



합류식 하수관거 월류수의 인제거를 위한 응집제 투여 Addition of Coagulants for Phosphorus Removal from Combined Sewer Overflows (CSOs)

손상미¹ · 주티담롱판¹ · 박기영^{1*}

Son, Sang Mi¹ · Jutidamrongphan, Warangkana¹ · Park, Ki Young^{1*}

¹ 건국대학교 사회환경시스템공학과

(2012년 3월 2일 접수; 2012년 4월 13일 수정; 2012년 4월 14일 채택)

Abstract

The coagulation of combined sewer overflows (CSOs) was investigated by jar-testing with several commercial coagulants. CSOs sample showed different characteristics of coagulation from secondary wastewater with three common coagulants, aluminum sulfate, ferric chloride and polyaluminum chloride (PACl). Jar-tests showed that relatively wide range of optimal SS and T-P removal yielded with alum and ferric chloride compared with cationic polymers, though efficient SS and T-P removal can be achieved with all three coagulants. The decrease of pH was caused by the increase in dosage of aluminum sulfate, ferric chloride and PACl as coagulants. The pH was changed from 7.0 to 4.7 with the dosages of ferric chloride 25 mL/L. Aluminum sulfate revealed pH of 5.0 and PACl was highest pH of 5.4 after dosing of coagulants. The optimal pH to treat CSOs with aluminum sulfate were 6-6.5; with PACl 6-7, and with ferric chloride higher than 7.

Key words : CSOs; Coagulant; Aluminum sulfate, Ferric chloride, PACl, Polymer

주제어 : 합류식하수관거 월류수; 응집제; 황산알루미늄; 염화제이철; PACl, 고분자응집제

1. 서론

산업화 및 도시화가 가속화되면서 개발로 인해 도시가 팽창화되고 이로 인하여 수자원의 오염이 심화되고 있다. 최근까지 우리나라는 수질을 개선하기 위하여 하폐수 등 점오염원의 처리에 주안점을 두고 정책을 추진하였으나, 토지이용의 고도화에 따른 비점오염원의 증가로 인하여 점오염만으로는 수질목표 달성에 어려움이 있다는 사실이 인식되기 시작하였다 (환경부, 2006). 비점오염의 많은 부분은

초기 강우시 우수와 함께 우수토실을 거쳐 차집관거를 통해 하수처리장으로 이송된다. 그러나 차집관거 용량 이상의 우수가 발생하면 차집관거로 유출되지 못하고 직접수계에 방류되는데 이를 합류식 하수관거 월류수(CSOs: Combined Sewer Overflows)라고 한다. 또한 CSO가 하천이나 호수로 유입되면 이들의 수질기준을 적절히 유지시킬 수 없어 하천 생태계를 위협하는 또 하나의 문제로 대두되고 있다(위터저널, 2004). 국내에서는 합류식하수관거 월

* Corresponding author Tel: +82-2-450-3736, Fax: +82-447-3637, E-mail: kypark@konkuk.ac.kr(Park, K.Y)

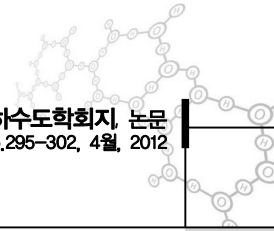
류수 및 초기우수 등 오염에 대한 저감방안이 요구되고 있으나, CSO 및 초기우수에 대한 처리특성과 처리시설에 대한 연구와 기초 자료가 부족한 실정이다(방기웅과 이준호, 2001; 한정균등, 2009).

CSO가 발생하면 미처리 하수와 비점오염원이 섞여 유출되는데 부유물, 유기물, 병원균 및 영양물질이 수계로 방류되어 용존산소의 감소 및 부영양화를 초래하는 원인이 된다(El Samrani et al., 2004). CSO에서 발생하는 오염물질은 인라인 저류시설과 이어지는 처리로 감소시킬 수 있다(Ab Razak and Christensen, 2001). 저류시설의 경우 침강속도 0.03 m/min에서 부유고형물(SS) 제거율은 60-80% 정도 되지만 중금속을 비롯한 입상이 아닌 물질 및 변화하는 유량에 대응하는 데는 한계가 있다고 한다(Nascimento et al., 1999). 우리나라에서도 CSO 및 초기우수의 유출 특성 및 처리시설에 대한 기초적 연구가 매우 부족한 실정이지만(방기웅과 이준호, 2001), CSO 처리방안으로 발생원제어, 차집용량의 확대, 하수 유량제어, 분류식 하수관거로의 교체, 스월조절조, 화학적 처리법 등이 제시되었다(한정균 등, 2009). 그 중 하이드로사이클론의 원리를 사용하는 와류형장치가 많이 보고되어 있다. 와류형처리 장치는 CSO의 특성이나 장치의 구성형태, 크기, 부하 등에 따라 차이가 있지만 대체로 부유고형물(SS)의 제거효율은 그다지 높지 않은 것으로 보고되고 있다(Geiger, 1998; 한정균 등 2009). 지금까지 대부분의 CSO 처리시설은 부유성 고형물질의 제거가 주된 목적이며 영양염류 및 중금속의 제거효율은 낮은 편이다(손상미 등, 2010). 일반적으로 국외에서는 CSO의 고형물(TSS) 및 중금속을 제거하기 위하여 고도처리가 사용되기도 한다(Paulson과 Amy, 1993). CSO 고도처리시설 중 일부는 처리효율을 높이기 위해 응집제 또는 흡착제를 투입하는 시설도 있으나 유출형의 변화가 심한 CSO 우수의 유출특성을 감안할 때 응집시설의 도입은 비효율적인 측면이 있으나(Gruber et al., 2005) 용존물질의 제거

율을 60%까지 끌어올릴 수 있다고 한다(Plum 1998). 특히 우리나라의 총량오염의 주요규제 항목으로 유기오염물뿐만 아니라 총인(T-P)에 대해서도 주목하고 있으므로 인제거에 대해서도 적극적으로 검토해야 할 필요가 있다.

CSO의 경우도 2차처리수와 마찬가지로 전형적인 화학적 인의 제거 방법은 응집제를 첨가하여 제거하는 것이다. 그러나 이 방법은 슬러지 발생량을 늘리고 슬러지의 인회수가 쉽지 않은 단점이 있지만 비용이 저렴하다. 응집제 첨가에 의한 인의 제거는 오페수중에 응집제를 첨가하여 정인산염을 응집시켜 불용성으로 만들고 이러한 불용성 물질을 침전 또는 여과시켜 분리시키는 방법이다(de Haas et al., 2000). 따라서 이러한 목적으로 사용되는 응집제로는 인산과 결합하여 불용성의 염을 만들게 되는 황산알루미늄과 폴리염화알루미늄(PACl) 등의 알루미늄염이나 염화 제2철과 염화 제1철 등의 철염이 주종을 이루며 여러 가지 폴리머가 이용기도 한다(Koohestanian et al., 2008). 인 1 mg/L에 대하여 알루미늄이온 0.88 mg/L, 철이온 1.8 mg/L가 필요하며 금속이온 1 mg/L당에 생성되는 인산염은 $AlPO_4$ 가 4.5mg/L이고 $FePO_4$ 가 2.7 mg/L이다. 또한 알칼리도 성분이 존재하면 수산화물의 플록이 형성되고 알루미늄이온 및 3가의 철이온 1 mg/L당 생성되는 수산화물은 $Al(OH)_3$ 가 2.9 mg/L이고 $Fe(OH)_3$ 가 0.9 mg/L이다. 이와 같이 응집제는 인산이온과 반응하는 것이 아니고 수중에 존재하는 알칼리도 성분과 반응하여 수산화물도 생성하므로 인의 농도가 낮은 처리수를 얻기 위해서는 인에 대한 금속의 Mole비(Al/P, Fe/P)는 1.0이상이 되어야 하며 통상적으로 2.0이상이 되도록 첨가한다(Szabó et al., 2008). CSO의 인을 제거하기 위해서는 하폐수 2차처리수와 달리 유량변화가 심하고 오염물질 농도가 상이하지만 이에 대한 보고는 많지 않다.

따라서 2차 처리수와 CSO의 응집을 비교하였으며 CSO 내 인제거를 위하여 자체스트를 이용하여



몇 가지 약품의 최적응집 특성, 약품주입에 따른 pH 변화 및 최적 응집을 위한 최적 pH 등에 대하여 실험적 연구를 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

본 연구에 사용된 CSO시료는 합류식 하수관거가 설치된 서울시 소재 J물재생센터내 침사지 후단에서 우기시 채취하였으며, 2차처리수와 증류수를 이용하여 대조실험을 수행하였다. Table 1은 실험에 사용한 CSO 수질 및 고도처리 응집처리가 흔히 사용되는 2차 처리수를 나타낸 것인데 CSO는 2차처리수에 비하여 SS, COD, T-N, T-P 등의 농도가 상당히 높다. CSOs 처리장치의 적용은 이러한 CSOs의 수량적 및 수질적 특성을 반영하여야 할 것으로 생각된다.

Table 1. Characteristics of CSOs and secondary wastewater

Samples	Mean and standard deviation					
	pH	COD (mg/L)	BOD (mg/L)	SS (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)
Secondary Wastewater	7.1±0.3	37±8	11.6±3.0	7.4±1.5	11.0±1.9	1.6±0.3
CSOs	6.9±0.5	364±74	187±34	283±201	38.7±9.5	4.7±0.6

본 연구에 사용된 응집제는 일반적으로 우리나라 하폐수처리에 많이 사용되는 황산알루미늄, 염화제이철, 폴리염화알루미늄, 및 두 종류의 중양이온성 고분자응집제를 사용하였으며 Table 1에 정리하였다. 황산알루미늄(alumilum sulfate, alum 또는 황산반토)의 화학식은 $Al_2(SO_4)_3$ 이고 무수물과 6·10·16·18·27수화물이 있는데 본연구에서는 상온에서 가장 안정한 18수화물을 사용하였다. Alum 응집제 주입률은 일반적으로 10~100ppm의 범위로 사용되며 응집반응의 최적 pH는 6.0~7.0로 알려져 있어 이를 참고하여 주입하였다. 삼가의 철 염 응집제로 염화제이철(ferric chloride; ironIII)은

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 을 사용하였는데 응집 flocc이 무겁고 황갈색을 띤다고 알려져 있다. 폴리염화알루미늄(polyaluminum chloride; PACl)은 일반적으로 수처리에 널리 사용되고 일반식 $Al_nCl_{(3n-m)}(OH)_m$ 을 사용하였다. 고분자응집제는 많은 종류가 나와 있으나 CSO나 하수처리에 사용되고 있는 Diafloc사 제품으로 폴리아크릴산 에스테르계의 중양이온성인 KP-206BH과 이양화학(Yangfloc)의 제품으로 중양이온성이며 CSO나 하수처리를 목적으로 개발된 C-210PH 두 가지를 사용하여 실험하였다.

Table 2. CSOs treatment coagulants used in this study

	Chemical or component	Formula	Molecular weight
Alum	Aluminum sulfate	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	664.4
Iron(III)	Ferric chloride	$FeCl_3$	162.2
PACl	Polyaluminum chloride	$Al_nCl_{(3n-m)}(OH)_m$	500-2,500
Polymer (Diafloc)	Acrylamide, Dimethylaminoethyl acrylate	-	7×10^5
Polymer (Yangfloc)	Polyacrylamide	-	8.5×10^6

2.2 응집 실험방법

본 연구에서는 jar-tester(창신과학, C-UT모델)을 이용하여 CSO의 부유물질 및 총인의 제거에 관하여 연구였다(Fig. 1). Jar-test는 170 rpm으로 급속 교반 2분 및 40rpm의 완속교반 17분을 실시하고 60분간 침전후 상정액을 분석하였다. 실험에 사용된 CSO는 SS 168 mg/L, T-P 4.7 mg/L으로 본 실험에서 평상시의 유입하수보다 약간 강한 농도이었다. CSO와 2차처리수 및 실험과정의 수질분석은 pH, 부유고형물(SS), T-P, COD 등이 측정되었으며 측정방법은 Standard Methods (APHA, 2005)에 따랐다.

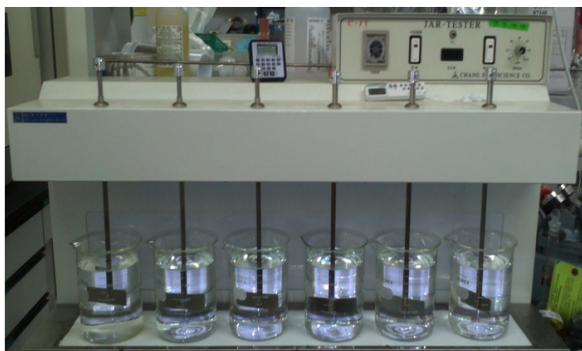


Fig. 1. Jar-test set-up

3. 실험결과

3.1 원수에 따른 응집-응결 특성

전형적인 CSO의 성상은 강우시간에 따라 농도와 유량이 변화하기 때문에 수리학적 체류시간 및 응집제 주입제어 등 처리공정의 운전 방식도 달라져야 한다고 한다(EI Samrani1, 2008). CSO의 인 처리특성을 살펴보기 위하여 증류수 및 하수 2차처리수를 대조군으로 하여 비교 실험하였다. 원수의 특성에 따른 CSO의 응집-응결 특성을 살펴보기 위하여 황산알루미늄(alum), 폴리염화알루미늄(PACl) 및 염화제2철(FeCl₃) 세 가지의 수처리제에 대하여 실험하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 원수의 종류별 인처리 결과는 매우 다르게 나타났다. 증류수의 경우 모든 응집제에 대해서 실험한 0~30mL/L 전 투입량에 대하여 거의 효과가 없었다. 그것은 응집핵의 부족과 알칼리도의 부족으로 일어난 것으로 생각된다. 또한 하수 2차처리수에 대해서는 수처리제의 종류는 최적 처리에 중요한 영향 인자의 하나로 보인다. PACl의 경우 1mL/L에서 최적농도를 보여 세 가지 응집제 중에서 가장 낮은 최적 투입량을 보였으나 투입량이 늘어나면 도리어 인 농도가 다시 증가하였다. 반면에 Alum과 Iron(III)는 비슷한 투입량 대비 처리농도를 보였는데 약 15mL/L 투입량까지 투입량에 비례하여 인농도가 저하되었으며 이후 일정한 낮은 농도를 보였

으며 30mL/L 투입량까지 PACl과는 달리 농도가 증가하는 형태는 보이지 않았다.

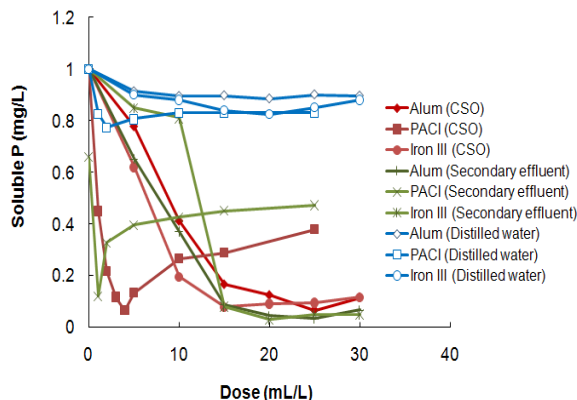


Fig. 2. Removal of soluble P in various wastewater by coagulation

3.2 응집제 종류별 CSO의 수질처리 특성

J물재생센터의 유입 CSO를 대상으로 하폐수처리에 흔히 사용하는 Alum, PACl, Iron (III) 및 두 가지 폴리아크릴아미드계 양이온성 고분자응집제 (Polymer Yangfloc, Polymer Diafloc)을 사용하여 실험하였다. Fig. 3에서 보면 SS제거의 경우 두 가지 Polymer의 특성이 비슷하였는데 약 0.5 mL/L의 적은 투입량에서 최적 제거농도를 보였으나 더 많은 투입량에서는 SS가 증가하고 10mL/L로 증가시키면 처음 농도와 비슷한 수준까지 증가하게 된다. PACl은 Polymer보다는 많은 투입량에서 최적 제거가 일어났지만 Alum과 Iron(III)에 비해서 상당히 적은 농도로도 SS가 제거될 수 있었으나 Polymer에서와 마찬가지로 많이 주입하여 SS가 천천히 증가하였다. Alum과 Iron(III)에서는 비록 Iron(III)가 효과적이지 못하였지만 최적 투입농도가 높게 나타나지만 많은 투입량에서 SS가 다시 증가하지는 않았다.

인의 경우에는 SS와 비슷한 제거 경향을 보였으나 Polymer의 경우 좀더 넓은 범위의 최적 투입량을 보였다(Fig. 4). 그러나 Polymer를 투입하였을 때 높은 투입량에서 SS만큼은 아니지만 인의 농도

가 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. PACl의 경우 최적 투여량에서 T-P제거율이 비교적 양호하였으나 이후 약간 증가하였다. Alum과 Iron(III)의 경우는 최적 투입농도가 SS보다 약간 더 많은 투입량에서 일어났으며 SS에서와 마찬가지로 많이 투여할수록 안정된 처리효과를 보였다.

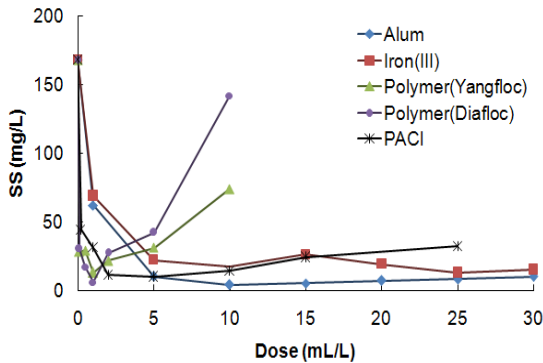


Fig. 3. Comparison of various coagulants for SS removal

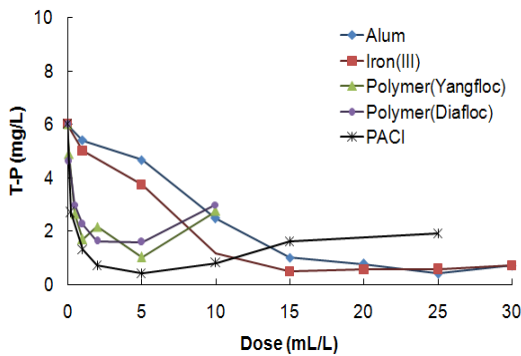


Fig. 4. Comparison of various coagulants for T-P removal

3.3 응집제 투여에 따른 pH 변화

Alum, Iron(III), 및 PACl을 대상으로 응집제 투여에 따른 pH 변화를 살펴보았다. 일반적으로 용액의 pH는 시료의 물리적 화학적 성질을 결정하는데 중요한 요소인데 응집제에 의하여 영향을 받을 수 있다. 응집-응결공정에서 하폐수의 인의 제거는 다음 세 가지 기작에 의하여 제거된다. 부유고형물과 결합된 인산염은 부유고형물 제거될 때 같이 제거된다. 응집제로 사용된 금속에 인하여 생성된 가수분해 산물에 인산염이 직접적으로 흡착된다. 또한

응집제로 사용된 금속염과 인산이 화학침전을 형성하여 제거된다. 따라서 화학침전을 이용한 인제거는 유기물 및 다른 금속염과 같은 많은 요소들에 영향을 받는데 특히 알칼리도에 영향을 받고 pH의 변화를 일으킨다 (Metcalf and Eddy, Inc., 2003; Harper et al., 1997). 인 침전에서 기본적인 반응은 다음과 같다.

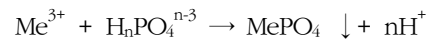


Fig. 5는 투여량의 증가가 pH의 저하와 매우 관련성이 높다는 것을 보여주고 있다. CSO시료의 초기 pH는 약 7.0이었으나 세 종류의 응집제를 5-25 mL/L 투여하였을 때 pH가 하강했다. Alum을 사용하였을 경우 가장 많은 pH 저하는 투여량 20-25

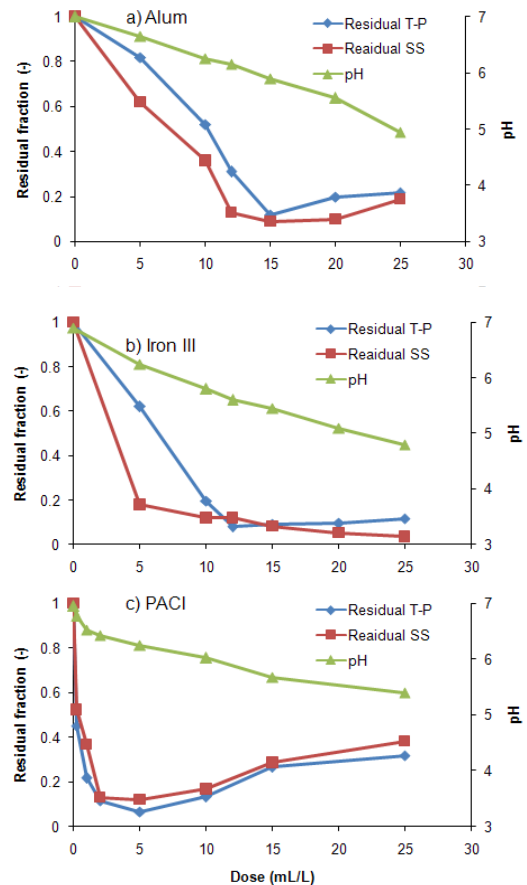


Fig. 5 Effect of Alum and Iron(III) on pH

사이이나 대체로 거의 동일한 속도로 pH가 줄어들었다. Iron(III)를 사용했을 때에는 투여 전 구간 비슷한 속도로 pH가 줄어들었으며 줄어든 폭은 Alum에 비하여 더 커 Iron(III)의 pH에 대한 영향이 더 강하다고 할 수 있다. PACl의 경우에는 SS와 T-P가 급격히 제거되는 적은 투여량에서 pH가 급격히 하강하였으며 이후 일정한 속도로 하강하였다. PACl의 pH에 대한 영향은 세 가지의 응집제 중에서는 가장 작았다. 최종적인 pH는 Alum에서 5.0,

Iron(III)에서 4.7, PAC에서 5.4이었다.

3.4 pH 조정에 따른 응집 인제거 특성

본 연구에서는 Alum, Iron(III), 및 PACl을 대상으로 pH 조정에 따른 응집 효과의 변화를 살펴보았다. 일련의 자테스터를 통하여 각 응집제에 대한 CSO처리를 위한 최적 pH 조건을 파악하고자 하였다. 각 응집제의 농도는 앞의 최적 투여량에 얻은

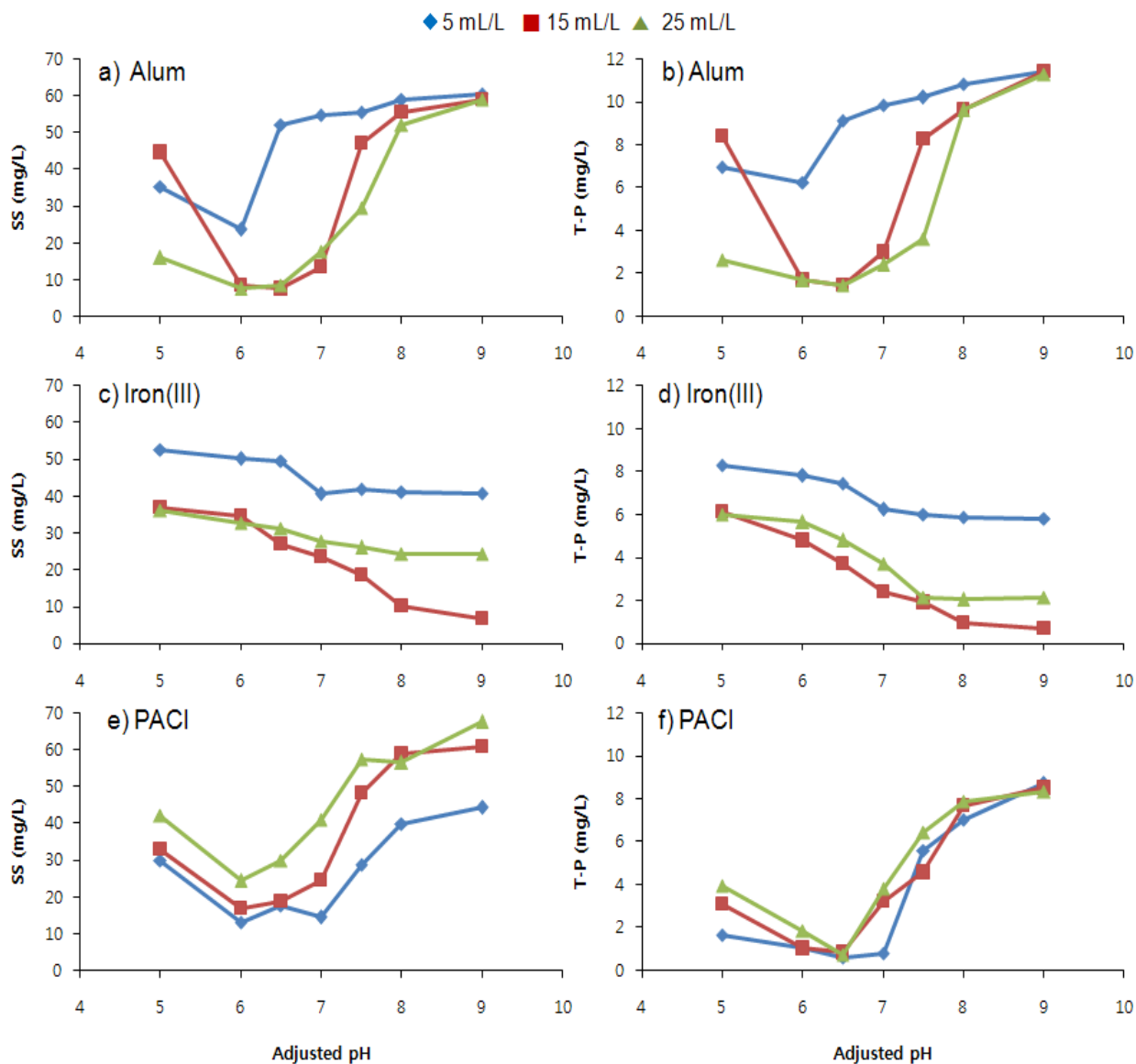
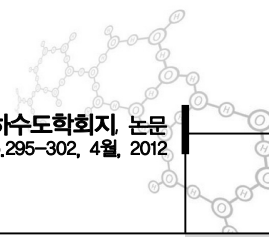


Fig. 6 Effect of pH on SS and T-P in CSOs



결과를 바탕으로 5, 15, 25mL/L의 조건에서 실험하였다. SS 및 인제거에 미치는 영향에 대한 실험 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 효율적인 응집은 응집제의 종류와 pH에 따라 상이하게 관찰되었다. Alum의 경우 5mL/L 적은 양의 투입에는 SS 및 T-P의 제거율이 낮았으며 약 pH 6-6.5에서 최적 제거를 보이다가 pH 7이상에서는 제거량이 현저히 줄어들었다. Iron(III)의 경우에는 Alum에서와 마찬가지로 적은 투입량 제거가 잘 일어나지 않았다. 그러나 pH가 증가함에 따라 증가되는 SS와 T-P 공히 높았으며 Alum에서와 달리 최적 pH는 8이상이며 pH가 증가하여도 제거량을 줄어들이지 않고 계속 증가하는 경향을 보였다. PACl의 경우 앞절의 투입량 실험의 결과와 마찬가지로 적은 양의 응집제 투입에도 제거율이 높았으며 투입량을 증가시키면 오히려 제거율이 줄어든다. pH조정에 따른 SS 및 T-P의 제거는 Alum과 비슷한 양상을 보였으며 최적 pH는 Alum에서보다 조금 넓은 pH 6-7정도 이었다. PACl의 경우도 Alum과 마찬가지로 pH를 증가시키면 제거량이 상당히 줄어든다.

4 결론

응집제를 이용하여 CSO 처리에 적용하고자 원수 특성, 응집제 종류 및 pH 조정 등의 일련의 실험 후 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) CSO 수량 및 수질은 응집처리가 많이 사용되는 하수 2차처리수와 상당히 차이가 났으며 응집 인제거 특성도 상당히 달랐다.

2) CSO를 대상으로 Alum, PACl, Iron(III) 및 두 가지 폴리아크릴아미드계 양이온성 고분자응집제를 사용하여 실험한 결과, Alum과 Iron(III)가 안정적인 처리를 보였으며 고분자는 최적 투입범위가 작았으며 PACl은 중간적인 특성을 보였다.

3) 투입량의 증가는 pH의 저하와 밀접한 관련성을 보여주었으며 CSO시료에서 적용한 세 가지 약

품중 Iron(III)가 가장 많이 pH를 저하시켰으며 그 다음이 Alum이었고 PACl이 상대적으로 가장 작은 pH를 저하시켰다.

4) 일련의 jar-tester를 통하여 세 가지 응집제를 사용하여 CSO처리를 위한 최적 pH 조건을 검토한 결과, Alum은 pH 6-6.5, PACl은 pH 6-7, 이었고 Iron(III)는 pH 7이상에서 처리농도가 가장 낮았다.

사사

이 논문은 2010년도 건국대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

방기용, 이준호 (2001) Swirl 농축분리기를 이용한 합류식 하수관 월류수처리. *대한환경공학회*, 23(1), pp. 21-30.

손상미, 주티담롱판, 박기영, 박철휘 (2010) 합류식 하수관거 월류수 처리를 위한 섬유사 여과 장치의 처리특성. *상하수도학회지*, 24(2) 231-236.

위터저널 (2004) 스페셜리포트 Part 3: 비점오염 처리기술. 위터저널, 2004년 10월호.

한정균, 주재영, 이범준, 나지훈, 박철휘 (2009) 합류식하수 처리를 위한 와류형 분리장치의 최적운전조건. *상하수도학회지*, 23(5), pp. 557-564.

환경부 (2006) *비점오염원 업무편람*.

Ab Razak, I.A., Christensen, E.R. (2001) Water quality before and after deep tunnel operation in Milwaukee, Wisconsin. *Water Res.*, 35(11), 2683-2692.

APHA, AWWA, WEF (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st edn, American Public Health Association, Washington DC, USA.

de Haas, D. W., Wentzel, M. C., Ekama, G. A. (2000) The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal Part 1: Literature review. *Water SA*, 26(4), 39-452.

El Samrani, A.G., Lartige, B.S., Ghanbaja, J., Yvon, J., Kohler, A., (2004) Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather: an electron microscope investigation. *Water Res.*, 38,

- 2063-2076.
- El Samrani, A.G., Lartiges, B.S., Villie' ras F. (2008) Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment optimization. *Water Res.*, **42**(4/5), pp. 951-960s.
- Geiger, W. F. (1998) Combined sewer overflow treatment: Knowledge or speculation, *Water Sci. Technol.*, **38**, 1-8.
- Gruber, G., Winkler, S., Pressl, A. (2005) Continuous monitoring in sewer networks: an approach for quantification for pollution loads from CSO 's into surface water bodies. *Water Sci. Technol.*, **52**(12), 215-223.
- Harper, T., Reznilo, v B., Rosenberg A. (1997) Phosphorus removal using PACl coagulants. *World Water Environ. Eng.*, **30**(6), 10-25.
- Koohestanian, A., Hosseini, M., Abbasian, Z. (2008) The Separation Method for Removing of Colloidal Particles from Raw Water. *American-Eurasian J. Agric. Environ. Sci.*, **4**(2), 266-273.
- Metcalf and Eddy Inc. (2003) *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, McGraw-Hill, New York.
- Nascimento, N.O., Ellis, J.-B., Baptista, M.B., Deutsch, J.-C. (1999) Using detention basins: operational experience and lessons. *Urban Water*, **1**, 113-124.
- Plum, V., Dahl, C.P., Bentsen, L., Petersen, C.R., Napstjert, L., Thomsen, N.B. (1998) The Actiflo method. *Water Sci. Technol.*, **37**(1), 269-275.
- Szabó, A., I, Takács, I., Murthy, S., Daigger, G. T., Licskó, I., Smith, S. (2008) Significance of Design and Operational Variables in Chemical Phosphorus Removal. *Water Environ. Res.*, **80**(5), 408-416.