능한 형태의 중금속을 제거하였다. 침출실험은 침출용액의 종류 및 농도, 시료, 온도, 입도별 중금속 분포가 다른 토양에 대한 침출을 수행하여 제거가능한 중금속 형태 및 제거율 향상시키는 방법을 확인하였다.



## 제 2장 이론적 고찰

### 2.1 비중선별

고체 입자의 비중차를 이용하여 분리하는 선별방법으로 비중이 1보다 큰 유체를 사용하여 이보다 가벼운 광물과 무거운 광물을 분리한다. 비중선별법은 모두 유체 속에서 입자의 침강이론의 지배를 받는다. 침강이론에서 등속침강속도비는 비중이 크고 입자가 작은 것과 비중이 작고 입자가 크기가 큰 것이 있을 때 입자크기와 비중의 상관관계에 따라 침강속도를 갖으며 비중선별에서는 이를 선별도 표준 (Concentration criterion; Cc)이라고 칭한다. 식(1)은 선별도 표준비를 나타낸 것으로 선별도 표준은 혼합광물의 비중선별 가능 여부를 판단할 수 있는 기준으로 값이 클수록 비중선별의 용이함을 의미한다.

$$\text{선별도 표준비} = \frac{\text{중광물의 비중} - \text{유체의 비중}}{\text{경광물의 비중} - \text{유체의 비중}} \quad (1)$$

Table 1 선별도 표준비에 따른 처리가능한 입도 범위

선별도 표준	비중선별처리 가능한 입도범위
2.50 이상	75 $\mu$ m(200mesh)까지 효율적인 선별처리 가능
2.50 ~ 1.75	300~150 $\mu$ m (65~100 mesh)까지 효율적인 선별처리 가능
1.75 ~ 1.50	1.7mm(10mesh)까지 선별처리 가능하나 효과적인 선별 어려움
1.50 ~ 1.25	6.0mm까지 선별처리 가능하나 효과적인 선별 어려움
1.25 이하	비중처리 곤란함 -> 중액선별법 사용

침강속도를 구하는 방법으로 많이 사용되고 있는 스토크스 법칙(Stoke's law)



은 식(2)~(4)과 같으며, 완만하고 일정한 흐름의 유체 속에 있는 미립자의 유체로부터 받는 저항력에 관한 법칙이다.

$$F_g = \frac{\pi}{6} D_p^3 (\rho_p - \rho_f) g \quad (2)$$

$$F = 3\pi\mu D_p u \quad (3)$$

$$u_t = \frac{1}{18} \left( \frac{\rho_p - \rho_f}{\mu} \right) g \cdot D_p^2 \quad (4)$$

$\rho_p$  [kg/m<sup>3</sup>] : 구형입자 밀도       $D_p$  [m] : 구형입자 직경

$\rho_f$  [kg/m<sup>3</sup>] : 유체의 밀도       $\mu$  [kg/m·s] : 유체의 점도

$u$  [m/s] : 입자의 속도       $F_g$  [kg/m/s<sup>2</sup>] : 입자의 침강력

$F$  [kg/m/s<sup>2</sup>] : 유체의 저항력       $u_t$  [m/s] : 침강 입자의 종속도

식(2)와 (3)과 같은 등속도 운동을 하게 되는 입자 침강의 종속도는 식(4)에서 나타내는 바와 같다. 단, 이 법칙은 레이놀즈수  $Re < 1$  의 범위일 경우, 즉 유체의 점성 영향이 크고 속도가 작은 경우에만 해당되며 모래입자와 콜로이드 입자의 침강 등을 취급할 때 유효하다.

비중선별은 광물처리 분야에서 물리적 선별방법으로 많이 사용되고 있으며 일반적인 비중선별 방법으로는 지그선별, 요동테이블, 험프리스파이럴, 사이클론, 중액선별 등이 있다. 중액선별은 선별하려는 두 광물 비중의 중간 비중을 가지는 액체 속에 광석을 넣어 비중이 큰 광물은 가라앉고 작은 것은 떠오르게 만들어 비중이 큰 광물과 작은 광물을 정확하게 분리할 수 있는 선별방법이다. 보통 중액선별에서 취급하는 광물은 비중이 1보다 크므로 비중이 상당히 큰 액체가 요구되는데 석탄의 경우는 일반광물보다는 비중이 작아 무기시약을 물에 녹인 중액을 사용한다. 비중이 클 경우 유기액체 시약을 사용할 수도 있다. 다만 순수 액체 시약은 시험용으로는 사용할 수 있지만 대량으로 사용하는 공장에서는 경제적 문제로 사용하기 어렵다. 이런 경우 고상의 매질을 가루로 만들어 물속에 분산시킴으로 겉보기 비중을 크게 만들어 중액의 역할을 대신할 수 있는 의중액을 만들어 사용하기도 한다. 중액선별은 광물의 비중 이외에 다른 요소들의 영향이 적어 혼합광물의 비중선별 가능성을 확인하는 방법으로 유용하게 사용할 수 있다.

## 2.2 침출

넓은 의미로 입자형태 또는 분말형태의 고체를 적절한 용매로 처리하여 고체 내의 특정성분을 선택적으로 용해시키는 것을 의미하며 용매는 화학적으로 안정하고 목적성분을 선택적으로 빨리 용해시킬 수 있어야 하며 대상 염의 용해도가 커야 된다. 또한 목적 금속을 쉽게 환원, 채취할 수 있어야 된다. 침출의 종류로는 조작압력에 따라 상압 침출과 가압침출로 나뉘고 용매에 따라 알칼리 침출, 산 침출, 수 침출로 나뉜다.

### 2.2.1 연속추출법

토양 내의 중금속은 흡착, 이온교환, 탄산염결합, 산화물결합, 유기물결합 등의 여러 가지 형태로 존재를 한다(서지원과 윤혜은, 2010). 토양 복원을 위해서는 중금속의 물리화학적 형태를 알아야 되는데 화학적 결합 형태를 확인하는 방법은 일반적으로 X-선 회절분석을 사용하고 있으나 중금속의 농도가 낮을 경우 검출이 되지 않는 문제가 있다.

위와 같은 이유로 토양 내 중금속의 형태를 알아보는 방법으로 연속추출법을 사용하는 것이 유용할 수 있다. 연속 추출법은 서로 다른 형태로 결합되어 있는 중금속을 특정 추출시약으로 단계별 추출하는 것으로 이와 같은 결합형태의 구분은 침출에 의한 중금속의 제거 가능성을 평가하는데 사용될 수 있다. 기존의 연속 추출법은 많은 연구자들에 의해 연구가 수행되었으며 Tessier 등(1979)이 제안한 방법을 기초로 다수의 변형방법이 존재한다. Tessier 등(1979)은 결합형태를 이온교환형(exchangeable), 탄산염결합태(carbonate), 철-망간-산화물결합태(Fe-Mn-oxides), 유기물결합태(organic matter), 잔류성형태(residual) 5가지로 구분하였으며 각각의 특성은 Table 2와 같다.

Table 2 연속추출법 추출형태별 특징

형태	특징
이온교환형	토양 및 퇴적물의 구성성분에 단순한 정전기적 결합 또는 이온교환이 가능한 형태 등으로 흡착되어 있는 형태
탄산염결합태	탄산염광물과 결합된 형태이며 pH변화에 민감하다.
철-망간-산화물결합태	철 및 망간 산화물은 입자들의 결합물질 또는 단순히 입자를 코팅하는 형태로 발생, 미량원소들은 공침전, 물리화학적 흡착 등으로 결합, 환원환경에서 열역학적으로 불안정하다.
유기물결합태	다양한 유기물질과 생물학적 축적, 물리화학적 흡착 등으로 결합, 황화물결합형태도 여기에 속하며, 산화환경에서 불안정하다.
잔류성형태	분석 후 남은 마지막 단계, 광물 구조에 포함되어 있어 유출 가능성이 거의 없는 형태이다.

### 2.2.2 구연산 침출

토양 내 중금속 침출에 사용되는 침출제로는 HCl과 EDTA를 사용한 사례가 많다. HCl은 무기산으로서 토양 내에 존재하는 중금속의 침출효율이 높으며 신속한 처리가 장점이지만 무기산 자체가 가지고 있는 독성이 강하고 토양복원 후 환경 파괴와 오염지역 확대라는 부가적인 문제점이 있어 이것을 해결하기 위해 추가 공정이 필요한 단점이 있다(이종열 2008). EDTA는 가장 일반적으로 사용되는 킬레이트제로 전반적인 산업분야에서 사용되어 왔으며 수중에 용해되어 토양내의 중금속을 용해시킬 수 있다. 금속 킬레이트의 안정성은 리간드가 가진 수용체의 개수에 따라 달라진다. EDTA의 경우 여섯 개의 수용체를 가지고 있으며 두 개는 질소 원자 위치에 있고 나머지 네 개는 카르복실산에 존재한다. EDTA는 많은 연구들을 통해 중금속 침출효율이 우수함이 알려져 있으며 지하수 및 토양 중 생분해도가 낮아 중금속과 매우 안정한 복합체를 형성하는 장점을 가지고 있지만 Fe, Ca, Mg 이 존재하는 경우 우선적으로 결합하는 특성

이 있다. 단점으로는 생분해도가 낮음으로 인하여 침출 후 토양에 잔존할 경우 중금속의 이동성을 증가시켜 오염을 확산시킬 수 있는 가능성이 있다(정동철 등 1997). 구연산은 과일에 존재하는 약한 유기산으로 생화학 대사과정에서 일어나는 TCA회로의 중간단계 산물로서 HCl이나 EDTA에 비해 많은 연구는 수행되어 있지 않지만 생물학적 분해가 용이하여 2차 오염을 유발하지 않는 특징이 있어 친환경적인 침출제로 사용이 가능한 장점이 있다. 다만 HCl이나 EDTA에 비해 침출효율이 떨어지는 단점이 있어 침출효율 개선을 위한 연구들이 진행되고 있다. 구연산은 침출제로서 금속 침출에 있어 pH < 2인 경우 용존 이온의 형태로 존재하기 때문에 고농도의 구연산은 산으로서 침출효과가 크며 pH > 2인 경우에는 킬레이트제로서의 침출효과가 큰 것으로 알려져 있다(Furukawa, 2004). 또한 구연산은 EDTA나 HCl에 비하여 Ca, Mg, Fe와 같은 공존 이온들에 대한 선택성이 낮아 상대적으로 이들 물질에 대한 침출이 제한적으로 토양특성에 대한 교란정도가 약하다고 알려져 있다(Wasay, 1998).

구연산이 중금속이온과 착이온을 형성하는 반응식은 식(5)와 같다.



M : 금속 이온                      L : 리간드 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)

m, n, a : 상수

구연산과 납이 반응하여 형성 가능한 형태는 PbL, PbL<sub>2</sub>, PbHL, PbH<sub>2</sub>L 로서 평형상수 log K는 Table 3과 같다.

Table 3 Pb 형태별 평형상수

	PbL	PbL <sub>2</sub>	PbHL	PbH <sub>2</sub> L
logK	4.08	6.1	2.97	1.51

## 제 3장 시료 분석 및 실험 방법

### 3.1 시료특성

#### 3.1.1 입도분포

입도분포는 표준망체를 사용하여 건식체분석과 습식체분석으로 나누어 수행하였으며 0.075mm ~ 1.18mm 까지 10구간으로 나누어 수행하였고 결과를 비교하여 시료의 입도분포 특성을 확인하였다. 실험에 사용한 시료는 2개의 사격장 토양으로 사격장A는 점착성이 높은 0.075mm 이하의 입도를 40% 이상 포함하는 토양으로 중금속 농도는  $Cu > Zn > Pb$  순서이다. 사격장B는 0.075mm 이하의 토양을 30% 정도 포함하지만 점착성 토양이 다소 낮은 것으로 판단되며 중금속 농도는  $Pb > Cu > Zn$  순서로 농도가 높은 것으로 나타났다. 사격장A, B 모두 소화기 사격장으로 판단된다. Fig. 3은 사격장A 토양의 입도분석 결과로 건식 체분석(4회) 입도별 0.06% ~ 1.47%의 편차가 나타났고 습식 체분석(5회) 입도별 0.31% ~ 1.79%의 편차가 나타났다.

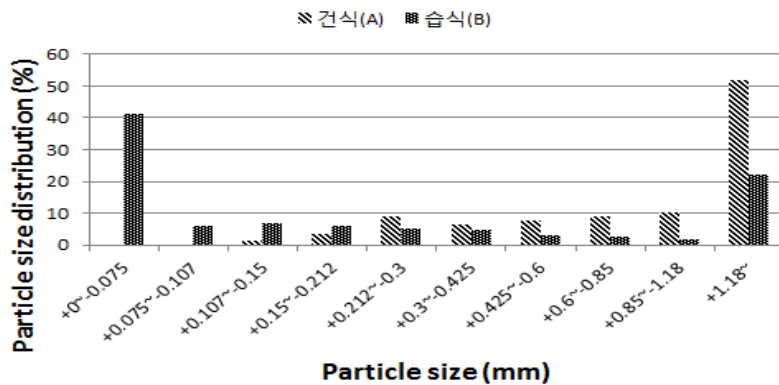


Fig. 3 사격장A 입도 분포

Fig. 4에서 건식과 습식 체분석 결과를 비교해본 결과 0.212mm 이상 입도에서 감소가 나타났고 0.075mm 이하의 경우 40% 정도가 증가가 나타난 것으로 볼 때 대부분의 미립자가 큰 입자 표면 혹은 미립자끼리 뭉쳐있음을 확인하였다.

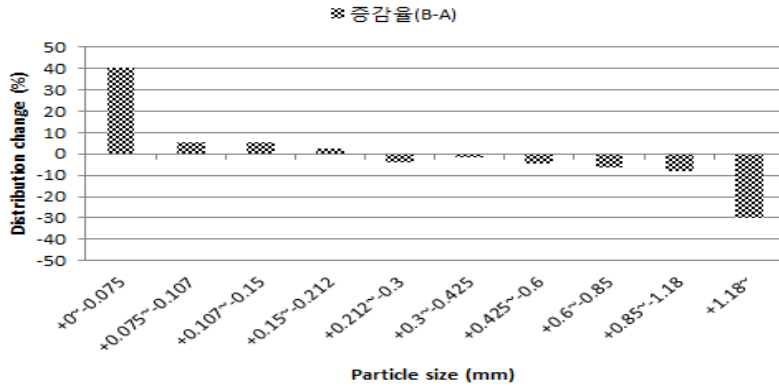


Fig. 4 사격장A 분급방식에 따른 차이

Fig. 5은 사격장B 토양의 입도분석 결과로 건식 체분석(8회) 입도별 0.16% ~ 2.32%의 편차가 나타났다.

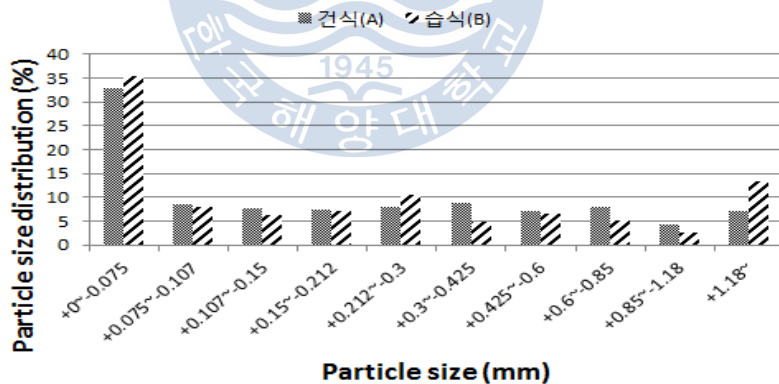


Fig. 5 사격장B 입도분포

Fig. 6에서 건식과 습식 체분석 비교 결과 큰 변화는 보이지 않았으며 입도구 간별 증감은 시료 분취 과정에서 발생한 오차로 판단되며 건식과 습식 체분석 결과에 큰 차이가 없는 것은 0.075mm 이하 입도에서 점착력이 있는 미립자가 사격장A 토양보다 적게 존재함을 확인하였다.

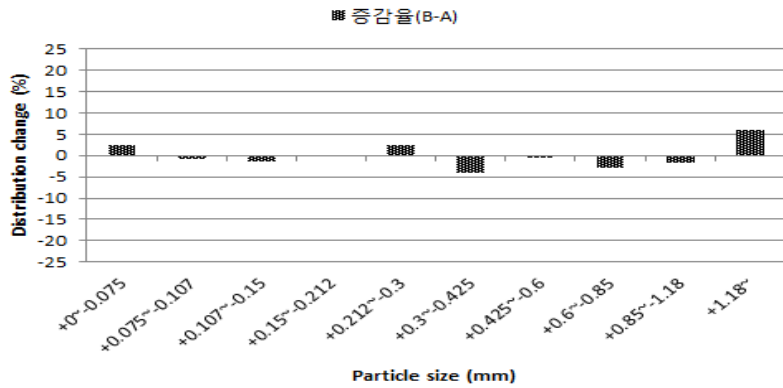


Fig. 6 사격장B 분급방식에 따른 차이

### 3.1.2 중금속 함량분석(AAS)

중금속 함량분석은 토양을 입도에 따라 체분리 한 후 입도별로 왕수를 사용하여 침출하였다. 왕수 침출액을 HNO<sub>3</sub> 5%용액을 사용하여 희석하였고 원자분광흡광광도계(AAS)를 사용하여 정량 분석하였다. Fig. 7과 Fig. 8는 사격장A 토양 내의 중금속 (Pb, Cu, Zn) 농도를 분석한 결과이다. 사격장A토양의 중금속은 대부분 미립자에 존재하는 경향이 나타났다.

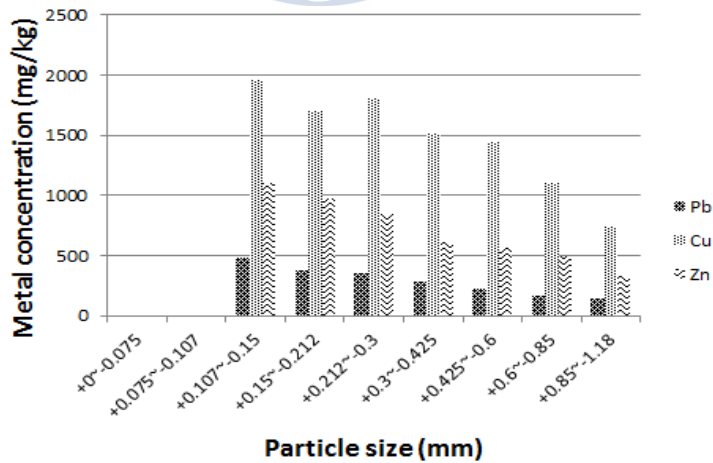


Fig. 7 사격장A 입도별 중금속 농도(건식분급)



Fig. 7과 Fig. 8를 비교해 본 결과 큰 입자표면에 존재하는 미립자 또는 뭉쳐져 있는 미립자를 제거하는 것만으로도 일부 중금속을 제거할 수 있음을 확인하였다. 다만 Fig. 8에서 0.075mm 이하 미립자의 비율이 크게 증가하였기 때문에 단순히 미립자만 제거하는 방법으로는 중금속을 제거하는데 적합하지 않다.

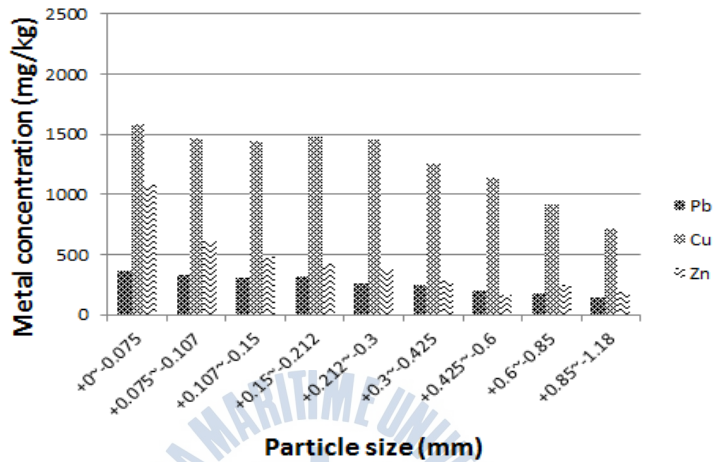


Fig. 8 사격장A 입도별 중금속 농도(습식분급)

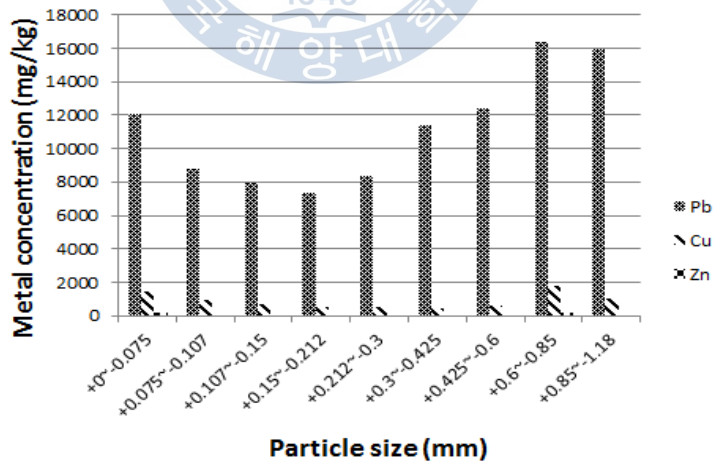


Fig. 9 사격장B 입도별 중금속 농도(건식분급)

Fig. 9과 Fig. 10은 사격장B 토양 내의 중금속 (Pb, Cu, Zn) 농도를 분석한 결



과이다. 사격장B 토양은 사격장A 토양과는 다르게 Pb의 농도가 최대 18,000 mg/kg 까지 측정이 되었으며, 토양 내 중금속의 분포는 0.075mm이하 입도와 0.85mm이상 입도에 상대적으로 많은 양이 분포하는 것으로 나타났다.

Fig. 9과 Fig. 10을 비교해본 결과 큰 입자 표면의 미립자가 분리됨에 따라 0.075mm이하와 0.85mm이상의 중금속 농도가 증가하는 경향이 나타났다. 0.85mm 이상 입도에 분포하는 중금속은 물리적 처리로 제거가 가능할 것으로 보이며, 0.075mm 이하 입도 토양에 대해서는 물리적 처리가 어렵기 때문에 화학적 처리법을 적용해야 될 것으로 생각한다.

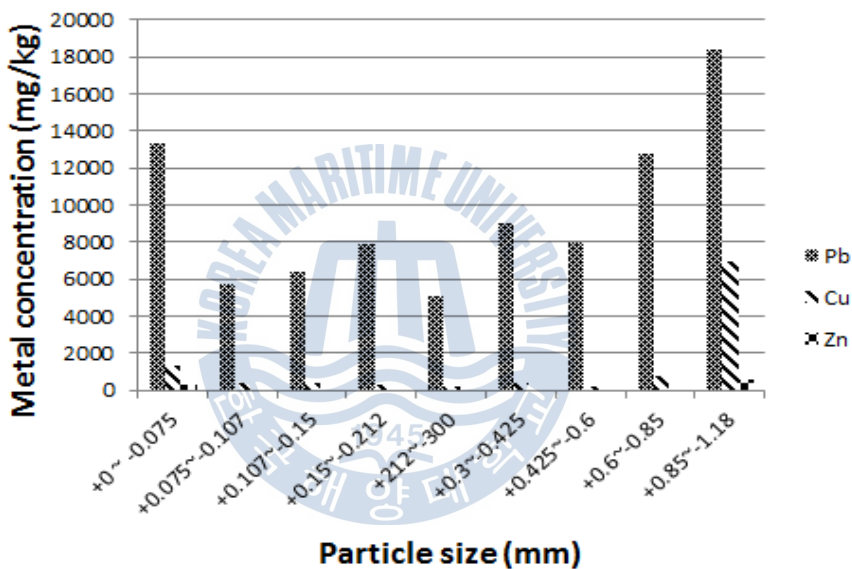


Fig. 10 사격장B 입도별 중금속 농도(습식분급)

### 3.1.3 X-선 회절분석

X-선 회절분석은 X선을 활용하여 물질의 결정구조를 분석하고 비교하는 방법을 통하여 화합물의 형태를 확인해 볼 수 있는 분석방법으로 정성, 정량 분석이 모두 가능하나 분석 시료가 결정성 화합물이어야 되고 분석 물질의 농도가 낮은 경우 분석에 제약이 있다.

Fig. 11는 사격장A 토양의 0.075mm이하 입도구간을 대상으로 XRD분석을 수

행한 결과이다. Pb, Cu, Zn에 대한 화합물 형태는 나타나지 않았다.

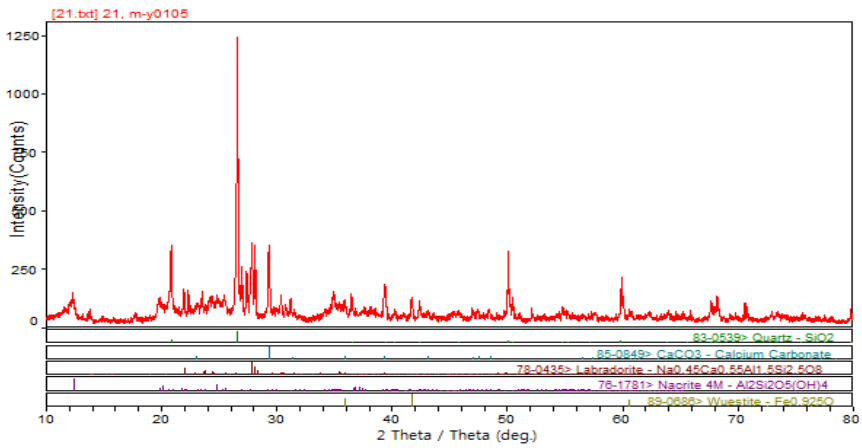


Fig. 11 사격장A(입도구간 : +0~-0.075mm) XRD

Fig. 12은 사격장A 토양의 0.107mm ~ 0.15mm이하 입도구간을 대상으로 XRD 분석을 수행한 결과이다. Pb, Cu, Zn에 대한 화합물 형태는 나타나지 않았다.

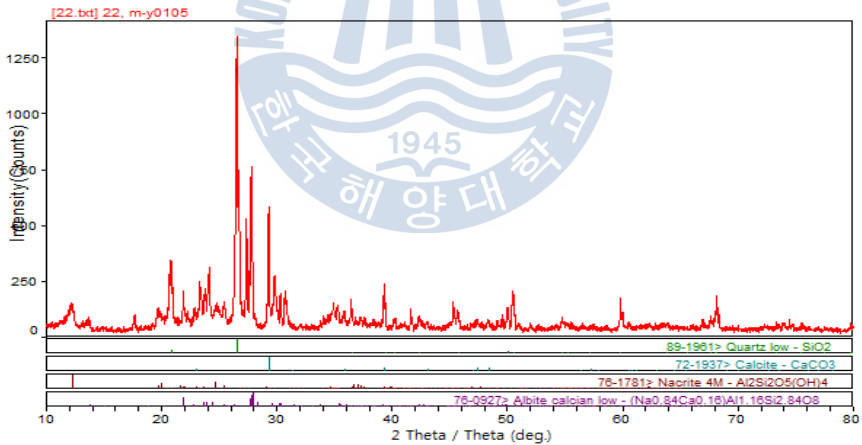


Fig. 12 사격장A(입도구간 : +0.107~-0.15mm) XRD

Fig. 13는 사격장A 토양의 0.212mm ~ 0.3mm이하 입도구간을 대상으로 XRD 분석을 수행한 결과이다. Pb, Cu, Zn에 대한 화합물 형태는 나타나지 않았다.

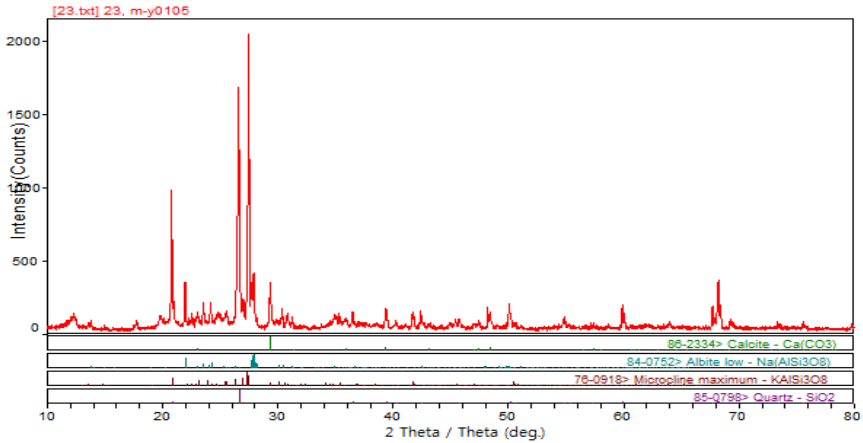


Fig. 13 사격장A(입도구간 : +0.212~-0.3mm) XRD

Fig. 14는 사격장A 토양의 0.425mm ~ 0.6mm이하 입도구간을 대상으로 XRD 분석을 수행한 결과이다. Pb, Cu, Zn에 대한 화합물 형태는 나타나지 않았다.

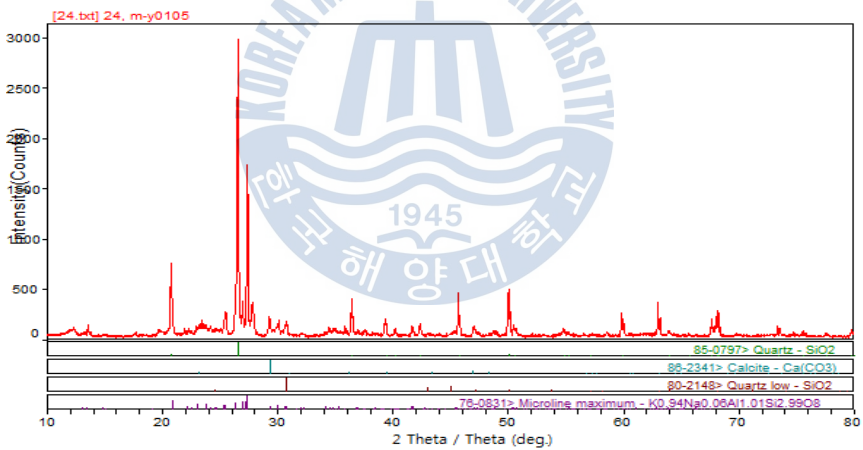


Fig. 14 사격장A(입도구간 : +0.425~-0.6mm) XRD

Fig. 15은 사격장A 토양의 0.85mm ~ 1.18mm이하 입도구간을 대상으로 XRD 분석을 수행한 결과이다. Pb, Cu, Zn에 대한 화합물 형태는 나타나지 않았다.

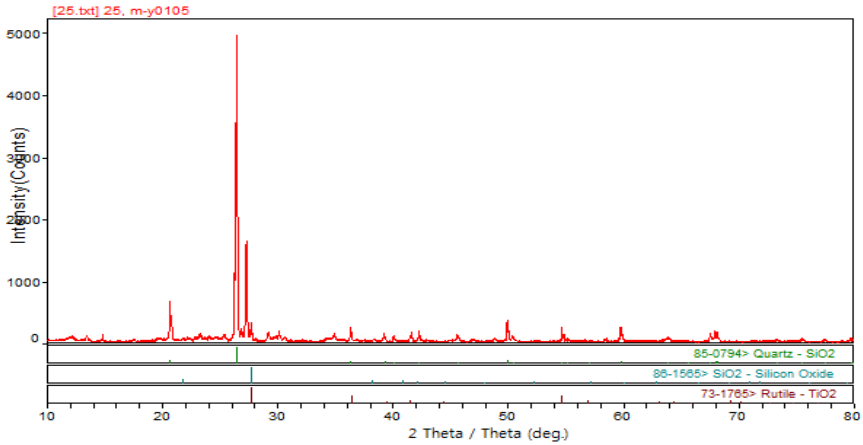


Fig. 15 사격장A(입도구간 : +0.85~-1.18mm) XRD

Fig. 16은 사격장B 토양의 0.075mm이하 입도구간을 대상으로 XRD분석을 수행한 결과이다. Pb, Cu, Zn에 대한 화합물 형태는 나타나지 않았다.

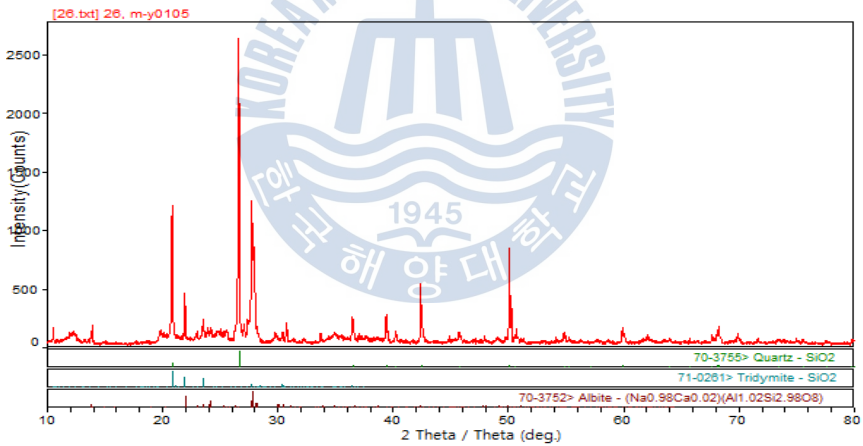


Fig. 16 사격장B(입도구간 : +0~-0.075mm) XRD

Fig. 17은 사격장B 토양의 0.107mm ~ 0.15mm이하 입도구간을 대상으로 XRD 분석을 수행한 결과이다. Pb, Cu, Zn에 대한 화합물 형태는 나타나지 않았다.

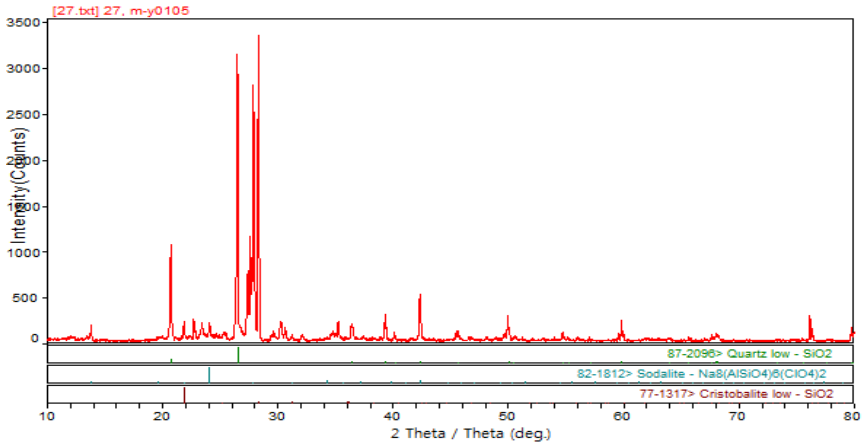


Fig. 17 사격장B(입도구간 : +0.107~-0.15mm) XRD

Fig. 18는 사격장B 토양의 0.212mm ~ 0.3mm이하 입도구간을 대상으로 XRD분석을 수행한 결과이다. Pb, Cu, Zn에 대한 화합물 형태는 나타나지 않았다.

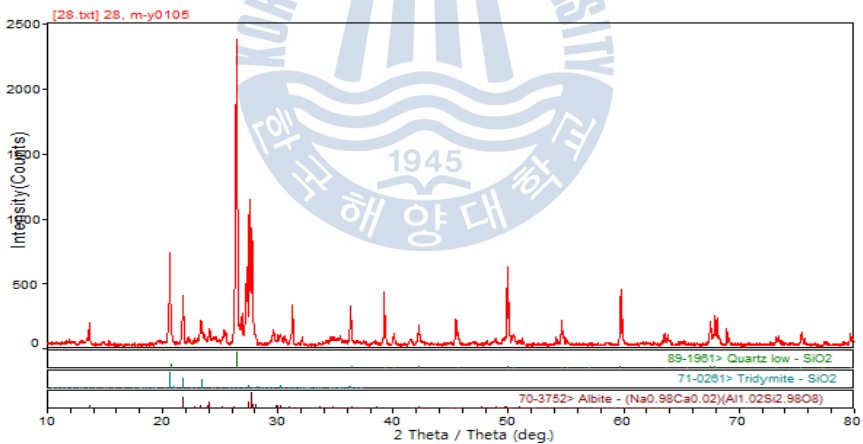


Fig. 18 사격장B(입도구간 : +0.212~-0.3mm) XRD

Fig. 19은 사격장B 토양의 0.425mm ~ 0.6mm이하 입도구간을 대상으로 XRD 분석을 수행한 결과이다. Pb, Cu, Zn에 대한 화합물 형태는 나타나지 않았다.

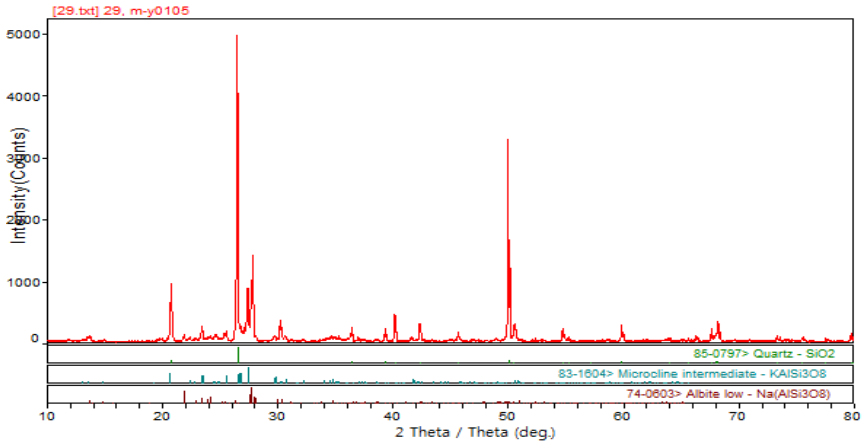


Fig. 19 사격장B(입도구간 : +0.425~-0.6mm) XRD

Fig. 20은 사격장B 토양의 0.85mm ~ 1.18mm이하 입도구간을 대상으로 XRD 분석을 수행한 결과이다. Pb, Cu, Zn에 대한 화합물 형태는 나타나지 않았다.

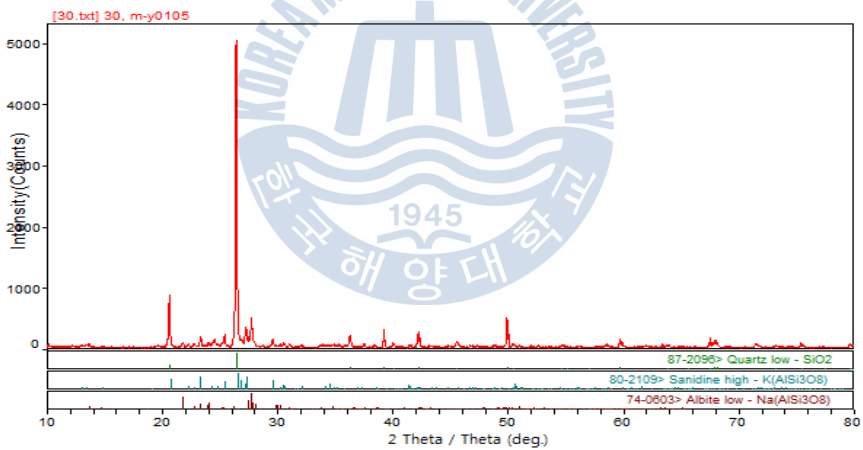


Fig. 20 사격장B(입도구간 : +0.85~-1.18mm) XRD

Fig. 11 ~ Fig. 20의 모든 사격장A 와 사격장B 토양을 X-선 회절 분석 결과에서는 중금속 (Pb, Cu, Zn)의 화합물 형태는 검출되지 않았다. 일반적으로 X-선 회절 분석의 측정한계가 수% 임을 생각하면 중금속의 화합물 형태를 X-선 회절 분석법을 사용하여 정확하게 확인하기는 어려울 것으로 생각한다.

### 3.2 실험방법 및 조건

침출 실험은 토양시료에 따라 온도, 반응시간, 용액농도, pH, 산화제 투입량을 변수로 하여 수행하였다. 실험에 사용한 장비는 멘틀과 진탕항온수조를 사용하여 수행하였으며 멘틀 실험 장비 구성은 Fig. 21와 같이 가열부인 멘틀과 온도조절 센서, 온도조절기, 임펠러, 교반전동기로 구성하였다.

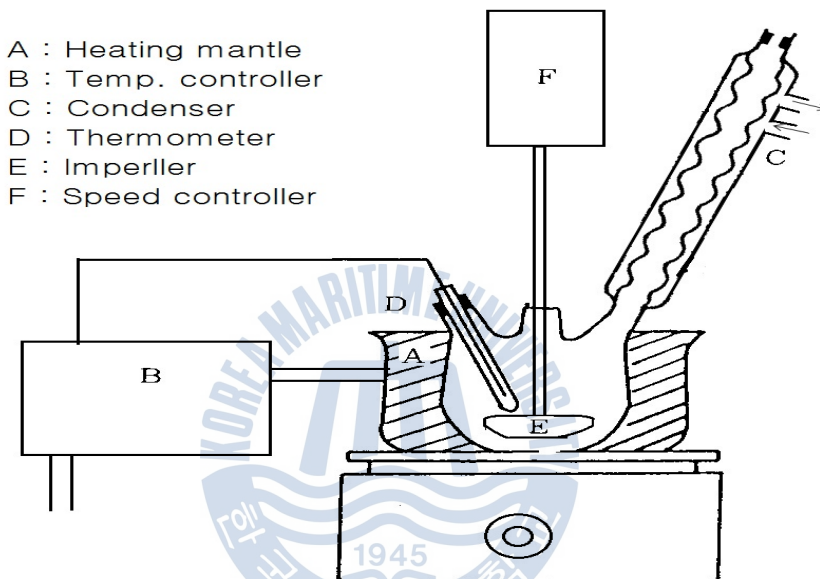


Fig. 21 침출 장비 구성

#### 3.2.1 침출거동 분석

침출거동 분석은 Fig. 22과 같이 구연산 침출 거동을 파악하기 위해 구연산 농도에 따라 침출을 수행하였으며 시간에 따른 침출율을 구하였고 구연산 침출과 시료특성을 확인하기 위해 수행한 연속추출법 결과와 비교하였다. 구연산 침출은 구연산 2.0M에서 0.15mm ~ 1.18mm 입도구간을 대상으로 광액농도 10%(10g/100ml), 반응온도 50°C, 교반속도 100rpm으로 진탕항온수조에 2시간 동안 반응시켰으며 총 8회 샘플링 하였다.

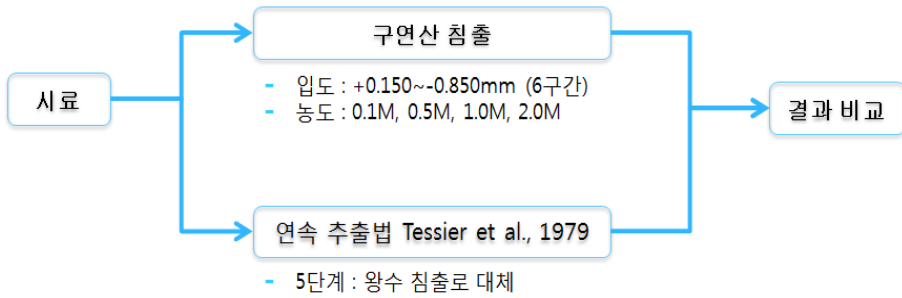


Fig. 22 침출거동 분석 방법

### 3.2.2 연속추출법

본 연구에서 사용한 방법은 환경 해석을 위한 허용 정밀도와 정확성을 유지하면서, 빠르게 처리할 수 있고 대규모 샘플 집단에 사용가능하도록 Tessier 등 (1979)의 방법을 기초로 일부가 변형된 Li 등 (1995)의 방법을 사용하였다. 사격장 중금속 오염원이 외부로부터 인위적인 첨가에 의한 오염임을 고려하여 5단계를 전함량 분석에 사용된 왕수분석을 사용하였다. Table 4에 요약된 추출방법에 따라 5단계의 추출과정을 거치며 각 단계별 반응물은 원심분리기(hanil science industrial, Mega 17R, korea)를 사용하여 26500G에서 20min동안 원심분리 후 상등액을 분석용 시료로 사용하고, 잔류토양은 증류수 8ml를 첨가하여 2회 세척하였으며 세척용액과 잔류토양은 분석용 시료와 동일한 방법으로 분리하였다.

1 ~ 4단계는 각 단계별로 4ml, 1ml, 15ml, 15ml의 추출용액에 HNO<sub>3</sub> (concentrated, 60~62% w/w) 1ml를 첨가하여 140°C(aluminium heating block)에서 수분을 완전히 증발시킨 후 5M HCl 2ml를 첨가하여 90°C에서 침출, 최종적으로 증류수를 사용하여 10ml까지 희석하였고 5단계의 왕수침출용액은 증류수를 사용하여 100ml까지 희석하였다.



**Table 4** 연속추출법 단계별 사용시약 및 추출조건

	Operational definition	Chemical reagent and conditions
1st	Exchangeable	· Soil 1g, 8ml 1M MgCl <sub>2</sub> , pH 7.03 (HCl 0.5M 3.5ml/L), 25°C, 1h
2nd	Bound to carbonates or specially adsorbed	· 8ml 1M NaOAc, pH 5.03 (HOAc 26ml/L), 25°C, 5h
3rd	Bound to Fe or Mn oxides	· 20ml 0.04M NH <sub>2</sub> · OH · HCl in 25%(v/v) HOAc, 96°C, 6h
4th	Bound to organic matter and sulfide	· 5ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2.01 HNO <sub>3</sub> 5% 0.1ml/100ml) + 3ml 0.02M HNO <sub>3</sub> , 85°C, 2h · 3ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2.01 HNO <sub>3</sub> 5% 0.1ml/100ml), 85°C, 3h, After cooling 1h · 5ml 3.2M NH <sub>4</sub> OAc in 20% (v/v) HNO <sub>3</sub> , 1h
5th	Residual	· 30ml Aqua regia, 90°C, 2h

### 3.2.3 복합처리법

복합처리법은 Fig. 23에 나타난 것과 같이 1차적으로 중액선별, 2차적으로 구연산침출로 구분할 수 있다. 중액선별은 sodium polytungstate 용액을 사용하였으며 비중은 경광물과 중광물을 구분하는 2.85로 설정하였다. 광액농도는 1%(0.3g/30ml)로 하여 사격장A 토양에 대하여 입도구간 +0.15mm~-1.18mm 을 6구간으로 나누어 수행하였다. 침강시간을 줄이기 위해 원심분리기를 사용하였으며 속도는 26500×g로 15분간 고액분리를 수행하였고 최종적으로 중액을 기준으로 상부와 하부를 분리 하였다. 하부의 시료는 중금속으로 판단하여 제거하였고 상부시료는 105°C에서 24시간 이상 건조 후 중액선별 전후 질량을 측정하였다. 건조된 시료는 구연산 침출 실험에 사용하였다. 구연산 침출은 구연산 농도 0.1M과 2.0M에 대하여 수행하였으며 반응온도 50°C, 광액농도 10% (5g/50ml), 교반속도 100rpm에서 2시간 수행하였으며 총 4회 샘플링 하였다. 실험 전후의 샘플을 포함하여 시간에 따른 구연산 침출량을 AAS를 사용하여 분석하였다.



Fig. 23 복합처리법 실험 방법



## 제 4장 실험결과 및 고찰

### 4.1 침출거동 분석

#### 4.1.1 연속추출법 분석결과

X-선 회절 분석으로 토양 내 중금속의 화합물 형태를 알아보기 어렵기 때문에 많은 토양의 중금속을 제거하는 연구들이 주로 사용하는 방법은 연속추출법이다. 연속 추출법은 특정 시약을 사용하여 화합물 형태를 분류하는 방법으로 이온교환형, 탄산염결합태, 철-망간-산화물결합태, 유기물결합태, 잔류성형태 5가지로 나누어진다.

사격장A 토양시료는 연속 추출 결과 Fig. 24에 나타난 Pb는 1단계의 이온교환형이 거의 나타나지 않았으며 2단계 탄산염 결합태의 경우 입도에 따라 약간의 차이는 있으나 평균적으로 40% 정도가 나왔고 3단계 철-망간-산화물결합태의 경우 평균적으로 40% 정도 추출되었으며 유기물결합태와 잔류성형태의 경우 약 20% 정도의 추출율을 나타내었다.

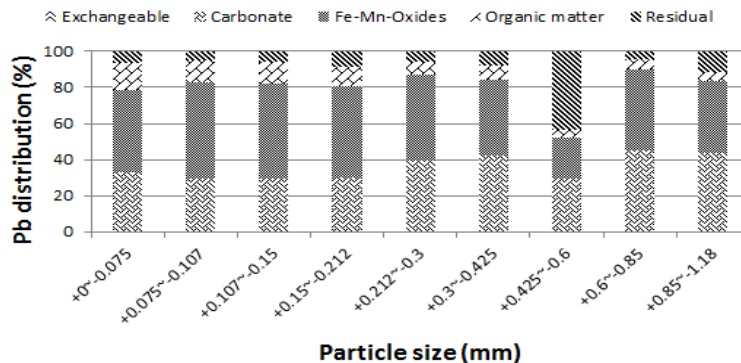


Fig. 24 사격장A Pb 형태 분포

Fig. 25의 Cu는 Fig. 24의 Pb와 유사한 경향을 보였으며 1,2,3 단계 총합이 평균적으로 80% 이상으로 Pb보다 약간 높은 경향이 나타났다.

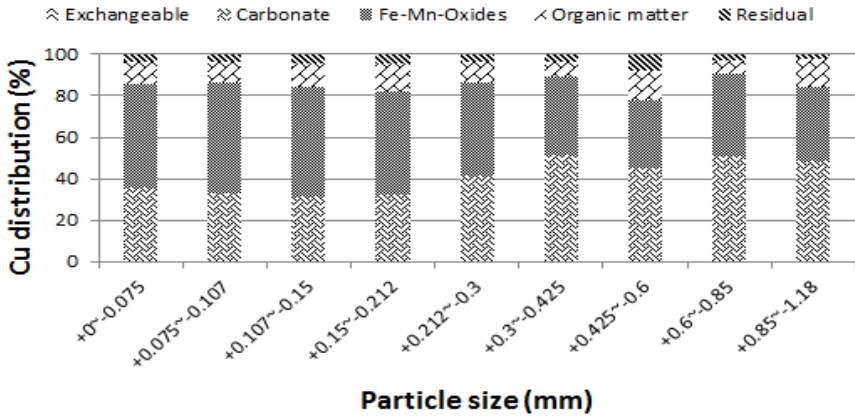


Fig. 25 사격장A Cu 형태 분포

Fig. 26의 Zn은 1,2,3 단계 총합이 90% 정도로 이런 결과가 나타난 원인은 중금속의 산화환원 전위와 관련이 있음을 판단하였다.

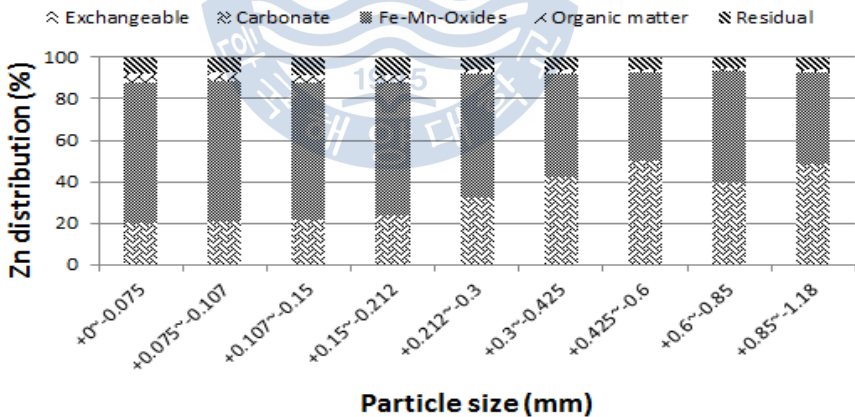


Fig. 26 사격장A Zn 형태 분포

사격장B 토양의 경우 사격장A 토양과는 다소 다른 경향을 나타내었다. Fig. 24 ~ Fig. 26의 중금속(Pb, Cu, Zn)에 대한 연속추출법 결과 모두가 미립자로 갈수록 1, 2, 3단계 총합이 증가하는 경향을 보였다. Fig. 24의 Pb 경우 유기물 결합태가 큰 입도 구간에서 높은 결과가 나타났다.

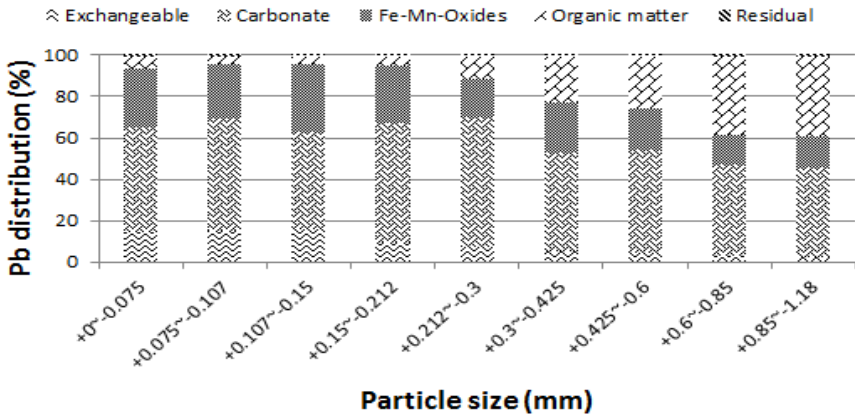


Fig. 27 사격장B Pb 형태 분포

Fig. 28의 Cu와 Fig. 29의 Zn은 Fig. 27의 Pb와는 다르게 4단계 유기물결합태가 낮게 나타나고 5단계 잔류성형태가 높게 나타났다. 시료의 특성상 유기물의 양이 많지 않고 4단계에서 첨가되는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 영향으로 금속이 산화될 경우 실제 유기물결합태가 아님에도 추출될 가능성이 있어 4단계에서 Pb, PbO, Cu를 사용하여 추출가능성을 확인하였다.

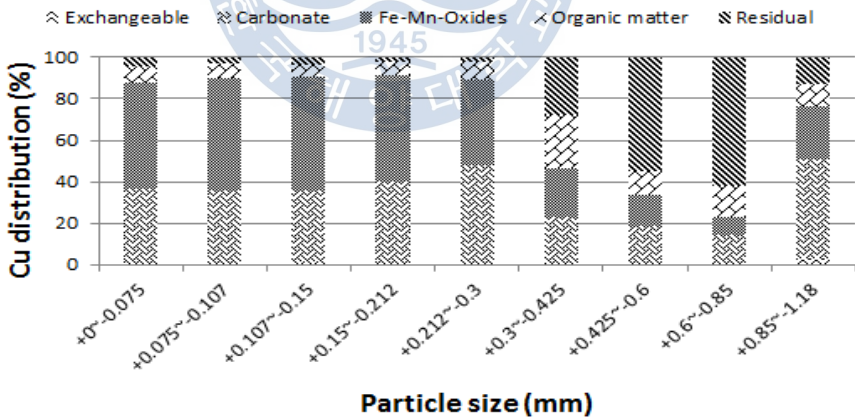


Fig. 28 사격장B Cu 형태 분포

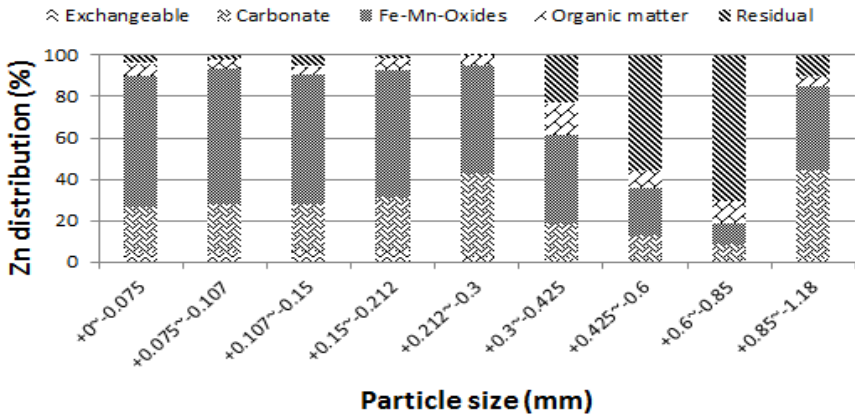


Fig. 29 사격장B Zn 형태 분포

연속추출 결과는 원시료의 왕수침출에 의한 총량분석 결과와 비교하여 유사한 결과를 확인하여 신뢰도를 확보하였다. Fig. 30과 Fig. 31의 신뢰도 분석 결과는 연속추출법으로 추출된 중금속의 총합과 왕수추출에서 추출된 중금속을 농도로 표현하여 비교해본 결과 연속추출 결과와 왕수추출 결과가 유사하게 나타났다.

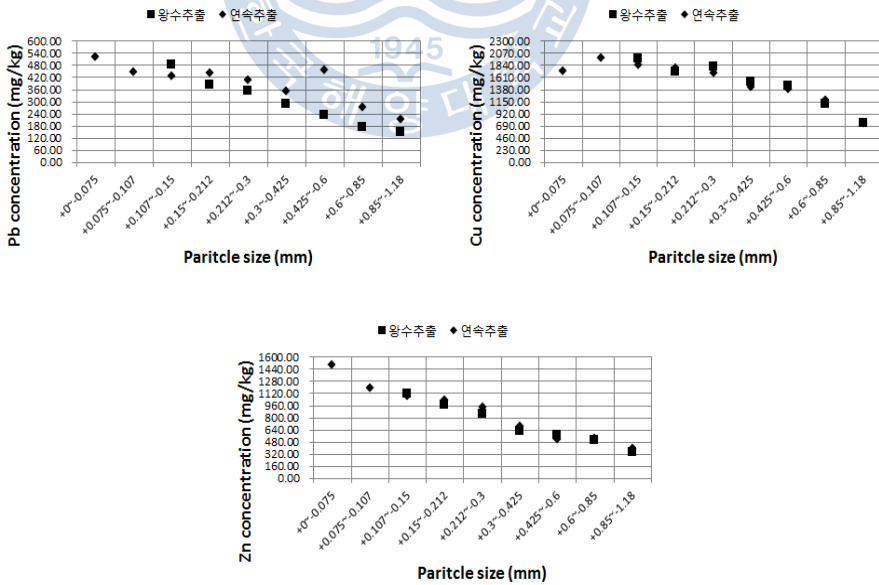


Fig. 30 사격장A 연속추출법-왕수추출 비교 (신뢰도 분석)

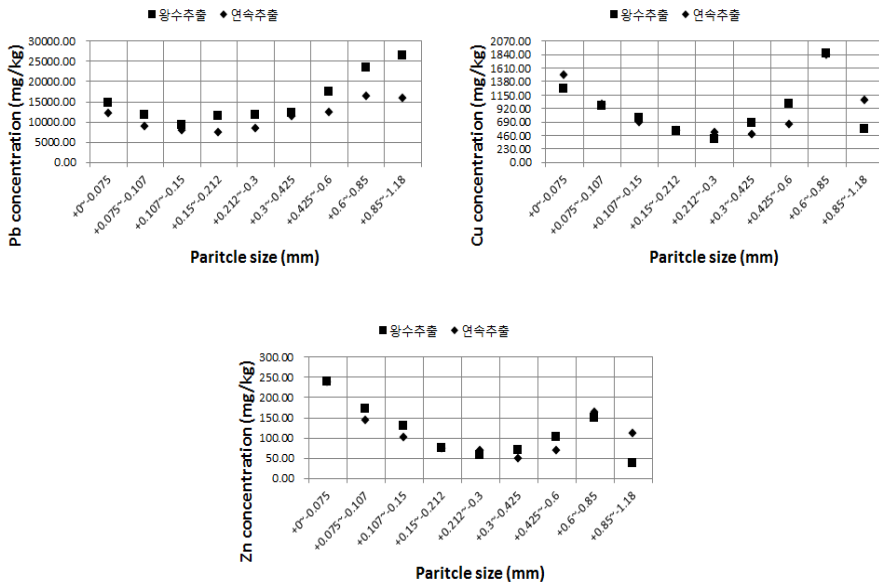


Fig. 31 사격장B 연속추출법-왕수추출 비교 (신뢰도 분석)

#### 4.1.2 구연산 침출

Fig. 32은 구연산 농도를 변화 시켰을 때 Pb에 대한 침출율을 나타낸 것이다. 0.1M에서 침출율은 입도범위 0.15mm ~ 1.18mm의 총 6구간에서 24.58%, 43.07%, 44.66%, 48.22%, 54.71%, 50.26%로 나타났으며, 구연산 2.0M에서는 81.06%, 87.86%, 84.97%, 89.69%, 86.53%, 86.67%으로 나타났다. 구연산 농도가 증가함에 따라 침출율을 증가하는 것으로 나타났으며 구연산 1.0M이상에서는 증가율이 둔화되는 것으로 나타났다.



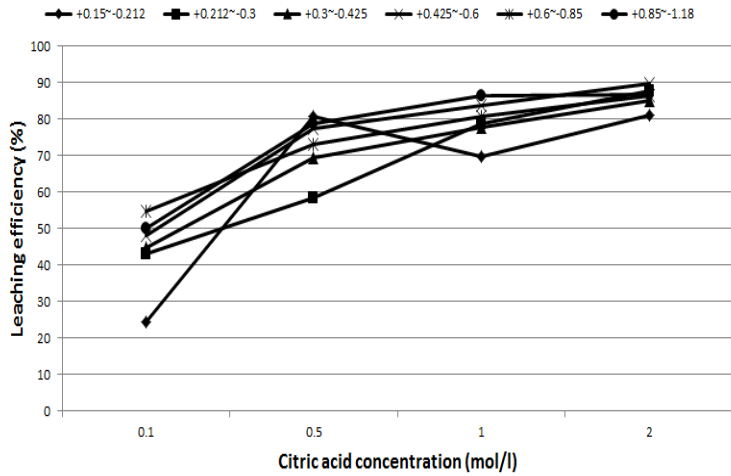


Fig. 32 구연산 농도에 따른 Pb 침출율

Fig. 33는 Cu에 대한 침출율을 나타낸 것이다. 0.1M에서 침출율은 입도범위 0.15mm ~ 1.18mm의 총 6구간에서 72.43%, 69.49%, 66.36%, 63.96%, 61.43%, 73.08%로 나타났으며, 구연산 2.0M에서는 86.50%, 83.88%, 80.27%, 80.96%, 81.79%, 82.64%으로 나타났다. 구연산 농도가 증가함에 따라 침출율은 증가하는 것으로 나타났으며, 구연산 0.5M 이상에서 증가율이 둔화되어지는 것으로 나타났다.

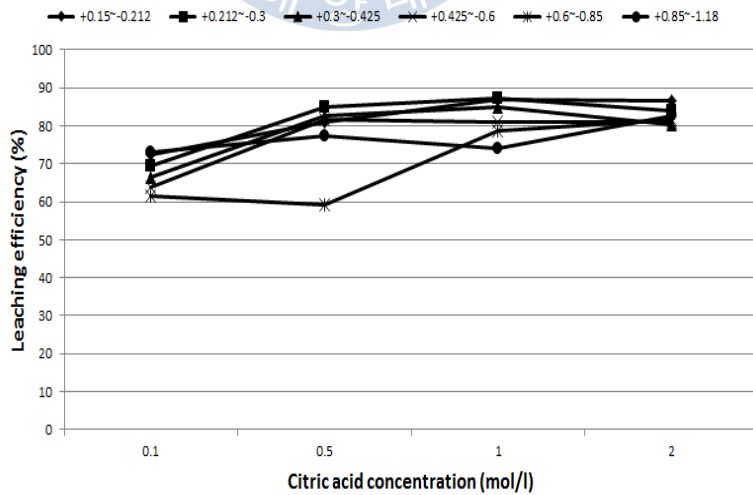


Fig. 33 구연산 농도에 따른 Cu 침출율



Fig. 34는 Zn에 대한 침출율을 나타내었다. 0.1M에서 침출율은 입도범위 0.15mm ~ 1.18mm의 총 6구간에서 78.08%, 74.21%, 74.77%, 77.84%, 68.80%, 74.91%로 나타났으며, 구연산 2.0M에서는 81.42%, 88.92%, 82.29%, 82.47%, 86.54%, 53.24%으로 나타났다. 구연산 농도가 증가함에 따라 침출율은 증가하는 것으로 나타났다.

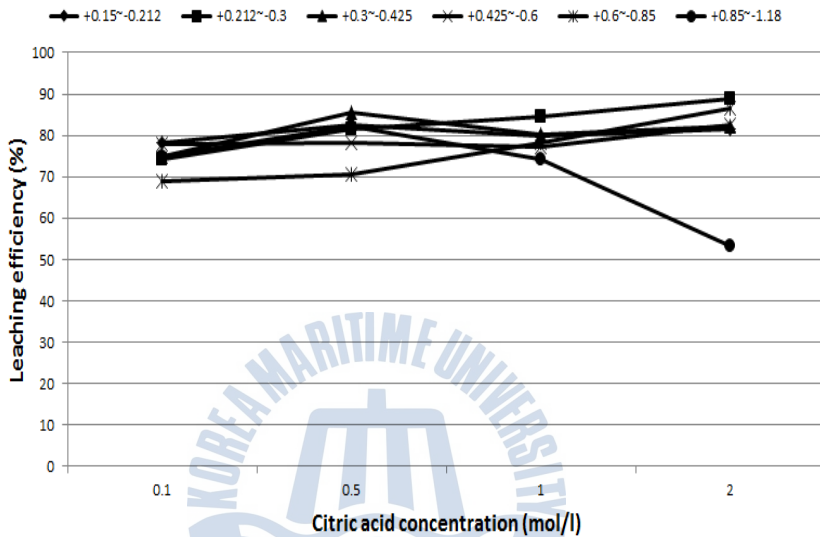


Fig. 34 구연산 농도에 따른 Zn 침출율

Fig. 32 ~ Fig. 34에서 구연산 농도에 따른 침출율에 가장 큰 영향을 받는 중금속은 Pb로 나타났으며 침출율 변화가 가장 적은 중금속은 Zn으로 나타났다.

#### 4.1.3 연속추출법(1~3)와 구연산 2M 침출율 비교

Fig. 35은 Pb가 2M 구연산에서 2시간 침출 후 침출율과 연속추출법에서 이온 교환태, 탄산염결합태, 산화물결합태의 Pb 추출율 합을 비교한 것이다. 추출율 차이는 입도 구간별로 0.59%, 1.05%, 0.58%, 37.60%. -3.27%, 3.02%로 나타났으며, 0.425mm ~ 0.6mm의 구간을 제외한 나머지 구간의 차이는 최대 ±3% 정도로 유사한 것으로 나타났다. 0.425mm ~ 0.6mm 구간의 실험결과는 토양시료의 특성상 시료의 불균질로부터 발생한 결과로 생각한다.

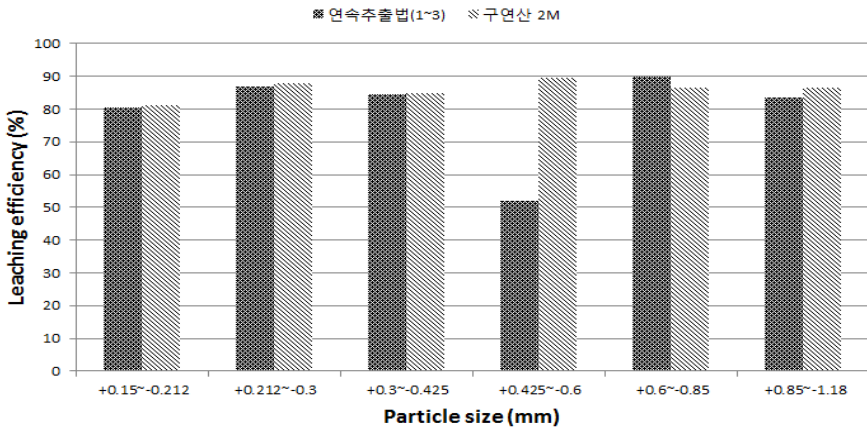


Fig. 35 침출거동 분석 (사격장A Pb)

Fig. 36은 Cu가 2M 구연산에서 2시간 침출 후 침출율과 연속추출법에서 이온 교환태, 탄산염결합태, 산화물결합태의 Cu 추출을 합을 비교한 것이다. 추출율 차이는 입도 구간별로 4.02%, -2.83%, -8.87%, 3.07%, -8.93%, -1.99%로 나타났으며, 0.3mm ~ 0.425mm, 0.6mm ~ 0.85mm 구간을 제외한 나머지 구간에서는  $\pm 4\%$  이하의 차이를 보였다. 0.3mm ~ 0.425mm, 0.6mm ~ 0.85mm구간의 실험 결과는 토양시료의 특성상 시료의 불균질로부터 발생한 결과로 생각한다.

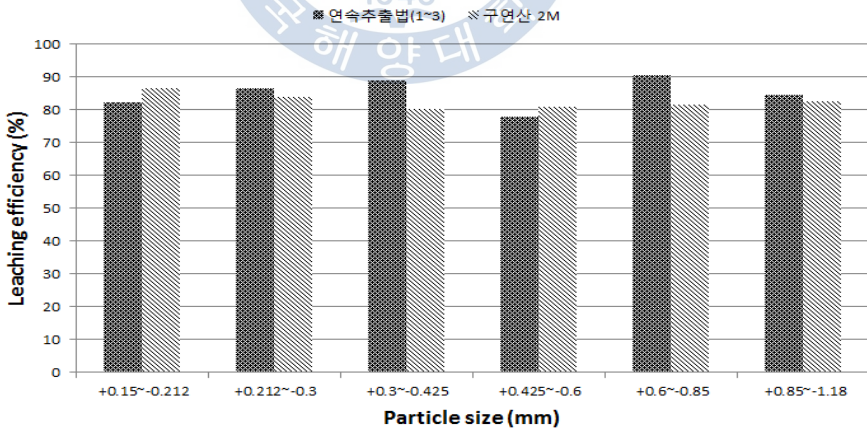


Fig. 36 침출거동 분석 (사격장A Cu)

Fig. 37은 Zn이 2M 구연산에서 2시간 침출 후 침출율과 연속추출법에서 이온 교환태, 탄산염결합태, 산화물결합태의 Zn 추출을 합을 비교한 것이다. 추출율

차이는 입도 구간별로 -6.11%, -3.22%, -9.51%, -10.22%, -6.92%, -39.76%로 나타났다.

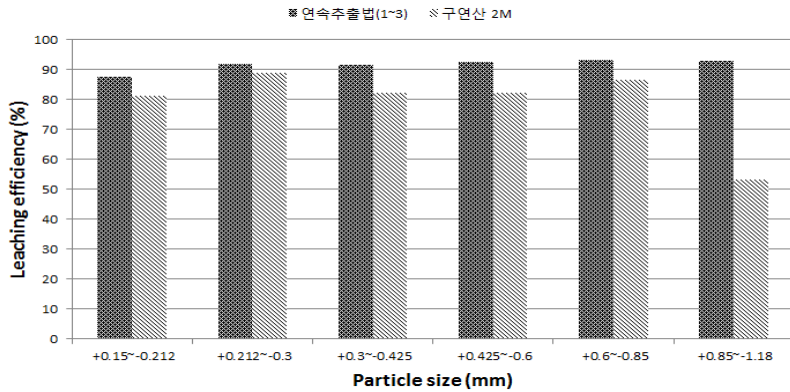


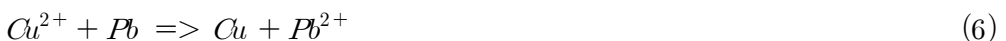
Fig. 37 침출거동 분석 (사격장A Zn)

Fig. 35 ~ Fig. 37의 결과는 구연산의 침출능력은 이온교환태, 탄산염결합태, 산화물결합태로 판단되며 침출되지 않은 유기물결합태, 잔유물형태를 제거하기 위해서는 추가적인 방안이 필요하다고 생각한다.

#### 4.1.4 4단계 유기물결합형태의 침출동향

4단계에서 토양을 대신하여 금속상의 시료를 넣어 추출실험을 수행 해본결과 금속상의 중금속도 추출되는 것을 확인하였다. Fig. 38의 Pb는 단독으로 있을 때보다 Cu와 함께 있을 때 추출효율이 증가하는 경향을 나타내었다.

또한 Fig. 39의 Cu는 단독으로 있을 경우가 Pb와 같이 있을 경우보다 추출농도가 높게 나타났다. 이는 두 금속사이의 산화 환원 전위와 관계된 것으로 판단된다. 식 (7)는 Cu와 Pb의 산화환원전위를 나타낸 것이다. 식 (6)의 반응식으로 반응이 진행될 때 산화환원전위를 계산하여 본 결과를 토대로 금속상의 중금속이 4단계에서 추출되는 원인은 사용되는 시약의 높은 산화력에 기인하는 것을 판단하였다.



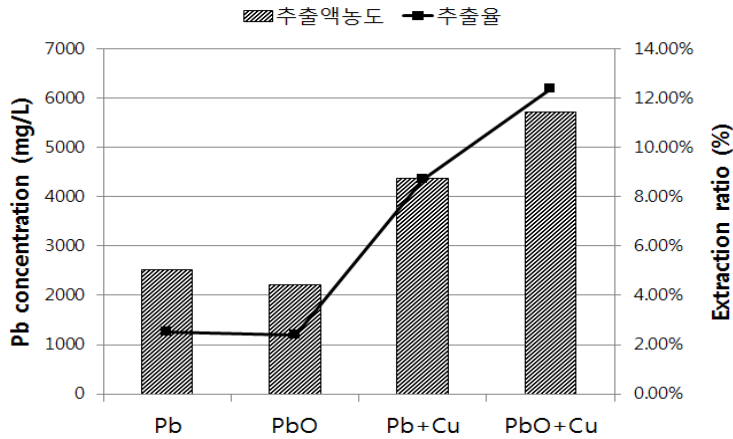
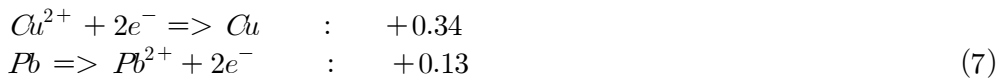


Fig. 38 금속시약을 사용한 4단계 추출 (Pb)

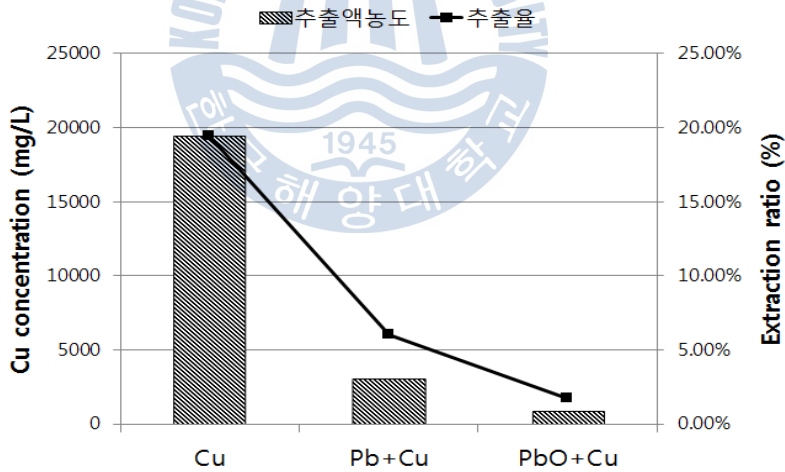


Fig. 39 금속시약을 사용한 4단계 추출 (Cu)

유기물함량분석은 LOI(Loss on Ignition)법(Wilke, Berndt-Michael, 2005)을 사용하였다. LOI법은 550±25℃에서 유기물을 연소시켜 연소 전후 질량변화를 계산하여 유기물의 함량을 분석하는 방법이다. 유기물함량분석을 수행한 목적은

연속추출결과 유기물결합태로 분류된 중금속이 실제로 유기물결합태인지 확인하는 간접적인 방법으로 금속농도와 유기물함량의 연관성이 있을 것으로 생각하여 수행하였다.

Fig. 40에서 사격장A 토양의 유기물함량은 입도가 커짐에 따라 낮아지는 것으로 나타났으며 연속추출 4단계 금속 농도와 비교한 결과 유사한 경향이 나타났다. 연속추출 4단계에서 추출된 금속이 유기물결합태임을 간접적으로 확인하였다.

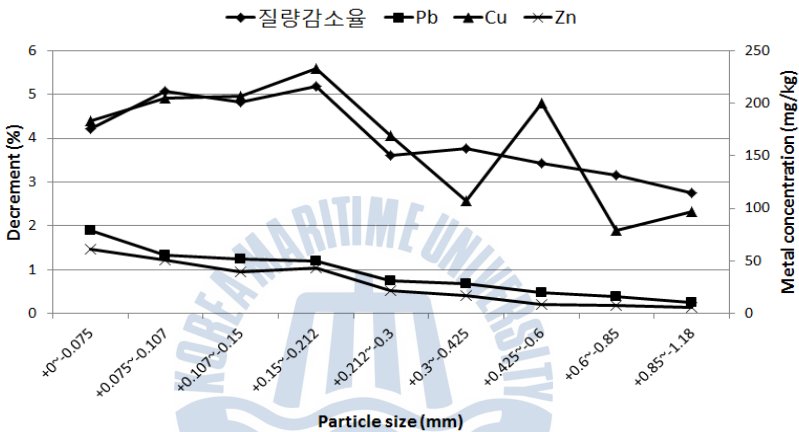


Fig. 40 사격장A 유기물함량-4단계 금속농도 비교

Fig. 41에서 연속추출 4단계의 중금속 백분위와 유기물함량 비교결과 유기물결합태 백분위는 Cu가 높게 나타났으며 Pb, Zn 순이었다. Zn의 유기물결합태 비율이 낮게 나타난 것은 금속별 산화환원 전위 차이로 판단한다.

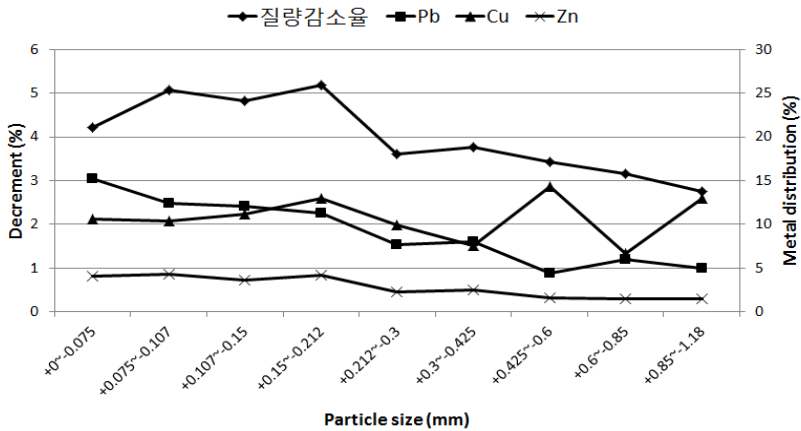


Fig. 41 사격장A 유기물함량-4단계 금속비율 비교

Fig. 42의 사격장B 토양 유기물 함량은 입도가 커짐에 따라 낮아지는 경향을 보였으며 연속추출 4단계 금속농도와 비교한 결과 상관성이 낮은 결과가 나타났다. 이러한 결과가 나타난 이유는 연속추출 4단계에서 사용되는 시약의 높은 산화력에 기인하여 금속상의 중금속이 추출될 가능성을 생각하였으며 금속시약을 사용한 연속추출 4단계에서 금속상의 중금속도 추출될 수 있음을 확인하였다.

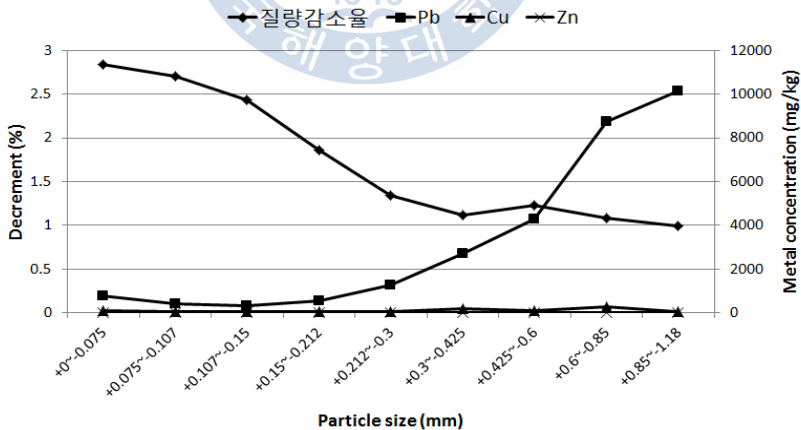


Fig. 42 사격장B 유기물함량-4단계 금속농도 비교

Fig. 43의 연속추출 4단계 중금속 백분위와 유기물함량을 비교한 결과 유기물 결합태 백분위는 Pb, Cu, Zn 순으로 나타났으며 Pb의 백분위가 높게 나타난 원



인은 금속상으로서 연속추출 4단계 시약의 강한 산화력에 인한 결과라 판단되며 Zn의 백분위가 다른 중금속에 비해 낮은 것은 금속별 산화환원전위 차이로 생각한다.

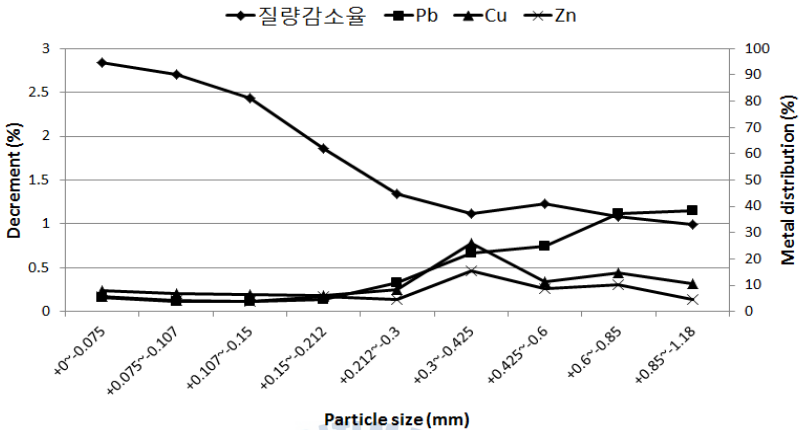


Fig. 43 사격장B 유기물함량-4단계 금속비율 비교

#### 4.1.5 중액선별

중액선별은 중액의 비중을 조절하여 목적 물질과 그 이외 물질을 분리해내는 방법으로 비중선별 가능성을 확인해보기 위해 수행하였으며 본 연구에서는 소듐폴리텡스테이트를 사용하여 비중 2.85의 중액을 만들어서 수행하였고 고액분리는 원심분리기를 사용하여 26500G에서 15분간 분리한 후 가벼운 물질과 무거운 물질을 분리하였다. 사격장A 시료를 사용하여 수행하였으며 입도구간은 일반적으로 비중선별 효율이 떨어지는 0.150mm 이하와 오염물을 육안으로 구분해 낼 수 있는 1.18mm 이상을 제외하고 6개 구간으로 나누어 수행하였다.

Fig. 44에서 토양 내 Pb는 중액선별 이후 분석가능농도 이하로 제거된 것을 확인할 수 있었으며 Pb의 대부분은 금속상 형태로 존재하고 있음을 추정할 수 있어 대부분의 Pb는 물리적 선별로 제거가 가능함을 알 수 있다.

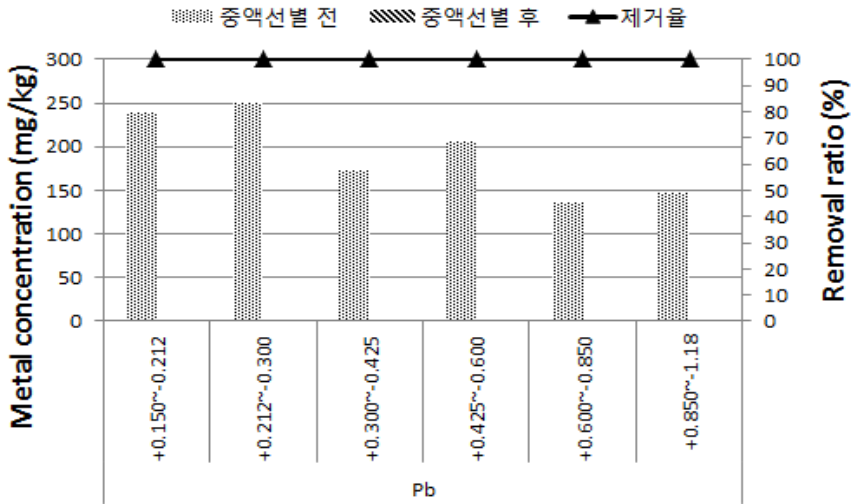


Fig. 44 사격장A 중액선별 (Pb)

Fig. 45에서 Cu는 중액 선별이후 입자크기에 따라 약 50% ~ 80%까지 제거된 것을 확인할 수 있었으며 나머지 부분은 물리적 선별이 불가능함을 할 수 있었다. 중액선별로 제거되지 않은 Cu의 경우 탄산염 또는 산화물 형태로 토양입자 표면에 코팅되거나 비중이 낮은 다른 물질과 물리적으로 붙어 있는 형태라고 추정할 수 있다.

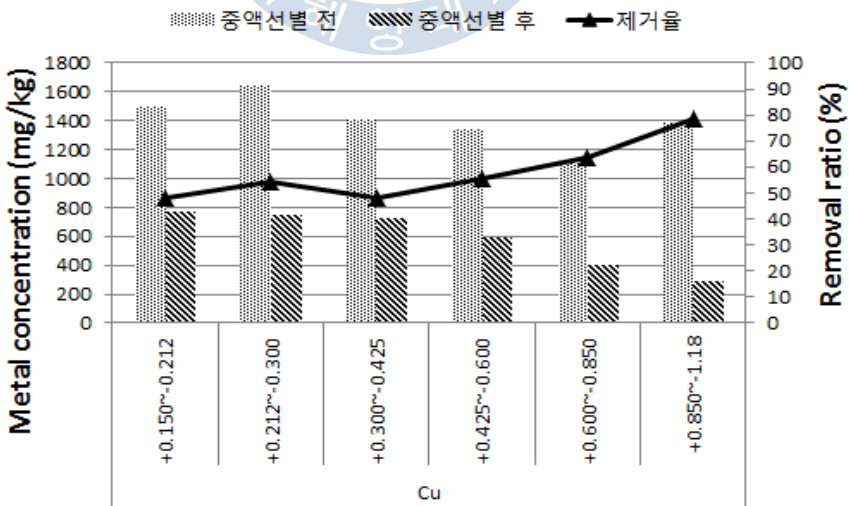


Fig. 45 사격장A 중액선별 (Cu)



Fig. 46에서 Zn은 입도구간의 입자크기가 커질수록 Zn 농도가 낮아지는 것이 확연히 구별 되었으며 미립의 경우 거의 제거되지 않고 입자가 커지더라도 제거율이 낮게 나타났으며 토양에 포함된 Zn은 물리적 선별로 처리가 어려움을 판단할 수 있다.

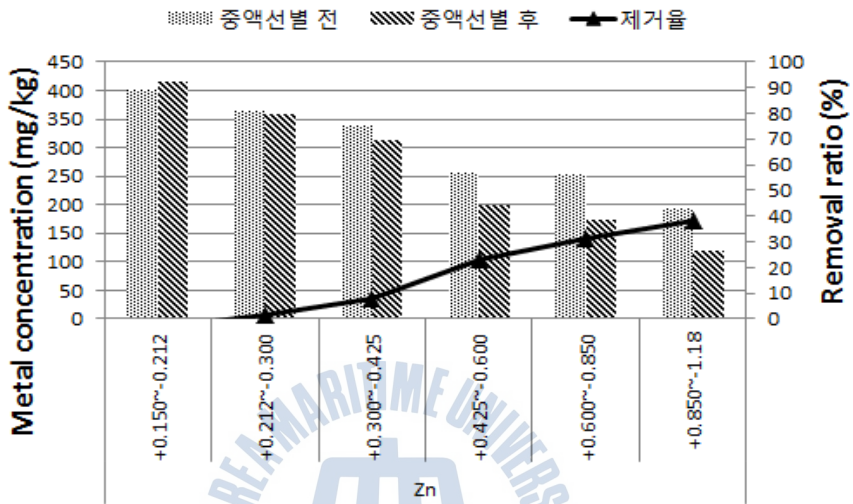


Fig. 46 사격장A 중액선별 (Zn)

Fig. 44 ~ Fig. 46의 결과가 나온 원인은 오염원 자체가 황동(Cu, Zn 합금)과 Pb로 만들어진 소총의 탄자로 반응성이 큰 Zn이 좀 더 쉽게 풍화되었음을 추정 할 수 있다.

## 4.2 복합처리법

Fig. 47는 구연산 침출만으로는 제거되지 않는 형태가 연속추출법에서 4단계와 5단계 형태라는 것을 기초로 하여 제거방법을 찾아보았다. 연속추출법에서 사용하는 시약의 특성으로 5단계 잔유물 형태로 존재하는 금속상의 중금속이 일부 4단계로 추출되는 것을 확인하였고 앞서 언급한 복합처리법을 적용하였다. 1차 중액선별의 제거율은 Cu는 입도구간 0.15mm ~ 0.212mm에서 56.28%, 54.99%, 0.6mm ~ 0.85mm에서 48.85%, 48.18%가 제거되었고, Zn은 0.15mm ~ 0.212mm에서 19.35%, 16.32%, 0.6mm ~ 0.85mm에서 27.37%, 24.33% 제거 되었

다. Cu가 Zn에 비하여 제거율이 높게 나타났으며 산화환원 전위차이로 존재 형태가 다른 것에 기인하는 것으로 생각한다. 2차 구연산 침출 결과 최종제거율은 Cu는 입도구간 0.15mm ~ 0.212mm 구연산 농도 0.1M, 2.0M에서 각각 90.30%, 94.31% 나타났으며, 입도구간 0.6mm ~ 0.85mm 구연산 농도 0.1M, 2.0M에서 각각 90.22%, 94.55% 제거 된 것으로 나타났다. Zn은 0.15mm ~ 0.212mm 구연산 농도 0.1M, 2.0M에서 74.33%, 78.90%, 입도구간 0.6mm ~ 0.85mm구연산 농도 0.1M, 2.0M에서 각각 87.38%, 88.87% 제거 되었다. Cu는 구연산침출보다는 중액선별에서 제거효율이 좋았고 Zn은 중액선별에서 제거효율보다 구연산침출에서 제거효율이 좋은 것으로 나타났으며 Cu와 Zn의 산화환원 전위 차이로 인한 존재형태의 차이가 원인으로 생각한다.

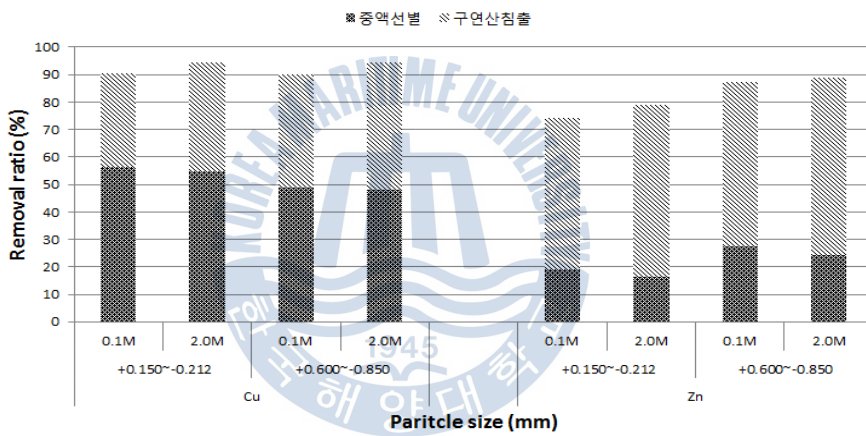


Fig. 47 복합처리법 중금속 제거율

Fig. 48은 복합처리법 후 중금속의 잔류농도를 분석한 결과이다. Cu는 잔류농도 분석결과 143.58mg/kg, 84.29mg/kg, 89.94mg/kg, 50.13mg/kg으로 나타났으며, 토양오염우려기준인 150mg/kg을 만족하는 것으로 나타났다. Zn은 잔류농도 분석결과 108.96mg/kg, 89.53mg/kg, 31.31mg/kg, 27.60mg/kg으로 나타났으며, 토양오염우려기준 300mg/kg을 만족하는 것으로 나타났다. 입도 0.15mm 이상의 토양은 단일처리방법을 적용하는 것보다는 1차적으로 물리적 처리를 수행하고 2차적으로 화학적 처리를 수행한다면 처리방법에 따른 단점을 보완하고 화학적 처리에서 소모되는 시간, 시약 등을 줄여줌으로써 경제적인 개선효과도 있을 것으로 생각한다.

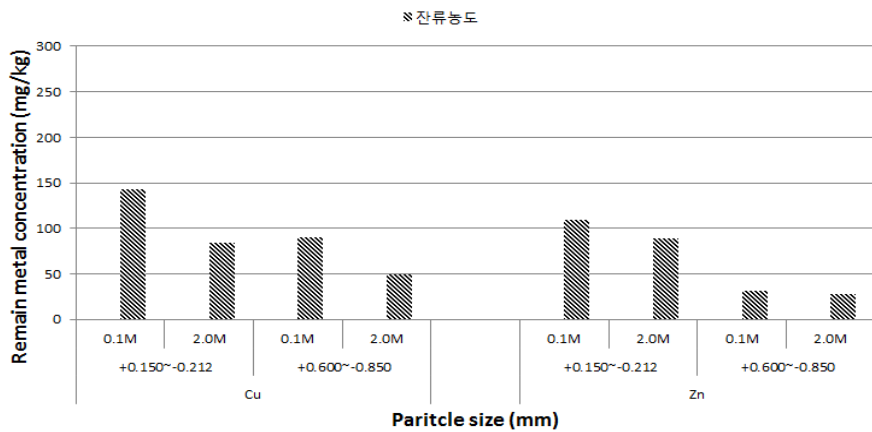


Fig. 48 복합처리법 잔류 중금속 농도



## 제 5 장 결론

본 논문에서는 사격장 중금속오염토 중의 Pb, Cu, Zn 구연산 침출거동을 연구하여 중금속성분을 제거하기 위한 최적 조건을 제시하고자 하였다.

1) 사격장 중금속의 구연산 침출 결과 입도구간 0.15mm ~ 1.18mm 6개 구간에서 구연산 2.0M을 사용하여 온도 50℃, 교반속도 100rpm, 광액농도 10%(10g/100ml)에서 2시간 침출하였을 때 Pb 81.06%, 87.86%, 84.97%, 89.69%, 86.53%, 86.67%으로 나타났으며, Cu는 86.50%, 83.88%, 80.27%, 80.96%, 81.79%, 82.64%, Zn은 81.42%, 88.92%, 82.29%, 82.47%, 86.54%, 53.24%으로 잔류농도 분석 결과 구리의 경우는 구연산 2몰 침출만으로 토양오염우려기준 이하로 중금속을 제거할 수 없음을 확인하였다.

2) 연속추출법을 이용하여 오염토양 중 중금속 성분의 화학형태를 분석한 결과, 사격장 A, 입도구간 0.15mm ~ 1.18mm 6개 구간에서 Pb의 1단계 ~ 3단계 백분위 합은 각각 80.47%, 86.81%, 84.39%, 52.09%, 89.81%, 83.65%, Cu는 82.48%, 86.72%, 89.15%, 77.89%, 90.73%, 84.64%, Zn은 87.54%, 92.15%, 91.81%, 92.69%, 93.47%, 93.00%로 나타났으며 4단계 백분위는 Pb가 각각 15.27%, 12.46%, 12.06%, 11.32%, 7.67%, 8.00%, 4.36%, 5.96%, 5.00%, Cu는 10.59%, 10.36%, 11.14%, 12.98%, 9.97%, 7.52%, 14.33%, 6.72%, 12.99%, Zn은 4.05%, 4.26%, 3.64%, 4.20%, 2.33%, 2.51%, 1.61%, 1.49%, 1.44%로 나타났으며 유기물분석과 4단계 추가실험 결과 유기물 결합형태가 아닌 잔유물 형태로 생각되며 원인은 사용한 시약의 강한 산화력에 근거하는 것으로 판단되었다.

3) 2몰 구연산 침출 결과와 연속추출법 분석결과를 비교하였고 2몰의 구연산은 연속추출법의 5단계 중, 이온교환형태, 탄산염결합형태, 그리고 산화물결합형태를 침출시킬 수 있다는 것을 알 수 있었고, 즉 풍화된 중금속이 구연산에 의해 침출된다고 판단되었다.

4) 입도 0.075mm 이상 토양에 대해서는 1차적으로 물리적 처리법인 중액선별을 수행하였다. 중액선별 결과 토양오염우려기준치 이하로는 제거하지 못하였지만 2차적으로 구연산침출을 수행한 결과 기준치를 만족하는 것으로 나타났으며 중액선별법과 구연산침출을 동시에 사용하는 복합처리법을 적용하여 중금속을 제거한 결과 구연산 0.1M을 사용하였을 때도 토양오염우려기준을 만족하여 시약의 소모를 줄일 수 있을 것으로 생각한다.



## References

- 고일원, 이철효, 이광표, 김경웅, 토양세척에 의한 비소 및 중금속 오염토양의 복원, 한국지하수토양환경학회, Vol.9, No 4, pp. 52~61, (2004)
- 김영우, 국정감사보고자료, (2009)
- 김정대, 토양세척공정에서 광미오염토양 입자크기에 따른 중금속 추출특성, J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19, No. 1, 98-104, (2008)
- 김효식, 최상일, 사격장 납 오염토양 복원을 위한 토양세척시 HCL과 EDTA의 영향 연구, 한국지하수토양환경학회지, Vol. 13, No. 1, pp. 60-66, (2008)
- 서용식, 물리학적 연속탈착을 이용한 오염 미세토양 세척효율 최적화에 관한 연구, 광운대학교 박사학위논문, (2009)
- 서지원, 윤혜은, 토양 중금속의 초음파 연속 추출, 한국광물학회지, Vol. 23, No. 1, pp. 85-91, (2010)
- 설명수, 토양세척 및 식물복원공법을 이용한 중금속 오염토양의 정화에 관한 연구, 조선대학교 박사학위논문, (2011)
- 양지원, 이유진, 국내 오염토양 복원 현황과 기술 동향, Korean Chem. Eng. Res., Vol. 45, No. 4, pp. 311-318, (2007)
- 유경근, 김민석, 이재천, 박성원, 정진기, 납 오염 토양정화를 위한 납의 침출 연구, 응용화학, Vol.12, No. 1, pp. 157-160, (2008)
- 이인화, 설명수, 토양세척법에 의한 클레이사격장 납 오염토양의 정화에 관한 연구, 한국지하수토양환경학회, Vol. 15, No. 5, pp. 23-31, (2010)
- 이종열, 중금속 오염토양의 효율적 복원을 위한 환경친화적 유·무기산 용출제 개발과 현장적용성 평가, 한양대학교 박사학위논문, (2008)

정승우, 토양오염물질의 물리·화학적 특성과 이동성에 따른 환경영향평가 방안, KEI 연구보고서, (2003)

정동철, 이지희, 최상일, 중금속에 의해 오염된 토양에 대한 토양세척기법의 적용성 연구, 한국토양환경학회 Vol. 2, No. 2, 53-60, (1997)

환경부, 토양오염정화가이드, (2007)

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)

Furukawa, M. and Tokunaga, S., Extraction of heavy metals from a contaminated soil using citrate-enhancing extraction by pH control and ultrasound application, J. Environ. Sci. Health, PART A: Environ. Sci. Eng., 39(3), 627-638,(2004)

Li X., Barry J. Coles, Michael H. Ramsey, Iain Thornton, Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP\_AES, Chemical Geology, Vol. 124, pp. 109-123, (1995)

Wasay, S.A., Barrington, S.F., and Tokunaga, S., Remediation of soils polluted by heavy metals using salts of organic acids and chelating agents, Environ. Technol., 19(4), 369-380, (1998)

Tessier A., P. G. C. Campbell, M. Bisson, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, Analytical chemistry, Vol. 51, No. 7, (1979)



## 감사의 글

2011년 2월 학부과정을 마치고, 숨 쉴 틈도 없이 대학원생활을 시작하였습니다. 그리고 약 2년 뒤, 2013년 1월 지금 저는 감사의 글을 쓰고 있습니다. 최선을 다해 보냈지만 한편으로는 아쉬운 부분이 많은 지난 2년여의 시간이 이렇게 소중한 결실을 보게 되어 매우 기쁘고 행복합니다.

지난 2년여의 시간은 여러 가지로 정말 힘들었습니다. 무엇보다 쉬운 것이 없었습니다. 스스로에게 욕심이 많았기 때문에 때로는 저 자신을 보지 못하였습니다. 하지만 욕심 덕분에 남들보다 치열한 자세로 공부할 수 있었고, 지금의 결실도 볼 수 있었습니다. 그리고 힘든 과정을 통해 석사학위라는 학문적 성과뿐만 아니라 인생을 살아가는 중요한 가르침도 얻었습니다. 앞으로의 인생에서 다른 사람들에게 도움이 되는 사람이 되어야겠다는 다짐을 하였으며, 그동안 도움을 준 많은 사람에게 진심으로 감사해야 함을 배웠습니다. 너무나도 많은 것을 가르쳐주시고 느끼게 해주신 분들께 석사학위 논문의 감사의 글을 통하여 조금이나마 감사의 마음을 전하고자 합니다.

가장 먼저 지도 교수님이시자 제 인생의 멘토인 유경근 교수님께 마음 깊이 감사의 말씀을 드립니다. “자원처리공학”이라는 다소 생소한 분야에 대해 흥미를 느끼게 해주시고, 이에 대해 공학논문으로 답을 수 있도록 지도해주셔서 감사합니다. 많이 부족한 저를 믿어주셨고 기회도 주셨습니다. 하지만 교수님의 기대에 부응하지 못한 것이 죄송스럽고 저 스스로에게 아쉽습니다. 그 결과 저는 그동안 보지 못했던 저를 볼 수 있었고 한 단계 성장할 수 있는 밑거름이 되었습니다. 이것이 끝이 아닌 시작이기에 앞으로 제가 어떻게 해야 될지를 알았다는 것만으로도 큰 수확이라 생각합니다. 항상 따뜻한 마음과 애정이 담긴 격려를 주셔서 정말 감사합니다. 교수님과 함께했기에 이 모든 과정을 잘 마무리 할 수 있었습니다.

다음으로 장원일 교수님께 진심으로 감사의 말씀을 드리고 싶습니다. 대학



교 4년을 지도교수님으로 저의 인생의 방향을 잡도록 도와주셨고 대학원 진학 후에도 중요한 때 순간에 좋은 말씀해주셔서 감사합니다. 바쁘신 와중에도 제 논문이 발전할 수 있게 고민해주시고 지도해주셔서 감사합니다. 교수님께서 보여주시는 인자하심과 부드러운 성품, 그리고 연륜을 정말 배우고 싶습니다. 논문 심사 때 해주신 칭찬과 격려의 말씀은 학문의 의미와 가치를 잊지 말라는 의미로 이해하고 항상 저 스스로를 발전시킬 수 있도록 노력하겠습니다. 대학교, 대학원 6년이라는 기간 동안 지도해주셔서 정말 감사합니다.

그리고 윤지호 교수님께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다. 지난 6년간 많은 가르침을 주셨고 지난학기에 “고급기기분석” 과목을 수강하면서 쉽게 접해볼 수 없는 분석장비를 다루어 보았고 배울 수 있었습니다. 여러 분석장비의 원리를 이해하고 사용법을 배움으로써 연구결과를 여러 방면에서 검토해 볼 수 있었고 지금의 석사학위논문을 완성할 수 있었습니다. 교수님께서 가르쳐주신 학자로서 문제에 접근하는 태도를 마음 깊이 새기도록 하겠습니다.

또한 저는 이곳에서 많은 교수님의 학문을 입었습니다. 학부과정에서 석유공학에 흥미를 느끼게 해주시고 엔지니어의 자세를 가르쳐주신 임종세 교수님, 항상 따뜻한 미소로 물리탐사 분야를 가르쳐주신 신성렬 교수님, 항상 좋은 모습으로 저를 봐주시는 정우근 교수님, 자원경제 분야를 통하여 경제 감각을 익히게 해주신 허지희 교수님 이 자리를 빌어 감사의 마음을 전합니다. 앞으로도 발전하는 모습 보여드리도록 노력하겠습니다. 비록 학교 안에서는 아니지만 연구에 많은 조언과 도움을 주신 한국지질자원연구원 윤호성박사님, 김철수박사님, 전호석박사님, 신도연박사님, 한국광해관리공단 박제현 박사님, 그리고 취업 후 마무리 되지 않은 논문에 관심을 가져주시고 도움을 주신 (주) 영풍 문남일 상무님께 감사의 마음을 전합니다.

대학원 연구실 생활을 함께 하며 울고 웃으며 논문을 완성하는데 도움을 준 이광석선배, 정경배, 임용훈, 권오혁, 이준섭에게 고마운 마음을 전합니다. 그리고 먼저 사회에 진출하여 제가 힘들 때 좋은 이야기와 격려를 해준 김평기 선배에게도 고마운 마음을 전합니다.

대학원 생활을 하면서 힘들 때 격려해주시고 고민을 들어준 강관상선배, 정

진선배, 남병욱선배, 김병수선배 정말 감사합니다. 덕분에 대학원을 마치고 논문을 완성할 수 있었습니다.

언제나 서로에게 힘이 되었던 대학교동기 유덕곤, 이학규에게 고마운 마음을 표하며 한국지질자원연구원에서 열심히 공부하면서 나를 도와준 김수강, 이광훈에게 이 기회에 고마운 마음을 전합니다. 대학교동기이자 모든 과정을 먼저 마치고 학과 조교로서 대학원 생활에 많은 도움을 준 안숙현에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 대학 생활에 항상 힘이 되어주고 후배로서 항상 잘 따라준 노영목, 가끔 사고를 치지만 미워할 수 없는 서영록, 착하고 열정적인데 2% 부족한 조현석, 지금은 사업단 조교를 하고 있으면서 후배 같지 않은 방미선, 항상 열심히 하는 모습을 보여주고 이번에 대학원에 들어간 한병규에게 축하의 말과 고맙다는 말을 전합니다.

마지막으로 제가 지금까지 성장하고 이 자리까지 오는 동안 가장 고생도 많이 하셨고 항상 걱정을 하시면서 저에게 힘이 되어 주신 아버지와 어머니, 힘들 때는 서로 힘이 되어준 형과 여동생에게 진심으로 고맙다는 말을 전합니다.

그밖에 비록 이곳에는 남기지 못하였지만 도움을 주셨던 많은 분들께 감사의 마음을 전하며 2013년 모두들 새해 복 많이 받길 기원합니다.