

비이온성 수지를 이용한 음이온 계면활성제의 흡착에 관한 연구

서양곤 · 안주현 · 허병용
경상대학교 화학공학과 및 환경보전연구소
(1995년 5월 24일 접수)

A Study on Adsorption of Anionic Surfactants with Nonionic Resins

Yang Gon SEO, Jou Hyeon AHN and
Byeong Young HEO

Dept. of Chemical Engineering, and RIEP Gyeongsang National University
(Manuscript received 24 May 1995)

The adsorption of the anionic surfactants, sodium lauryl sulfate (SLS) and sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) anion surfactants from aqueous solutions with nonionic resins, Amberlite XAD-2, XAD-4 and XAD-7 at temperatures in 15~45°C range was studied. Several adsorption isotherm models were used to fit the experimental data. The best results were obtained with the Redlich-Peterson equation and the Freundlich model provided remarkably good fits. For a particular resin at a particular temperature, SDBS was more extensively adsorbed than SLS. The highest adsorption were obtained with XAD-4 resin and the specific surface area of the resins plays a major role in adsorption of the surfactants. Estimations of the isosteric heat of adsorption were indicative of an exothermic process, and their magnitudes manifested a physisorption process.

Key words : Adsorption, Anionic Surfactant, Polymeric Resin, Isotherm, Physisorption, Amberlite

1. 서 론

통상 동일 분자내에 물과 친수기를 적어도 1개와 물과 친화성이 없는 소수기를 공유하고 있는 계면활성제는 일상 생활과 각종 공업에 이르는 넓은 범위로 사용될 수 있고, 다양한 기능을 발휘할 수 있어 널리 활용되고 있다. 계면활성제의 역사는 비교적 오래되어 1917년에 나프탈렌술포산염이 발표된 이후 알킬황산에스테르염 (1928년), 알킬벤젠술포산염 (1933년) 등이 발표되었고, 오늘날 사용되고 있는 중요한 계면활성제의 대부분은 1970년대의 전반까지 보고되었다. 특히 2차 세계대전후 충전제 등의 발견으로 음이온 계면활성제가 합성세제로

사용이 되면서 비누를 대신하게 되고부터 양적으로 질적으로 크게 진보되어, 오늘날 계면활성제는 세제, 섬유처리, 도료, 피혁, 염료, 윤활유 그리고 유화제 등 광범위하게 이용이 되고 있다 (김진일 외, 1993; Myers, 1988). 이런 광범위한 용도로 인해 계면활성제 특히 음이온 계면활성제는 수계에서 흔히 발견될 수 있는 오염물질이고, 우리나라에서도 음용수 수질기준에 0.5 ppm 이하로 규제하고 있다.

1948년 합성세제로 등장한 알킬벤젠술포산나트륨 (ABS)계 세제는 재오염 방지제인 카르복실메틸 셀룰로오스 및 충전제인 트리폴리인산나트륨과 병용함으로써 특히 경수 중에서도 세척력이 상승적

으로 향상된다는 것이 발견되었다. 특히 SO_3^- 기가 카르복실기에 비해 염기성이 작기때문에 ABS 세제는 옷감을 손상시키지 않는 영역의 낮은 pH 조건에서도 강한 세정력을 나타냈다. 따라서 ABS의 생산이 급격히 증가되었고, 결국은 세탁비누의 수요를 증가하게 되었다. 한편 ABS 합성세제는 한 가지 결점이 발견되었는데 그것은 분자 구조상 많은 곁가지(side chain)를 가지고 있어 비누를 분해시킬 수 있는 효소를 가진 수중 미생물의 접근을 방해하게 되어 분해가 되지 않는다는 것이다. 합성세제들이 이와 같이 수중에서 잘 분해가 되지 않음으로써 수중 농도가 증가하게 된다. 또한 합성세제는 5 cm 낙차에서도 거품을 일으키는데 수계에 방류될 경우 수질을 오염시키고 물의 표면에 막을 형성하여 산소의 전달을 막아 하천의 자정 능력을 저하시키고 정수 및 하수처리를 방해하기도 한다.

1965년경 생분해가 어려운 ABS계에서 생분해가 쉬운 직선형 알킬술폰산염(LAS)계로 대체하게 되었다. 우리나라의 합성세제 허가기준은 하수처리장에서 가져온 이미 활성화된 미생물을 사용하여 여름철 수온인 25°C로 하여 7일 동안 분해도를 측정하는 KS법에 바탕을 두고 있고, 90% 이상이 분해되어야 생산할 수 있다. 그러나 우리의 낮은 하수처리율이나 겨울철 수온이 크게 떨어지는 하천환경에는 맞지 않는 문제점을 앓고 있다.

따라서 음이온 계면활성제를 제거할 수 있는 효과적인 방법 중 하나로 흡착법이 선택될 수 있다

(Slejko, 1985). 흡착공정의 채택에 있어서 경제성 평가는 흡착제의 가격, 흡착제의 흡착능력, 흡착제의 재생성과 내구성 등이 중요한 요인이 된다. 특히 흡착공정에서 흡착 평형등온선(isotherm)을 구하는 것은 흡착제의 사용 가능성 여부를 판단하는데 기본적인 단계에 해당한다. 특히 실험적인 흡착 등온선은 주어진 계에 대해 공정의 적용 가능성을 쉽게 판단할 수 있는 흡착 능력을 묘사할 뿐만 아니라, 가장 적절한 흡착제를 선택하며 요구되는 흡착제의 양을 결정하는데 매우 중요한 역할을 한다. 따라서 본 연구에서는 비이온성 고분자 수지인 Amberlite XAD-2, XAD-4 와 XAD-7을 이용하여 음이온 계면활성제의 하나인 sodium lauryl sulfate(SLS)와 sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS)의 넓은 농도 범위를 선택하여 흡착에 관한 연구를 수행하였다. 또한 실험결과를 기존의 평형등온식 모델에 적용하였고, 등량흡착열을 구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용한 흡착제는 Rohm & Haas사에서 제조한 비이온성 고분자 수지인 Amberlite XAD-2, XAD-4 그리고 XAD-7의 세 종류 이었다. 이들의 주요 특성은 Table 1에 나타내었고, 건조

Table 1. Properties of the Amberlite XAD adsorbents

Amberlite	XAD-2	XAD-4	XAD-7
Composition	Polystyrene Nonpolar	Polystyrene Nonpolar	Polyacrylic Ester Intermediate Porality
Hydrated density(g/cm ³)	1.02	1.02	1.05
Specific area(m ² /g)	330	750	450
Mean pore diameter(A)	90	50	80
Porosity(volume %)	42	51	55
Dry resin density (g of dry resin/g of hydrated resin)	0.55	0.54	0.27

수지의 밀도를 제외한 특성치들은 제조회사에서 제공한 값들이다. Amberlite 수지들은 이온교환 중에 수용액이나 유기용매에 상당히 팽윤이 일어난다. 충분히 팽윤된 수지의 건조 무게는 105°C에서 건조기에서 건조했을 때 수화된 시료의 손실된 무게로부터 결정하였다. 건조하기 전에 Buchner 깔대기에서 감압 여과하여 수지와 수지 사이의 수분을 제거하였다. 몇 번의 실험을 통하여 건조 수지의 밀도를 평균 값으로 구하였다.

본 연구에서 수지는 표준체 35 mesh (0.50 mm)와 50 mesh (0.30 mm)사이의 입자들을 분리하여 사용하였다. 고분자 수지에 부착되어 있는 불순물들을 제거하기 위하여 메탄올로 세척한 후 이어서 이온교환수로 세척하여 건조하였다. 그 후 데시케이터에 보관하였다. 사용하기 전에 수지들은 메탄올에 수 분간 담근 후, 충분히 이온교환수로 세척하여 재수화하고 감압 여과 후 사용하였다. 본 연구에서 사용한 모든 용액은 이온교환수를 이용하여 준비하였고, 음이온 계면활성제는 순정화학(일본)의 SLS와 SDBS를 사용하였다. 용액의 pH는 7 근처를 유지하였다. 본 연구에서 사용한 모든 기구는 계면활성제가 포함되지 않은 물로써 충분히 세척하였고, 필요시에는 10% 아세트산을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

수지와 음이온 계면활성제와 평형 관계를 구하기 위하여 SLS의 농도는 0.03~2.0 mmol/L의 범위에 존재하고, SDBS의 농도는 0.07~3.0 mmol/L의 범위에 있는 용액을 각각 준비하였다. 이들 용액의 100 mL에 1g/L의 양에 해당하는 수지를 칭량하여 가하고 5일에서 10일 동안 일정한 온도를 유지하는 shaker에서 흔들면서 평형에 도달하게 하였다. 본 연구에서 온도는 15, 25, 35 그리고 45°C를 선택하였다. 예비실험에서 농도가 낮은 경우에는 3일 이상 방치하면 충분히 평형에 도달하는 것으로 확인하였다. 온도가 낮거나 계면활성제의 농도가 클 경우 평형 도달에 더 긴 시간을 요구되므로 오랜동안 방치하였다.

평형에 도달한 후 남아 있는 용액을 채취하여 계면활성제의 농도를 분석함으로써 평형의 농도와 평형에서 수지에 흡착된 계면활성제의 양을 결정하였다. 계면활성제의 농도는 Standard Method (APHA, AWWA, WPCF, 1992)에 따라 Methylene Blue Active Substance Method (MBAS)를 이용하였다. 이것은 음이온 계면활성제와 methylene blue와의 색깔이 있는 화합물을 생성하는데 기초를 두고 있다. 이 화합물을 클로로포름으로 추출하고 이것의 농도는 파장 652 nm에서 분광광도법 (UV spectrophotometry)에 의해서 측정하였다.

평형에서 수지에 흡착된 계면활성제의 양, q (mol/g of dry resin)는 다음 식으로 계산하였다.

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{M\rho} \quad (1)$$

여기서 V (L)는 용액의 부피, M (g of hydrated resin)은 수화된 수지의 무게, ρ (g of dry resin/g of hydrated resin)는 건조수지의 밀도, C_0 (mol/L)는 수용액 중의 계면활성제의 초기 농도 그리고 C (mol/L)는 평형에서의 농도를 각각 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

Amberlite XAD-2 수지에 대한 수용액으로부터 SDBS의 흡착에 관한 평형 결과는 Fig. 1에, XAD-4에 대한 SDBS의 결과는 Fig. 2에 그리고 XAD-7에 대한 SLS의 결과는 Fig. 3에 각각 나타내었다. 그림들에서 보는바와 같이 수용액 속의 농도가 낮아도 비교적 높은 고체 부하를 얻을 수 있는 favorable형의 흡착 등온선 (McCabe et al., 1993)을 나타내었고, 또한 온도가 증가하면 흡착 능력이 감소하였다. 이와 같은 경향은 사용한 비이온성수지와 계면활성제의 모든 경우에서도 발견되었다.

흡착속도와 탈착속도가 동일한 동적 평형의 개념에 기초를 둔 Langmuir 흡착 등온식과 Freundlich 흡착 등온식은 비록 오래전에 발표되었지만

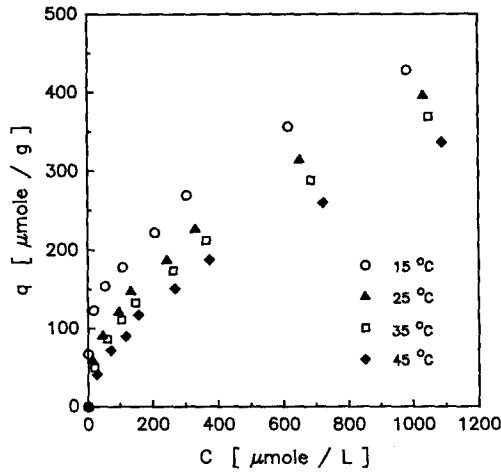


Fig. 1. Isotherms of adsorption of SDBS with XAD-2.
Resin dose : 1g/L.

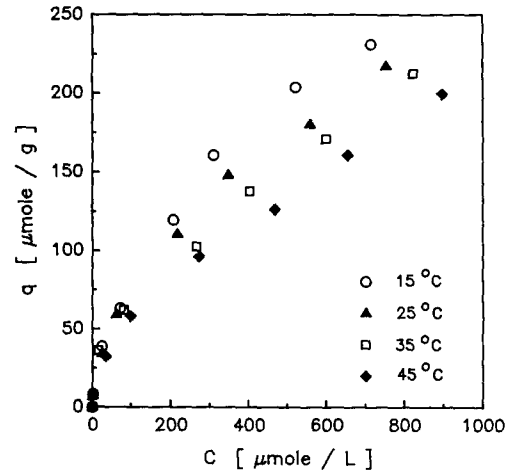


Fig. 3. Isotherms of adsorption of SLS with XAD-7.
Resin dose : 1g/L.

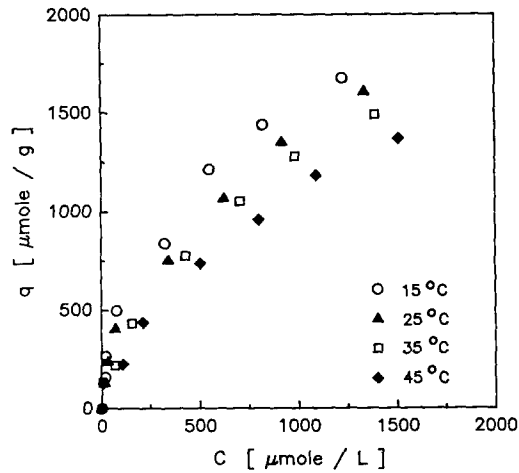


Fig. 2. Isotherms of adsorption of SDBS with XAD-4.
Resin dose : 1g/L.

가장 간단하면서 유용한 등온식으로 알려져 있다. 이들 등온식들은 여러 흡착 실험결과를 잘 만족시키고, 선형화를 통하여 도식법이나 선형 회귀분석 (regression)으로 변수들을 쉽게 구할 수 있다는 장점 등으로 많이 사용되었다. 이러한 단순함과 용이함은 때로는 실험결과와 편차를 나타내기도 하였다. 따라서 3가지 이상의 변수를 포함하는 많은 등온식 모델이 발표되었고 (Kinniberg, 1986), 이들은 보통의 선형 회귀분석으로는 변수들을 예측하

기가 불가능하게 되었다. 그러나 많은 비선형 최소자승법의 computer program이 발표되고 이들은 많은 등온식 모델의 변수의 예측이 가능하게 되었다. Table 2에 여러 가지 흡착 등온식에 대한 모델식과 다른 특성치들을 나타내었다.

Fig. 4에 25°C에서 XAD-4에 의한 SDBS의 흡착 실험결과와 XAD-7에 의한 SLS의 흡착 결과를 Langmuir, Freundlich 그리고 Redlich-Peterson 흡착 등온식 모델에 curve fitting하였다. curve fitting은 Marquadt's algorithm에 기초를 둔 nonlinear least-square computer program (Marquadt, 1963; Kuester and Mize, 1973)을 이용하였다. 실험결과와 모델식에 대한 curve fitting이 잘 이루어졌는지를 알기 위해서는 여러가지 판별기준이 있지만 본 연구에서는 상대 오차의 평균값과 잔류근평균자승오차 (residual root mean square error, RMSE)를 판별기준으로 삼았다.

Fig. 5에 사용된 모든 수지와 계면활성제 및 4가지 온도에 대한 실험결과와 등온식 모델의 상대 오차의 평균값과 RMSE를 비교하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와같이 상대오차의 평균값은 Redlich-Peterson 등온식 모델이 7% 이내로 실험결과와 가장 잘 일치하고 있다. 그리고 Freundlich, La-

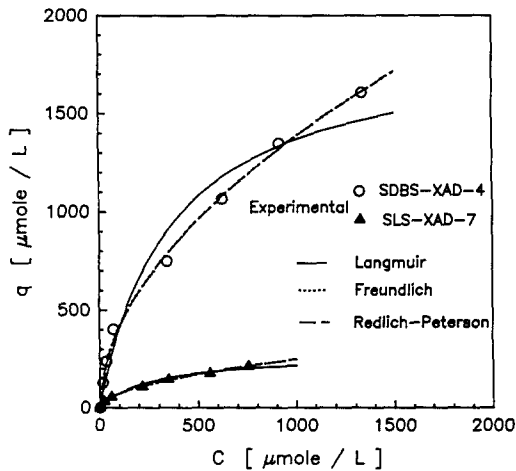


Fig. 4. Results of the fitting of the isotherms of adsorption of SDBS with XAD-4 and of SLS with XAD-7 at 25°C by different isotherm models.

Langmuir-Freundlich 그리고 Toth 등온식들은 8~9%의 상대 오차로 비교적 잘 만족시키고 있지만, Langmuir 등온식은 30% 이상의 상대오차를 나타내면서 상당한 오차를 보이고 있다. Langmuir 등온식은 흡착 자리가 독립적이고 동등하다는 가정에서 출발하므로 낮은 농도에서는 흡착량이 농도에 선형을 나타내지만 농도가 커짐에 따라 흡착제에 대한 흡착질의 친화력은 감소하게 된다. 수지와 계면활성제의 흡착실험에서 농도가 낮은 경우는 흡착량이 농도에 거의 선형을 나타내고 Langmuir 등온식과도 큰 차이를 나타내지 않았다. 이것은 농도가 낮은 경우는 흡착질의 상호작용이 거의 없으므로 monolayer 흡착에 가깝기 때문이다. 그러나 농도가 높은 경우는 흡착질의 상호작용에 의해 multilayer 흡착이 일어나므로 Langmuir 등온식과는 큰 차

Table 2. Characteristics of the isotherm model used

Isotherm	Equation	No. of adjustable parameters	Asymptotic properties	
			Linear at low C	Adsorption maximum at high C
Langmuir	$q = KCM / (1 + KC)$	2	Yes	Yes = M
Freundlich	$q = KC^\beta$	2	No	No
Langmuir-Freundlich	$q = KC^\beta M / (1 + KC^\beta)$	3	No	Yes = M
Redlich-Peterson	$q = KCM / (1 + KC^\beta)$	3	Yes	No
Toth	$q = KCM / (1 + KC^\beta)^{1/\beta}$	3	Yes	Yes = m

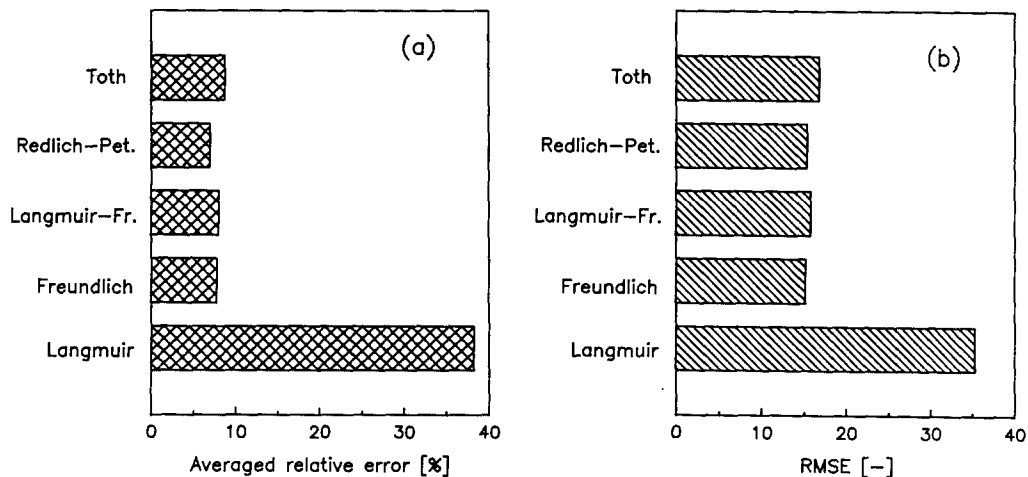


Fig. 5. (a) Averaged relative errors and (b) residual root mean square errors between fitted and experimental adsorption values.

이를 나타내고 Freundlich 등온식에 접근하고 있다.

RMSE는 식 (2)와 같이 정의되고

$$RMSE = \left(\frac{RSS}{m-p} \right)^{1/2} \quad (2)$$

여기서 p는 등온식에 포함되어 있는 변수를 나타낸다. RSS (residual sum of square)는 식 (3)에 의하여 계산할 수 있다.

$$RSS = \sum_{i=0}^m (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3)$$

여기서 m은 실험 data 수를, \hat{y}_i 는 i번째 data에 대한 특별한 등온식으로부터 계산된 값을 나타낸다. 식 (2)에 의해 계산된 RMSE의 경우는 Freundlich와 Redlich-Peterson 등온식이 15내외의 값을 나타내면서 가장 적은 편차를 보였고, Langmuir 등온식의 경우는 역시 큰 오차를 나타내었다. 따라서 고분자 수지를 이용한 계면활성제의 흡착은 Redlich-Peterson 등온식이 실험결과를 가장 잘 나타냈고, Freundlich, Langmuir-Freundlich 그리고 Toth 등온식도 대체로 실험결과를 잘 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6에 25°C에서 사용한 세 수지에 대한 양쪽 계면활성제의 평형에서의 수지에 흡착량을 평형 농도의 함수로 나타내었고, Fig. 7에는 사용한 모든 수지에 대한 SDBS의 최종 제거율을 초기 농도의 함수로 나타내었다. 일정 온도에서 특정 수지에 대해서는 SLS보다 SDBS가 훨씬 더 흡착되는 것으로 나타났다. 이것은 물이 가지는 극성의 특성과 계면활성제가 가지는 극성 부분과 비극성 부분의 양면성에 의해서 설명이 가능하다. 즉 골격 탄화수소의 수 (SDBS>SLS)가 증가하면 소수성 (hydrophobicity)이 증가하게 되고, 이것은 상대적으로 극성이 적은 수지에 더 친화성을 나타내기 때문이다. 수지의 기공보다 분자가 크지 않는 유기산의 흡착에서 유기산의 분자량이 증가할수록 흡착량이 증가한다고 보고한 Gustafson (1968)의 연구 결과에서도 이와 유사한 경향이 발견되었다.

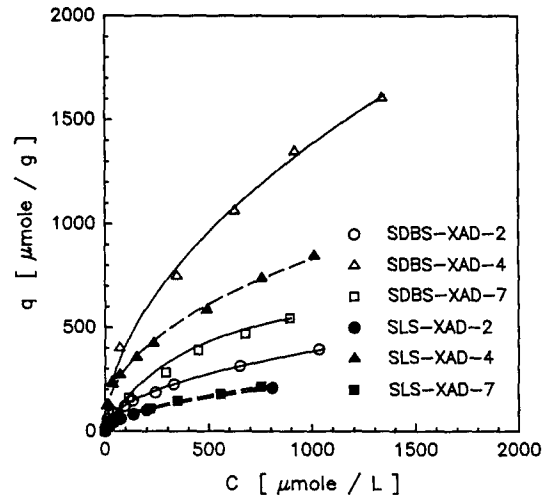


Fig. 6. Comparison of the adsorption at 25°C of SLS and SDBS with XAD-2, XAD-4 and XAD-7.

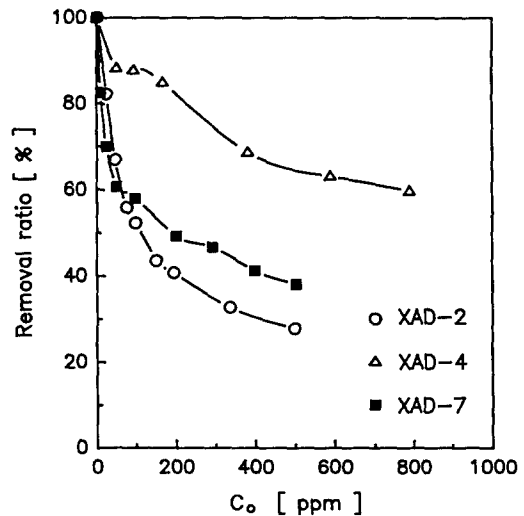


Fig. 7. Removal ratio as function of initial concentration.

사용된 수지 중에서 XAD-4가 가장 높은 제거율을 나타내고 있는데, 이것은 다른 수지보다 높은 비표면적에 의한 것으로 사료된다. 계면활성제는 XAD-4>XAD-7>XAD-2의 순으로 많이 제거되었고, 이것은 수지의 비표면적의 크기 순서와도 일치하였다. 따라서 수지에 의한 음이온 계면활성제의 흡착 제거는 비표면적이 가장 중요한 변수임을 알 수 있다. 한편 수지의 기공의 크기는 흡착에 있어서 중요한 변수로 작용하지 못하였는데, 이것은 기공

의 크기가 수지 입자 내부로 흡착질이 확산해 들어 가는데 주요 방해 요인이 아님을 내포하고 있다. 또한 XAD-2와 XAD-4의 수지의 경우는 비극성으로 dipolar moment가 0.3 debyes이고, XAD-7는 약간 극성을 나타내어 1.8 debyes으로 보고되어 있다 (Garcia-Delgado, 1992). SDBS의 경우 다른 극성 값을 가지는 XAD-2와 XAD-7에 의해서 제거율이 다소 차이를 나타내고 있는 반면 SLS의 경우는 제거율이 거의 차이를 나타내고 있지 않다. 이것은 SDBS와 SLS의 소수성의 차이와 XAD-2와 XAD-7의 극성 차이에 의한 것으로 생각된다. 따라서 수지의 극성의 크기가 계면활성제의 제거에 중요한 변수는 아니지만 다소 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

가장 잘 fitting된 흡착 등온식인 Redlich-Peterson 모델을 이용하여 내삽된 data로 부터 등량 흡착열 (isosteric heat of adsorption), ΔH (KJ/mol)을 Van't Hoff 식을부터 유도된 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\ln\left(\frac{1}{C}\right) = \ln(K_0) - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

여기서 R은 기체상수로써 8.314 J/mol · K이고, K_0 는 상수 그리고 T(K)는 절대온도를 나타낸다.

Fig. 8에 XAD-2에 대한 SLS의 그림을 나타내었다. 일정한 q에서 농도의 역수의 대수 값과 절대 온도의 역수의 관계는 선형을 나타내었고, 최소화

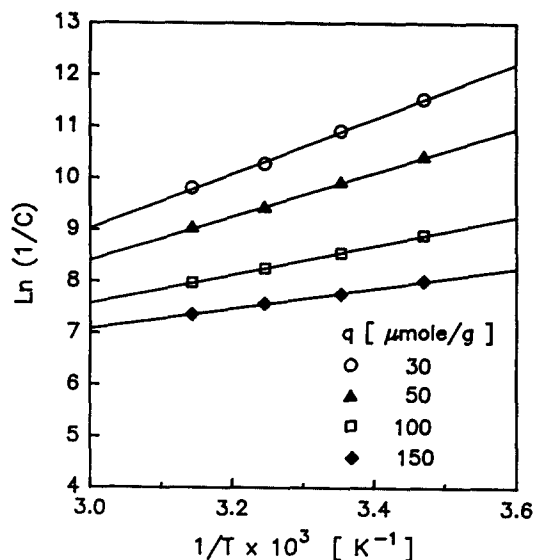


Fig. 8. Enthalpy determination curves for the adsorption of SLS with XAD-2.

승법에 의해서 이들의 기울기를 구함으로써 흡착열을 구하여 Table 3에 나타내었다. 식 (4)에 의해 계산된 등량 흡착열이 항상 음의 값을 나타내므로 수지에 대한 계면활성제의 흡착은 발열과정임을 알 수 있고, 이는 온도가 증가함에 따라서 흡착량이 감소하는 실험 결과와도 잘 일치하고 있다. 흡착질 분자와 고체 표면 사이의 결합의 성질에 따라서 흡착은 물리흡착과 화학흡착으로 분류될 수 있다. 화학흡착은 전자이동을 수반하며 실질적으로 2차원 화학반응인데 반하여, 물리흡착으로 형성된 결합은 van der Waals 및 coulomb 힘으로 묶여 있다.

Table 3. Isosteric heat of adsorption of surfactants with XAD-2

Resin	Resin	q(μmon/L)	ΔH (KJ/mol)
XAD-2	SLS	30	-44.36
		50	-35.50
		100	-23.46
		150	-16.43
XAD-2	SDBS	100	-45.87
		150	-36.47
		200	-29.86
		300	-20.64

따라서 물리흡착은 훨씬 약하여 60KJ/mol 이하의 값 (Yang, 1987)을 나타내며, 이 과정은 쉽게 가역이 가능하다. 흡착열의 크기가 10~50 KJ/mol의 범위에 있으므로 수지에 대한 계면활성제의 흡착은 물리흡착에 해당한다. 또한 흡착량이 증가함에 따라 흡착열의 절대값이 감소하는데, 이것은 에너지 측면에서 훨씬 유리한 빈공간을 우선적으로 차지하는 불균일 표면흡착의 일반적인 경향과 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

비이온성 수지로써 XAD-2, XAD-4 그리고 XAD-7을 사용하여 SDBS와 SLS의 음이온 계면활성제의 흡착에 대한 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다. 비이온성 수지에 대한 SDBS와 SLS의 계면활성제의 흡착은 favorable형의 흡착 등온선을 나타내었고, 이들 실험결과는 Redlich-Peterson 모델로 가장 잘 표현이 가능하였다. 특정 온도에서 특정 수지에 대해 SDBS가 SLS보다 훨씬 잘 흡착이 되었고 이것은 두 계면활성제의 골격탄화수소의 수에 의한 소수성 차이로 설명이 가능하였다. 사용된 수지 중에서는 비표면적의 크기가 가장 큰 XAD-4가 가장 높은 제거율을 나타내었고, 음이온 계면활성제의 흡착제거율은 수지의 비표면적의 순서와 일치하였다. 등량 흡착열의 값은 -10~-50KJ/mol이었고, 수비이온성 수지에 대한 계면활성제의 흡착이 발열과정이며 물리흡착임을 나타내었다.

김 진일, 김 유옥, 유 철모, 이 병선, 1993, 유기공업화학, 보성문화사, 524pp.

Garcia-Degado, R. A., L. M. Cotoruelo and J. J. Rodrigues, 1992, Equilibrium Study of Single-Solute Adsorption of Anionic Surfactants with Polymeric XAD Resins, Sep. Sci. Technol., 27, 975~987.

Gustafson, R. L., R. L. Albright, J. Heisler, J. A. Lirio and O. T. Reid, 1968, Adsorption of Organic Species by High Surface Area Styrene-Divinybenzene Copolymers, Ind. Eng. Chem. Product Research Development, 7, 107~115.

Kinniburgh, D. G. 1986, General Purpose Adsorption Isotherms, Environ. Sci. Technol., 20, 895~904.

Kuester, J. L. and J. H. Mize, 1973, Optimization Techniques with Fortran, McGraw-Hill, Inc., 500pp.

Marquart, D. M., 1963, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, J. Soc. Indust. Appl. Math., 11, 431~441.

McCabe, W. L., J. C. Smith and P. Harriott, 1993, Unit Operations of Chemical Engineering, 5th ed., McGraw-Hill, Inc., 1130pp.

Myers, D., 1988, Surfactant Science and Technology, VCH Publishers, Inc., 351pp.

Slejko, F. L., 1985, Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach Process Evaluation and Application, Marcel Dekker, Inc., 223pp.

Yang, R. T., 1987, Gas Separation by Adsorption Processes, Butterworths, 352pp.

참 고 문 헌