

수산화라디칼 소모인자를 이용한 자외선/과산화수소공정의 효율적인 운전 조건도출 Determination of Efficient Operating Condition of UV/H₂O₂ Process Using the OH Radical Scavenging Factor

김선백 · 권민환 · 윤여준 · 정유미 · 황태문* · 강준원[†]
Seonbaek Kim · Minhwan Kwon · Yeojoon Yoon
Youmi Jung · Tae-Mun Hwang* · Joon-Wun Kang[†]

연세대학교 환경공학과 · *한국건설기술연구원

Department of Environmental Engineering, Yonsei University · *Korea Institute of Construction Technology

(2014년 3월 17일 접수, 2014년 8월 15일 수정, 2014년 8월 25일 채택)

Abstract : This study investigated a method to determine an efficient operating condition for the UV/H₂O₂ process. The OH radical scavenging factor is the most important factor to predict the removal efficiency of the target compound and determine the operating condition of the UV/H₂O₂ process. To rapidly and simply measure the scavenging factor, Rhodamine B (RhB) was selected as a probe compound. Its reliability was verified by comparing it with a typical probe compound (*para*-chlorobenzoic acid, *p*CBA); the difference between RhB and *p*CBA was only 1.1%. In a prediction test for the removal of Ibuprofen, the RhB method also shows a high reliability with an error rate of about 5% between the experimental result and the model prediction using the measured scavenging factor. In the monitoring result, the scavenging factor in the influent water of the UV/H₂O₂ pilot plant was changed up to 200% for about 8 months, suggesting that the required UV dose could be increased about 1.7 times to achieve 90% caffeine removal. These results show the importance of the scavenging factor measurement in the UV/H₂O₂ process, and the operating condition could simply be determined from the scavenging factor, absorbance, and information pertaining to the target compound.

Key Words : Advanced Oxidation Process, Micropollutant, OH Radical, Scavenging Factor, UV/H₂O₂ Process, Rhodamine B

요약 : 본 논문은 먹는물 처리공정에 적합한 고도산화공정 중 하나인 자외선/과산화수소공정의 효율적인 운전을 위한 최적 운전 조건을 도출하는 방법을 연구하였다. 자외선/과산화수소 공정에서 대상물질의 제거효율을 예측하고 그에 따른 운전조건을 도출하기 위한 핵심 인자인 수산화라디칼 소모인자를 보다 쉽고 빠르게 측정하기 위해 새로운 지표물질인 로다민 비(Rhodamin B, RhB)를 선정하여 검증하였다. 그 결과, 기존 지표물질인 *para*-Chlorobenzoic acid (*p*CBA)와 비교해 약 1.1% 이하의 오차율로 높은 신뢰성을 가진 것을 확인하였다. 검증된 RhB를 이용하여 측정된 수산화라디칼 소모인자 및 모델링을 통해 대상물질(Ibuprofen)의 제거효율 예측 가능성을 평가한 결과, 실제 실험값과 평균 오차율 약 5% 내외로 거의 일치하였다. 약 8개월간의 자외선/과산화수소공정 파일럿 플랜트 유입수의 수산화라디칼 소모인자 모니터링 결과, 최대 두 배 정도의 차이로 크게 변화하였다. 이 차이는 미량오염물질 중 하나인 Caffeine의 목표 제거율을 만족하기 위한 자외선 에너지를 약 1.7 배 증가시켜야 할 정도로 큰 값이다. 이상의 결과를 통해 자외선/과산화수소 공정을 안전하고 효율적으로 운전하기 위해서는 수산화라디칼 소모인자의 측정이 매우 중요하며, 측정된 소모인자, 자외선 흡광도(A₂₅₄), 대상물질의 정보만 입력하면 자외선/과산화수소 공정을 쉽게 제어할 수 있음을 확인하였다.

주제어 : 고도산화공정, 미량오염물질, 수산화라디칼, 수산화라디칼 소모인자, 자외선/과산화수소 공정, 로다민 비

1. 서론

최근 국내 수계의 녹조 문제가 심각해지면서 갈수기 시기에 과량 생성되고 있는 맛, 냄새 유발 물질 및 조류 독성물질의 제어에 대한 관심이 집중되고 있다. 또한, 수질분석기술이 발전함에 따라 의약품물질, 과불화화합물(perfluorinated compounds, PFCs), 내분비계 장애물질(endocrine disruptor, ED), 난분해성 유기 오염 물질(persistent organic pollutants, POPs) 등의 신종오염물질(contaminants of emerging concerns, CECs) 역시 국내 상수원에서 지속적으로 검출되고 있다.^{1,2)} 특히, 의약품물질이나 항생제는 인간이나 동물들의 질병 치료와 예방을 위해 널리 사용되고 있는데 체내에서 완전히 대

사하지 못하고 체외로 배출되어 수생태계로 유입되면 지속적인 생물농축 및 독성을 유발하게 된다. 또한, 유출 경로가 매우 다양하여 폐수처리장의 방류수, 지표수, 먹는 물, 지하수에 이르기까지 다양한 환경매체에서 발견되고 있음에도 일반적인 정수처리 공정에서 이들 신종오염물질은 완전히 제거되지 않아 더 큰 문제가 되고 있다. 이에 따라 기존 정수처리 공정의 한계를 극복하기 위한 방법으로 고도산화공정(advanced oxidation process, AOP³⁾)을 이용한 신종오염물질 및 맛, 냄새유발 물질 제어에 대한 많은 연구들이 발표되고 있다.

고도산화공정이란 수처리 공정에서 강력한 산화제인 수산화라디칼(Hydroxyl radical, OH·, 산화전위: 2.8 V)을 생

[†] Corresponding author E-mail: jwk@yonsei.ac.kr Tel: 033-760-2436 Fax: 033-760-2571

성하여 맛, 냄새물질과 같은 난분해성 유기물을 산화시키는 공정의 총칭이다. 그 중 자외선 기반 고도산화공정은 난분해성 유기물의 산화뿐만 아니라 기존 염소소독 공정으로 제어가 어려운 *Cryptosporidium*과 *Giadialamblia*에 효과적인 불활성화능을 보이는 장점이 있어,⁴⁾ 해외 정수처리시설의 경우 평시에는 소독을 위한 저에너지 자외선 단독 공정으로 운전하고 맛, 냄새 유발 물질 등 난분해성 유기물 부하가 높은 시기에 자외선 조사량을 높이고 과산화수소를 주입하여 대응하는 자외선/과산화수소 공정의 간헐적 운전 시스템을 선호하고 있다.

자외선/과산화수소 공정에서 유기물의 제거는 크게 자외선 조사에 의한 직접 광분해와 자외선 에너지에 의해 1 mole의 과산화수소 분해가 분해되어 생성되는 2 mole의 수산화라디칼에 의한 산화 이상 두 가지 반응에 의해 이루어진다.⁵⁻⁷⁾



자외선/과산화수소 공정에서 대상 물질이 얼마나 제거될 수 있는지 예측하기 위해서는 대상수에 흡수된 자외선 에너지, 주입된 과산화수소의 농도, 제거하고자 하는 대상물질에 대한 정보(몰흡광계수, 양자수득율, 라디칼 이차반응 속도상수), 공정 유입수 특성 정보(254 nm 흡광도, 수산화라디칼 소모인자(OH radical scavenging factor))가 필요하다. 수산화라디칼 소모인자는 자외선/과산화수소 공정에서 생성되는 핵심 산화제인 수산화라디칼의 거동을 파악할 수 있는 중요한 인자이므로 효율적인 공정운전을 위해서 꼭 측정해야 한다. 하지만, 다른 정보는 문헌이나 간단한 분석을 통해 쉽게 구할 수 있는 반면, 순간적으로 생성 및 반응하는 수산화라디칼 소모인자를 정확히 측정하는 것은 어렵다. 수산화라디칼 소모인자를 산출하는 방법에는 water quality parameter (WQP) 방법과 $R_{OH,UV}$ 개념을 이용한 실험적 방법($R_{OH,UV}$ 방법)이 있다. WQP 방법은 수산화라디칼과 관계된 대표적인 수질 지표(용존유기물질, 알칼리도, 주입된 과산화수소 농도 등)를 측정함으로써 간접적으로 수산화라디칼 소모인자를 추측하는 방법이다.^{5,8,9)} 그렇지만 원수의 특성에 따라 용존유기물질과 라디칼의 반응성이 다르고, 앞서 언급한 대표적인 수질 외에도 수산화라디칼을 소모시키는 다른 물질들이 존재할 수 있기 때문에 정확한 정량이 어렵다. 반면에 $R_{OH,UV}$ 개념을 이용한 수산화라디칼 소모인자 측정법은 실험적으로 수산화라디칼 소모인자를 정량하는 방법으로서, WQP 방법보다 더 정확한 값을 도출할 수 있다고 보고되었다.¹⁰⁾ 따라서 본 연구는 $R_{OH,UV}$ 방법을 이용하여 자외선 파일럿 플랜트(1,000 톤/일, 강북아리수정수센터) 공정 유입수의 수산화라디칼 소모인자를 모니터링 하였다. 해당 파일럿 플랜트는 기존정수공정인 모래여과지를 대신해 정밀여과 분리막(microfiltration, MF)을 사용하고 있으며, 국내는 물론 해외에서도 분리막 처리수의 수산화라디칼 소모인자를 모니터링 한 연구결과는 아직 보고된 바 없다.

실험적으로 수산화라디칼 소모인자의 양을 정량하기 위해서는 자외선과 반응성이 낮고 수산화라디칼과 반응성이 높은 지표물질이 필요하다. 일반적으로 고도산화공정의 효율 평가를 위해 주로 사용되는 지표물질은 *para*-Chlorobenzoic Acid (*p*CBA)로서, 자외선과는 비교적 낮은 반응성($k_{pCBA,UV}^{app} = 0.00016 \text{ cm}^2\text{mJ}^{-1}$)을 가진 반면에 수산화 라디칼과 높은 반응성을($k_{OH,pCBA} = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$)¹¹⁾ 가지고 있어 지표물질로서 매우 적합하다. 하지만 *p*CBA의 분석은 고성능액체크로마토그래피(high pressure liquid chromatography, HPLC)를 이용하는데, 고성능액체 크로마토그래피의 경우 비교적 고가의 장비이고 긴 분석시간이 요구되어 현장에서 수산화라디칼 소모인자를 직접 모니터링 하거나 자동 분석 장치로의 발전시기에는 어려움이 있다. 반면에 본 연구진에 의해 개발된 로다민비(Rhodamine B, RhB)를 이용한 $R_{OH,UV}$ 측정방법을 이용하면,¹²⁾ 비교적 단순하고 간편한 장치인 분광광도계(spectrophotometer, 554 nm)로 분석이 가능하기 때문에 수산화라디칼 소모인자 자동측정장치로의 발전이 용이하다.

따라서 이번 연구에서는 새로운 지표물질인 RhB ($k_{RhB,UV}^{app} = 0.00031 \text{ cm}^2\text{mJ}^{-1}$, $k_{OH,RhB}^{app} = 3.75 \pm 0.15 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$)¹²⁾를 이용한 수산화라디칼 소모인자 분석방법을 *p*CBA와의 비교를 통해 검증 및 사용하였으며, 한강 수계의 수산화라디칼 소모인자 모니터링을 통해 대상 신중미량오염물질 제어를 위한 자외선/과산화수소 공정의 운전조건을 최적화하는 방법을 제시하였다.

2. 이론

2.1. $R_{OH,UV}$ 값의 정의

$R_{OH,UV}$ 는 대상 시료에 조사한 광량 대비 생성된 수산화라디칼의 농도를 나타내는 값으로서 대상 시료의 과산화수소 농도 조건 별로 다르며 식 (2)로 나타낸다.^{10,12)}

$$R_{OH,UV} = \frac{[OH\cdot]_{CT}}{UVdose} = \frac{\int_0^t [OH\cdot] dt}{E_0 \cdot t} = \frac{k_T^D - k_d^D}{k_{OH,probe}} \quad (2)$$

이 때, $[OH\cdot]_{CT}$ 는 수산화라디칼의 잔류농도(C)와 접촉시간(T)으로 결정되는 CT값($\text{M} \cdot \text{sec}$)이며, E_0 는 자외선 광량(mW/cm^2), t 는 시간(sec), k_T^D 는 지표물질이 자외선 직접 광분해 및 수산화라디칼에 의해 분해되는 속도상수($\text{cm}^2\text{mJ}^{-1}$), k_d^D 는 지표물질이 자외선 직접광분해에 의해 분해되는 속도상수($\text{cm}^2\text{mJ}^{-1}$), $k_{OH,probe}$ 는 지표물질과 수산화라디칼의 2차 반응속도 상수($\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$)를 각각 나타낸다.

2.2. $R_{OH,UV}$ 값을 통한 수산화라디칼 소모인자 도출

정의된 $R_{OH,UV}$ 값은 식 (3)과 같이 자외선 광량 당 수산화라디칼 정상상태 농도로 표현할 수 있다.

$$R_{OH,UV} \left(\frac{M \cdot s}{mJ \cdot cm^{-2}} \right) = \left(\frac{M \cdot s}{mW \cdot s \cdot cm^{-2}} \right) = \frac{[OH]_{ss}}{E_0} \left(\frac{M}{mW \cdot cm^{-2}} \right) \quad (3)$$

이 때, 수산화라디칼 정상상태 농도를 자외선/과산화수소 공정의 수산화라디칼 생성 및 소모 식으로 표현하면 식 (4)와 같이 과산화수소 농도의 역수에 대한 1차 함수로 표현할 수 있다.¹⁴⁾

$$\frac{1}{R_{OH,UV}} = \frac{E_0}{[OH]_{ss}} = \frac{U_{254}(\sum k_{s,OH}[S]_i + k_{probe,OH}[probe])}{\epsilon_{H_2O_2} \cdot \Phi_{OH}} \cdot \frac{1}{[H_2O_2]} + \frac{U_{254} \cdot k_{H_2O_2,OH}}{\epsilon_{H_2O_2} \cdot \Phi_{OH}} \quad (4)$$

여기서, $\epsilon_{H_2O_2}$ 는 과산화수소의 몰흡광계수($M^{-1}cm^{-1}$), Φ_{OH} 는 과산화수소 광분해에 의한 수산화라디칼 양자수득률(mol/ein), U_{254} 는 광 에너지 단위환산계수(J/ein), $\sum k_{s,OH}[S]_i$ 는 수산화라디칼 소모인자(sec^{-1}), $k_{probe,OH}$ 는 수산화라디칼과 지표물질의 이차반응속도 상수($M^{-1}sec^{-1}$), $[probe]$ 는 지표물질의 초기 농도(mol/L), $k_{H_2O_2,OH}$ 는 수산화라디칼과 과산화수소의 2차 반응속도 상수($2.7 \times 10^7 M^{-1}sec^{-1}$),¹⁵⁾ $[H_2O_2]$ 는 주입된 과산화수소농도(mol/L)를 각각 의미한다. 식 (4)의 1차 함수에서 기울기를 표현한 값을 m으로 y절편을 표현한 값을 b로 치환하고, 식 (5)와 같이 m 값을 b로 나누어 좌 항을 수산화라디칼 소모인자로 정리해보면 식 (6)으로 정리된다.

$$\frac{m}{b} = \frac{U_{254}(\sum k_{s,OH}[S]_i + k_{probe,OH}[probe]) \cdot (\epsilon_{H_2O_2} \cdot \Phi_{OH})^{-1}}{(U_{254} \cdot k_{H_2O_2,OH}) \cdot (\epsilon_{H_2O_2} \cdot \Phi_{OH})^{-1}} \quad (5)$$

$$\sum k_{s,OH}[S]_i = k_{H_2O_2,OH} \cdot \frac{m}{b} - k_{probe,OH}[probe] \quad (6)$$

미지수 m과 b는 해당원수에서 과산화수소 주입농도의 역수(x축) 대비 각 조건별 $R_{OH,UV}$ 값의 역수(y축)를 취한 그래프의 기울기(m)와 y절편(b)를 각각 나타내며, 각 값을 대입함으로써 대상 원수의 수산화라디칼 소모인자를 구할 수 있다.

3 실험 재료 및 분석 방법

3.1. 시약 및 기기

지표물질 검증 실험에 사용된 pCBA (99%, Sigma-Aldrich[®])와 RhB (95%, Sigma-Aldrich[®])는 증류수(18.2 MΩ)에서 실험 하였다. 수산화라디칼 소모인자 지표물질로서 RhB가 적합한지 알아보기 위한 실험에서 조제수로 사용한 휴믹산은

IHSS (International Humic Substances Society[®])사에서 구입하였으며, Suwannee (Switzerland) 강에서 추출된 것이다. Ibuprofen (IBF)와 과산화수소(30 wt%)는 Sigma-Aldrich[®]에서 구입하였다. 기기 분석은 HPLC급 용매시약을 J.T. Bakers[®]에서 구입하여 분석하였다. 수산화라디칼 소모인자 모니터링을 위해 강북아리수정수센터 내 자외선 파일럿 플랜트유입수를 취수하였으며, 해당 유입수는 취수-전염소-응집/혼화-침전-MF 과정을 거친 처리수이다.

3.2. 실험장치 및 실험방법

실험에 사용한 자외선 장치는 실험실 규모의 자외선 평형 조사장치¹³⁾(저압수은램프(11 W, Philips Co., Netherlands), 253.7 nm)로 Fig. 1에 도식화하였다. 자외선 조사시 시료는 유리 페트리디쉬에 담아 사용했으며, 시료 50 mL 주입시 시료 깊이는 약 0.79 cm이다. 이 때 반응기 내의 시료가 잘 혼합될 수 있도록 1 cm 마그네틱 바를 넣어 교반했으며, 자외선 광량(mW/cm^2)은 UVX Radiometer (UV₂₅₄ detector, UVP Co., USA)로 측정하여 0.35 mW/cm^2 에서 진행하였다. RhB의 경우 가시광선 영역에 의해서도 분해될 수 있기 때문에 실험시 갈색 시약병 및 호일을 이용해 빛을 차단하였다.

3.3. 분석방법

pCBA와 IBF의 분석은 HPLC/DAD (Gilson Inc., USA)를 이용하였으며 컬럼은 C18 (5.0 μM, 4.6 mm × 250 mm, XbridgeTM)을 이용하였다. 각 물질별 이동상 조건은 메탄올(J.T.Baker)과 5 mM H₃PO₄ (85%, DAEJUNG)을 60 : 40 (pCBA), 77 : 23 (IBF) (v:v)으로 사용하였고, 분석파장은 각각 235, 222 nm이다. RhB의 농도와 취수된 원수의 자외선 흡광도(A₂₅₄) 값은 분광광도계(Cary-50, Varian)를 사용하여 554 nm (RhB)와 254 nm(A₂₅₄) 파장에서 분석하였다. 과산화수소 농도 측정은 과산화수소 Assay TestKit (Colorimetric with test strips, Merckoquant[®])를 사용하였으며 미국 Hach사의 DR2500을 이용하여 측정하였다.

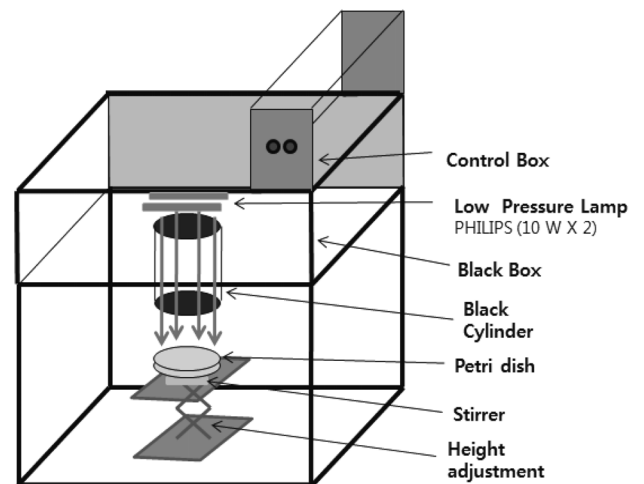


Fig. 1. Schematic diagram of Collimated beam for UV/H₂O₂.

4. 결과 및 고찰

4.1. $R_{OH,UV}$ 방법을 위한 지표물질 검증(RhB)

$R_{OH,UV}$ 방법을 이용해 수산화라디칼 소모인자를 정량하기 위해서는 자외선 직접산화에 대한 영향을 배제하기 위해, 자외선과 반응성이 낮고 수산화 라디칼과반응성이 높은 지표물질이 필요하다. 본 절에서는 새로운 지표물질인 RhB를 이용한 수산화라디칼 소모인자 모니터링에 앞서 RhB를 검증하기 위해 일반적으로 사용되어 온 지표물질인 pCBA와 비교하였다. 수산화라디칼 소모인자를 측정하여 비교하기 위해 사용된 대상수는 휴믹산 4 mg/L의 조제수였으며, 주입된 지표물질의 초기 농도는 1 uM이었다. 자외선 조사량 및 과산화수소 주입량에 따른 각 지표물질의 분해 속도상수를 구하기 위하여 자외선 강도(E_0)를 0.35 mW/cm²에서 6분 동안 실험을 진행했으며, 과산화수소 주입농도는 0, 10, 15, 35, 70, 150 mg/L로 하였다. 주입된 과산화수소농도의 역수(x축) 대비 각 과산화수소 농도 조건 $R_{OH,UV}$ 값의 역수(y축)를 Fig. 2에 나타내었으며, 각 그래프의 기울기(m)와 y-절편(b)를 식 (6)에 대입해 각 지표물질 별 수산화라디칼 소모인자를 산출하였다. 측정된 수산화라디칼 소모인자 값은 $1.72 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ (RhB), $1.88 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ (pCBA)이며, 두 값의 차이를 확인하기 위해 도출된 수산화라디칼 소모인자 값에서 제거 대상으로 하는 미량오염물질을 90% 제거하기 위해 필요한 대상물질 별 필요한 자외선 dose 요구량(D_{90})을 산출하여 비교하였다. D_{90} 값은 자외선/과산화수소 공정의 모델식인 식 (7), (7a), (7b)을 이용하여 결정할 수 있다^{12,16,17}

$$E_0 \times t = \frac{-\ln(0.1)}{(k_D^G + k_f^G)} \quad (7)$$

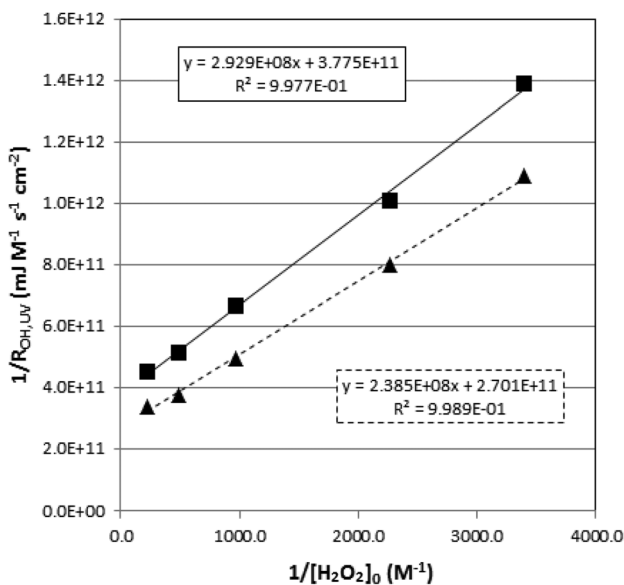


Fig. 2. $1/R_{OH,UV}$ value versus $1/[H_2O_2]$ in 4 mg/L humic acid water (■: RhB-method, ▲: pCBA-method).

Table 1. Humic acid (4 mg/L)'s OH radical scavenging factor obtained by pCBA and RhB method and each target compound's D_{90} value at each OH radical scavenging factor condition

Probe compound	OH radical scavenging factor (s^{-1})	D_{90} Value by target compounds (mJ/cm ²)		
		Caffeine	Iopromide	Diclofenac
pCBA	1.88×10^4	399 ^{a)}	355 ^{a)}	170 ^{a)}
RhB	1.72×10^4	375 ^{a)}	345 ^{a)}	164 ^{a)}

^{a)} Calculated data using eq [8] (H_2O_2 : 10 mg/L, A_{254} : 0.1141 cm⁻¹)

$$k_D^G = \frac{\epsilon_M \cdot \Phi_M \cdot \left(1 - 10^{-\left\{A_{254} + (\epsilon_{H_2O_2} \cdot [H_2O_2])\right\} \cdot z}\right)}{U_{254} \cdot \left(A_{254} + (\epsilon_{H_2O_2} \cdot [H_2O_2])\right) \cdot z} \quad (7a)$$

$$k_f^G = k_{M,OH} \times \frac{\epsilon_{H_2O_2} \cdot \Phi_{OH} \cdot [H_2O_2] \cdot \left(1 - 10^{-\left\{A_{254} + (\epsilon_{H_2O_2} \cdot [H_2O_2])\right\} \cdot z}\right)}{U_{254} \cdot \left(A_{254} + (\epsilon_{H_2O_2} \cdot [H_2O_2])\right) \cdot z \cdot \left(\sum k_{S,OH}[S]_i + k_{H_2O_2,OH}[H_2O_2]\right)} \quad (7b)$$

여기서, $E_0 \times t$ 는 대상물질이 90% 제거되는데 필요한 자외선 광량(D_{90} , mJ/cm²), ϵ_M 과 $\epsilon_{H_2O_2}$ 는 각각 대상물질과 과산화수소의 흡광계수($M^{-1}cm^{-1}$), Φ_M 과 Φ_{OH} 는 각각 대상물질과 과산화수소의 양자수득률(mol/ein), A_{254} 는 대상 시료의 254 nm 흡광도(cm^{-1}), z 는 자외선 광이 시료를 통과한 깊이, U_{254} 는 광 에너지 단위환산계수(J/ein), $k_{H_2O_2,OH}$ 는 과산화수소와수산화라디칼의 이차반응속도 상수($M^{-1}sec^{-1}$)를 각각 나타낸다. RhB를 이용해 측정된 수산화라디칼 소모인자는 식 (7b)의 $\sum k_{S,OH}[S]_i$ 에 삽입되며 최종적으로 대상물질 및 해당시료에 과수 주입농도에 따라 D_{90} 값(mJ/cm²)이 결정된다.

각 지표물질을 통해 측정된 수산화라디칼 소모인자로부터 계산된 세가지의 대상물질(Caffeine, Iopromide, Diclofenac)의 D_{90} 값을 Table 1에 비교하였다. 각 대상물질 별로 각 지표물질(RhB, pCBA)에 의해 구해진 D_{90} 값의 차이는 평균 1.05%로 매우 근사한 값이었으며, 이를 통해 새로운 지표물질인 RhB가 분석적 이점뿐만 아니라 기존 지표물질인 pCBA 만큼 신뢰도가 높다는 것이 검증되었다.

4.2. 미량오염 물질 제거효율 예측 및 운전 조건 도출

유입수 수질과 대상물질의 특성 및 목표 제거효율에 맞게 운전조건을 도출하기 위해서는, 먼저 서로 다른 수질에서 실험을 통해 도출한 제거효율을 모델식을 이용해 정확히 예측 가능한지 확인하는 것이 중요하다. 따라서 본 절에서는 국내 수계에서 빈번히 검출되고 있는 미량오염물질 중 Ibuprofen (IBF)을¹⁾ 이용하여 서로 다른 수질에 따른 제거효율을 비교하고, 모델식을 통해 그 값을 예측함으로써 수질인자의 분석으로부터 목표 제거율을 만족하기 위한 운전조건 도출의 가능성을 확인하였다.

Table 2. Water quality parameters of the UV/H₂O₂ process for each water source

Water source	A ₂₅₄ (cm ⁻¹)	Scavenging factor (sec ⁻¹)	DOC (mg/L)	pH
Plant 1	0,0108	17,000	0,85	7,22
Plant 2	0,0564	37,900	3,23	7,47
HA solution	0,1241	17,200	1,90	7,00

실험에 사용한 대상수는 국내 정수장 두 곳을 선정(플랜트 1, 플랜트 2)하여 응집-침전-모래여과 공정을 거친 처리수와 본 논문의 3.1 절에서 RhB를 검증하기 사용했던 Suwannee 강의 휴믹산 4 mg/L를 첨가한 조제수(HA solution)이며, 각 대상수의 성상은 Table 2에 정리하였다.

각각의 대상수는 자외선 흡광도(254 nm), 수산화라디칼 소모인자, 용존유기탄소인자에 대해 상당히 다른 값을 나타내고 있으며, 플랜트 1과 HA solution의 경우 용존유기탄소의 농도가 두 배 이상 차이 남에도 불구하고 수산화라디칼 소모인자는 유사한 값을 나타내고 있다. 이러한 현상은 다음 두가지 요인으로 정리할 수 있다. 첫째, 수원에 따라 서로 다른 용존유기탄소의 특성에 따라 수산화라디칼과 용존유기물의 반응성도 달라지기 때문이다. 용존되어 있는 유기물질을 모두 포함하는 용존유기탄소 인자는 산소, 질소, 황과 같은 다양한 작용기를 가지고 있는 유기구조를 포함하기 때문에 같은 인자로 표현된다고 하더라도 어떤 성격의 작용기를 가진 화합물이 많은가에 따라 큰 차이를 보일 수 있다. 또한 용존유기물질은 수산화라디칼을 소모하는 역할 뿐만 아니라, 경우에 따라서는 수산화라디칼을 생산하는 반응도 일으키기 때문에 DOC 지표만을 가지고 그 성격을 완전히 파악하기는 어렵다.¹⁸⁾ 둘째, 용존유기탄소외에도 수산화라디칼 소모인자를 결정하는 다른 수질 인자들이 있기 때문이다. 특히 수중에 존재하는 이온 성분 중 알칼리도를 나타내는 탄산염 물질($k_{OH,HCO_3^-} = 8.5 \times 10^6 M^{-1}sec^{-1}$, $k_{OH,CO_3^{2-}} = 3.9 \times 10^8 M^{-1}sec^{-1}$), 아질산 이온($k_{NO_2,OH} = 1.0 \times 10^{10} M^{-1}sec^{-1}$),¹⁹⁾ 브롬 이온($k_{Br,OH} = 1.1 \times 10^{10} M^{-1}sec^{-1}$),²⁰⁾ 인산 이온($k_{HPO_4,OH} = 1.5 \times 10^5 M^{-1}sec^{-1}$, $k_{H_2PO_4,OH} = 2.0 \times 10^5 M^{-1}sec^{-1}$)²¹⁾ 등이 대상수에 고농도 존재 시 수산화라디칼 소모인자가 크게 증가한다. 따라서 $R_{OH,UV}$ 방법을 사용하지 않고 수산화라디칼 소모인자를 정확히 측정하기 원한다면 용존유기탄소의 농도 및 라디칼 반응 특성에 대해 알아야 할 뿐만 아니라 다양한 이온물질의 농도도 파악해야 한다.

측정된 수질 인자로부터 대상물질의 제거 효율을 예측하기 위해서는 식 (8)에 각 수질 인자 및 대상물질에 대한 광반응정보를 입력해야 한다.

$$E_0 \times t = \frac{-\ln(0.1)}{\left\{ \frac{\epsilon M \cdot \phi_M \cdot (1-10^{-A})}{472000 A} + \frac{k_{M,OH} \cdot [H_2O_2] \cdot (1-10^{-A})}{8.45 \times 10^8 \cdot (\sum k_{s,OH} [S]_i + 794 [H_2O_2])} \right\}} \quad (8)$$

Fig. 3은 각 대상수 별로 실제 실험을 통해 자외선/과산화

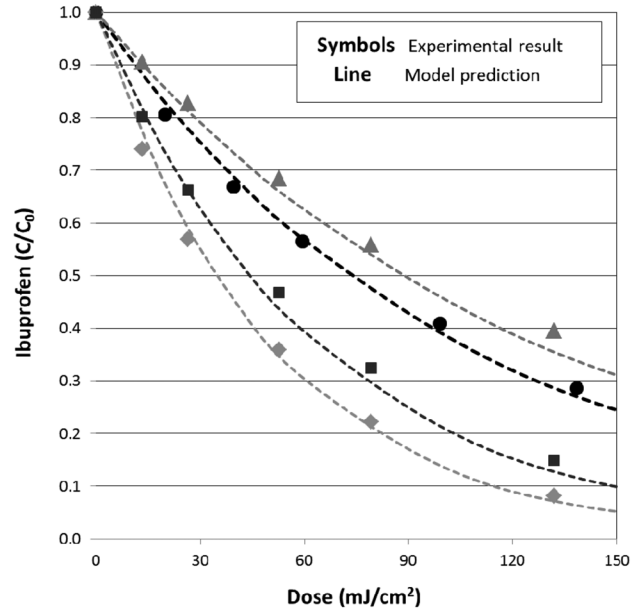


Fig. 3. Comparison of the Ibuprofen's removal efficiency obtained by experiment result and model equation in UV/H₂O₂ process ([IBF]₀ = 1 uM, ▲: plant1 · [H₂O₂]₀ = 10 mg/L, ●: HA solution · [H₂O₂]₀ = 17 mg/L, ■: plant2 · [H₂O₂]₀ = 100 mg/L, ◆: plant1 · [H₂O₂]₀ = 100 mg/L).

수소 공정에 의해 제거된 IBF의 제거율과 측정된 수산화라디칼 소모인자를 이용한 모델식 (8)으로부터 예측한 결과를 비교하였다. 대상수에 상관없이 IBF는 자외선 광량 및 과산화수소 농도가 증가할수록 높은 제거효율을 보이는 것으로 관찰되었으나, 각 대상수 및 과산화수소의 주입 농도에 따라 IBF의 제거 경향은 크게 달랐다.

IBF의 초기 농도는 1 uM이었으며, Plant 1의 경우 두 조건의 과산화수소 농도에서(10, 100 mg/L) 실험을 진행하였을 때, 100 mg/L에서 더 높은 IBF 제거효율이 확인되었다. 또한 Plant 1과 비슷한 수산화라디칼 소모인자 특성을 가지고 있는 HA solution의 경우 17 mg/L의 과산화수소를 주입했을 때 Plant 1에서 10 mg/L 과산화수소 조건보다는 약 1.3배 높고 100 mg/L 과산화수소 조건보다는 약 2.2배 낮은 제거효율을 보였다. 전체적으로 같은 수산화라디칼 소모인자를 가지고 있을 때 과산화수소의 농도가 증가할수록 제거효율이 증가하기는 했지만, 증가율은 주입된 과산화수소의 농도에 비례하지 않았다. 이러한 결과는 주입된 과산화수소와 수산화라디칼간의 반응으로부터 기인하는데, 생성된 수산화라디칼과 주입된 과산화수소간의 빠른 반응($k_{OH,H_2O_2} = 2.7 \times 10^7 M^{-1}sec^{-1}$)으로 인해 과산화수소의 농도가 비교적 과량 주입될 경우 수산화라디칼을 생성하기위해 주입한 과산화수소가 생성된 수산화라디칼을 다시 소모하는 반응까지 진행함으로써 대상물질의 제거효율을 증가시키는데 저해 요인이 될 수 있다.²²⁾

같은 과산화수소 주입조건(100 mg/L)에서는 플랜트 1의 경우 플랜트 2보다 약 1.4배 더 높은 IBF 제거효율을 기록

했으며, 이러한 결과는 플랜트 2의 수산화라디칼 소모인자가 플랜트 1보다 더 높기 때문에 생성된 수산화라디칼이 플랜트 2에서 더 많이 소모되어 대상물질인 IBF와 반응할 수산화라디칼의 농도가 비교적 낮아짐에 따라 제거효율이 저하된 것으로 예측 할 수 있다.

이상의 실험결과를 모델식 (8)을 통해 예측한 결과 대상수 및 과산화수소 조건별 평균오차율이 약 5%로 실제 실험결과와 거의 유사한 제거효율을 예측할 수 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 모델식을 이용하여 대상수의 자외선흡광도, 수산화라디칼 소모인자, 대상물질에 대한 정보만 가지고도 목표로 하는 제거효율을 도출하기 위한 적정 자외선 조사량 및 과산화수소 농도를 도출 할 수 있다는 것을 보여준다. 이렇게 공정 유입수 및 대상물질 특성에 맞는 운전 조건을 도출하면 보다 경제적이고 정확한자외선/과산화수소 공정운전이 가능하게 된다.

4.3. 수산화라디칼 소모인자 모니터링

RhB를 이용한 $R_{OH,UV}$ 방법으로 13년 05월 15일부터 14년 01월 13일까지 취수-전염소-응집/혼화-침전-MF 막여과를 거친 자외선/과산화수소 공정 유입수의 수산화라디칼 소모인자를 모니터링한 결과, 시간변화에 따라 유의할 만한 변화가 관찰 됐다. 특히 4월 이후 봄에서 여름이 되는 기간에 수

산화라디칼 소모인자의 값이 매우 달라짐을 확인하였다. 모니터링 기간 중 수산화라디칼 소모인자의 최대값은 13년 7월($3.3 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$)로 기록되었고, 최소값은 동년 12월($1.7 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$)로 약 두 배 정도 차이를 보였다.

이러한 차이가 대상물질을 제거하기 위한 공정 운전조건에 얼마나 영향을 주는가를 확인하기 위해 측정된 데이터 별로 세 개 대상물질(Caffeine, Iopromide, Diclofenac)에 대한 D_{90} 값을 계산하였다(Fig. 5). 각 수산화라디칼 소모인자는 식 (7b)의 $\Sigma k_{s,OH}[S]$ 에 삽입하였으며 10 mg/L의 과산화수소 주입 조건에서 D_{90} 값(mJ/cm^2)을 도출하였다. D_{90} 값 역시 수산화라디칼 소모인자에 비례하여 나타났으며, Caffeine의 경우 가장 낮은 수산화라디칼 소모인자 값을 기록했을 때(5월 20일) 약 $320 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 에서 90%의 제거효율을 볼 수 있었지만, 7월 15일에는 약 $550 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 까지 자외선 dose를 올려야만 90% 제거가 가능했다. 하지만 각 대상물질별로 수산화라디칼 소모인자 변화에 따른 D_{90} 값의 변화폭은 크게 달랐으며, 최대/최소 D_{90} 값 비교 시약 1.7배(Caffeine), 1.2배(Iopromide), 1.3배(Diclofenac)로 각 대상물질별로 수산화라디칼 소모인자 변화에 대한 민감도에 큰 차이가 있음을 확인하였다.

수산화라디칼 소모인자의 변화에 따른 민감도 차이에 대한 원인을 파악하기 위해 모델식 (7), (7a), (7b)에 수산화라

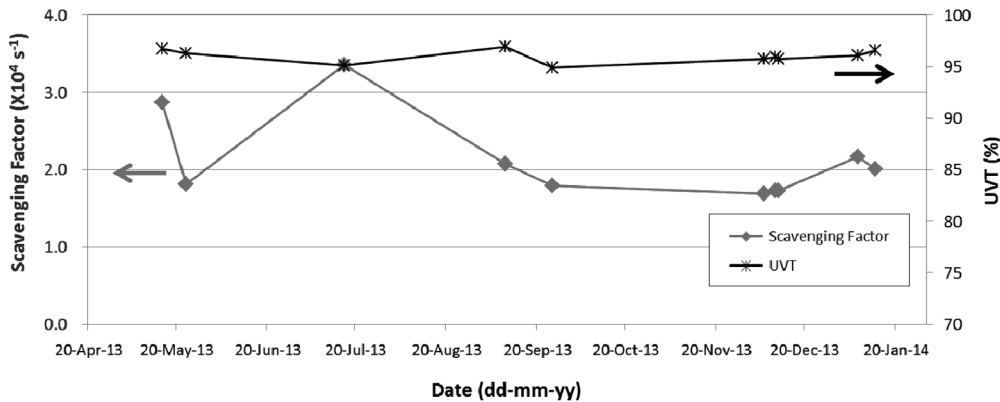


Fig. 4. Scavenging factor and UV transmittance of the pilot plantinfluent water.

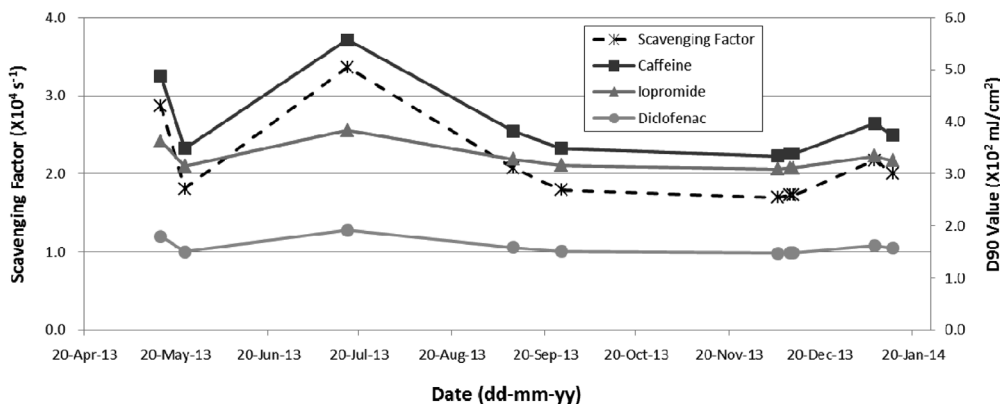


Fig. 5. Calculated D_{90} value of each target compound by the scavenging factor (■: Caffeine, ▲: Iopromide, ●: Diclofenac, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mg/L}$).

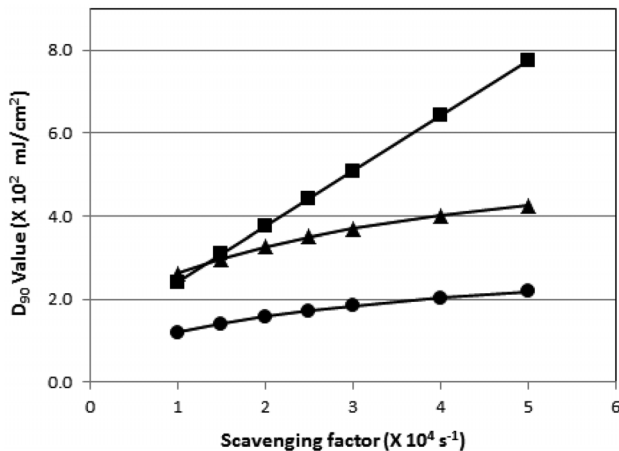


Fig. 6. Calculated D_{90} value versus the scavenging factor (■: Caffeine, ▲: Iopromide, ●: Diclofenac, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $A_{254} = 0.02 \text{ cm}^{-1}$).

디칼 소모인자를 독립변수로 하여 D_{90} 값의 변화를 관찰하였다(Fig. 6). 그 결과, 선정된 세 가지 대상물질 모두 수산화라디칼 소모인자의 변화에 따라 D_{90} 값이 비례하여 변하는 것이 확인 되었지만, 변화하는 D_{90} 값의 기울기는 대상물질에 따라 서로 다르게 나타났다. 수산화라디칼 소모인자가 $1.0 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ 에서 $5.0 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ 로 다섯 배 증가할 때 Caffeine의 경우 D_{90} 값이 3.2배 증가하였지만 Iopromide는 1.6배로 2배 낮은 증가율을 보이는 것을 확인하였다. 이러한 증가율 차이의 원인은 크게 두 가지 요소가 있는데, 각 대상물질의 광반응 특성과 수산화라디칼과의 반응속도이다. 하지만, Fig. 6의 모델 조건에서 과산화수소의 농도를 10 mg/L로 일정하게 설정하였고 대상물질들의 수산화라디칼과의 반응속도 상수 차이가 크지 않기 때문에($k_{\text{OH,Caffeine}} = 6.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$, $k_{\text{OH,Diclofenac}} = 8.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$, $k_{\text{OH,Iopromide}} = 3.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$)²³⁻²⁵) 주요 영향인자는 수산화라디칼과의 반응속도가 아닌 광반응 특성에 있는 것으로 예측할 수 있다. 또한 대상수의 수산화라디칼 소모인자가 높아질수록 대상물질의 제거에 있어 자외선에 의한 직접 광분해에 대한 의존도가 더욱 높아지게 되므로, 낮은 광반응 특성을 보이는 물질의 경우 같은 제거효율을 얻기 위해 더욱 높은 자외선 광량이 필요하게 된다.

Table 3은 Caffeine, Diclofenac 그리고 Iopromide의 광반응계수(absorption-quantum factor, $\text{cm}^2\text{ein}^{-1}$)¹²)를 정리하였다. 광반응계수란 각 대상물질의 광반응 특성을 설명하기 위한 지표로, 각 물질의 흡광계수와 양자수득률의 곱으로 나

Table 3. Each target compounds's molar absorption coefficient, quantum yield and absorption-quantum factor

Target compound	ϵM ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Φ_M (mol ein^{-1})	$\epsilon M \times \Phi_M$ ($\text{mole ein}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Caffeine ²⁶⁾	3,920	0,0018	7.5
Diclofenac ²⁷⁾	4,770	0,2920	1,392.8
Iopromide ²⁷⁾	21,000	0,0390	819.0

타내며 그 값이 클수록 자외선에 의해 잘 분해됨을 의미한다. Caffeine은 Iopromide와 Diclofenac에 비해 광반응계수가 매우 낮음을 확인할 수 있으며, 광반응계수가 낮은 물질은 직접광반응에 대한 의존도가 적어 수산화라디칼 소모인자의 변화에 더 민감하게 영향을 받음을 알 수 있다. 따라서, Caffeine의 경우 수산화라디칼 소모인자의 증가 대비 D_{90} 값이 다른 물질과는 대조적으로 빠르게 증가하게 된다(Fig. 6).

이처럼 수산화라디칼 소모인자의 변화 및 대상물질의 특성에 따라 대상물질의 목표 제거 효율에 도달하기 위한 자외선 공정 에너지 투입량이 크게 달라지기 때문에, 자외선/과산화수소 공정을 효율적으로 운전하기 위해서는 대상물질에 대한 정보는 물론 공정으로 유입되는 유입수의 수산화라디칼 소모인자 값의 정확한 측정이 매우 중요하다.

5. 결론

본 연구에서는 한강수계의 수산화라디칼 소모인자 모니터링을 통해 자외선/과산화수소 공정의 운전조건을 최적화하는 방법에 대해 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 수산화라디칼 소모인자 모니터링 시 보다 쉽고 빠르게 해당 인자를 측정하기 위하여 새로운 지표물질(로다민 B, RhB)을 선정 및 검증하였다. 기존 지표물질인 pCBA를 이용한 비교 검증 결과, 대상 물질 제거효율 예측 값에 대한 두 지표물질의 평균 오차율은 약 1.05%로 매우 근사했으며, 자외선/과산화수소 공정의 지표물질로서 그 신뢰도가 검증되었다.

2) RhB를 이용해 측정된 수산화라디칼 소모인자 값을 모델식에 대입하여 대상물질의 제거효율을 예측한 결과, 실제 실험 결과와 비교 시 평균 오차율 약 5%로 매우 높은 신뢰도를 보였다. 이러한 연구 결과를 통해 자외선/과산화수소 공정의 경우 유입수에 대한 두가지 인자(자외선 흡광도, 수산화라디칼 소모인자) 및 대상물질에 대한 세 가지 정보(흡광계수, 양자수득률, 수산화라디칼 반응속도상수)만을 정확히 알 수 있다면, 모델식을 통해 물질 정보를 알고 있는 대상물질의 제거효율 예측이 가능함을 확인 하였다.

3) 자외선/과산화수소 파일럿 플랜트유입수를 통해 약 8개월간 수산화라디칼 소모인자를 모니터링 한 결과, 최대값과 최소값이 약 두 배까지 큰 차이를 보였다. 수산화라디칼 소모인자의 변화에 따라 대상물질의 목표 제거 효율에 도달하기 위한 자외선 공정 에너지 투입량이 크게 달라지기 때문에, 자외선/과산화수소 공정을 효율적으로 운전하기 위해서는 대상물질에 대한 정보는 물론 공정으로 유입되는 유입수의 수산화라디칼 소모인자 값의 정확한 측정이 매우 중요하다.

4) 이상의 연구결과는 자외선/과산화수소 공정 운전 시 제거 대상으로 하는 물질의 목표제거율을 만족하기 위한 최적 운전조건을 도출하는 방법 제시하였으며, 이에 따라 보다 단순하고 경제적인 공정 운영을 가능하게 했다.

Acknowledgement

본 연구는 환경부 “Eco-Innovation project (Global Top Project)”사업과 한국건설기술연구원 주요사업 “Smart Water μ -Grid project (2014-0023)”의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

KSEE

Reference

1. Yoon, Y., Ryu, J., Oh, J., Choi, B. G. and Snyder, S. A., “Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea),” *Sci. Total Environ.*, **408**(3), 636~643(2010).
2. Kim I. and Tanaka, H., “Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UVtreatment,” *Environ. Int.*, **35**(5), 793~802(2009).
3. Aieta, E. M., Reagon, K. M., Lang, J. S., McReynolds, L., Kang, J. W. and Glaze, W. H., “Advanced Oxidation Processes for Treating Groundwater Contaminated with TCE and PCE : Pilot Scale Evaluations,” *J. Am. Water Works Assoc.*, **80**(5), 64~72(1988).
4. Craik, S. A., Weldon, D., Finch, G. R., Bolton, J. R. and Belosevic, M., “Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts using medium - and low - pressure ultraviolet radiation,” *Water Res.*, **35**(6), 1387~1398(2001).
5. Pereira, V. J., Weinberg, H. S., Linden, K. G. and Singer, P. C., “UV Degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm,” *Environ. Sci. Technol.*, **41**(5), 1682~1688(2007).
6. Glaze, W. H., Kang, J. W. and Chapin, D. H., “The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation,” *Ozone: Sci. Eng.*, **9**(4), 335~352(1987).
7. Baxendale, J. H. and Wilson, J. A., “The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities,” *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 344~356(1957).
8. Kang, J. W. and Lee, K. H., “A kinetic model of the hydrogen peroxide UV process for the treatment of hazardous waste chemicals,” *Environ. Eng. Sci.*, **14**(3), 183~192(1997).
9. Rosenfeldet, E. J. and Linden, K. G., “Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes,” *Environ. Sci. Technol.*, **38**(20), 5476~5483(2004).
10. Rosenfeldet, E. J. and Linden, K. G., “The $RO_{OH,UV}$ concept to characterize and model UV/ H_2O_2 process in natural waters,” *Environ. Sci. Technol.*, **41**(7), 2548~2553(2007).
11. Han, S. K., Nam, S. N. and Kang, J. W., “OH radical monitoring technologies for AOP Advanced oxidation process,” *Water Sci. Technol.*, **46**(11~12), 7~12(2002).
12. Kwon, M. H., Kim, S. B., Yoon, Y.J., Jung, Y. M., Hwang, T. M. and Kang, J. W., “Prediction of the removal efficiency of pharmaceuticals by a rapid spectrophotometric method using Rhodamine B in the UV/ H_2O_2 process,” *Chem. Eng. J.*, **236**(15), 438~447(2014).
13. Bolton, J. R. and Linden, K. G., “Standardization of methods for fluence (UV dose) determination in bench-scale UV experiments,” *J. Environ. Eng.*, **129**(3), 209~215(2003).
14. Glaze, W. H., Lay, Y. and Kang, J. W., “Advanced Oxidation Processes- A kinetic model for the oxidation of 1,2-Dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(7), 2314~2323(1995).
15. Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. and Ross, A. B., “Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution,” *J. Phys. Chem.*, **17**(2), 513~886(1988).
16. Shrpless, C. M. and Linden, K. G., “Experimental and model comparisons of low- and medium-pressure Hg lamps for the direct and H_2O_2 assisted UV photodegradation of N-nitrosodimethylamine in simulated drinking water,” *Environ. Sci. Technol.*, **37**(9), 1933~1940(2003).
17. Pereira, V. J., Linden, K. G. and Weinberg, H. S., “Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water,” *Water Res.*, **41**(19), 4413~4423(2007).
18. Von Gunten, U., “Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation,” *Water Res.*, **37**(7), 1443~1467(2003).
19. Coddington, J. W., Hurst, J. K. and Lyman, S. V., “Hydroxyl radical formation during peroxyxynitrous acid decomposition,” *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(11), 2438~2443(1999).
20. Zehavi, D. and Rabani, J., “The oxidation of aqueous bromide ions by hydroxyl radicals. A pulse radiolytic investigation,” *J. Phys. Chem.*, **76**(3), 312~319(1972).
21. Maruthamuthu, P. and Neta, P., “Phosphate radicals. Spectra, acid-base equilibria, and reactions with inorganic compounds,” *J. Phys. Chem.*, **82**(6), 710~713(1978).
22. Zele, M. G. N. S. R., Cooper, W. J., Kurucz, C. N. and Waite, T. D., “Modeling kinetics of benzene, phenol, and toluene removal in aqueous solution using the highenergy electron beam process,” *Environ. Appl. Ioniz. Radiat.*, pp. 395~415(1998).
23. Vinchurkar, M. S., Rao, B. S. M., Mohan, H. and Mittal, J. P., “Kinetics, spectral and redox behaviour of OH adducts of methylxanthines: a radiation chemical study,” *J. C. S. Perkin 2*, **3**, 609~617(1999).
24. Baeza, C. and Knappe, D. R. U., “Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV Photolysis and UV/ H_2O_2 advanced oxidation processes,” *Water Res.*, **45**(15), 4531~4543(2011).
25. Wert, E. C., Rosario-Ortiz, F. L. and Snyder, S. A., “Effect of ozone exposure on the oxidation of trace organic contaminants in wastewater,” *Water Res.*, **43**(4), 1005~1014(2009).
26. Wols, B. A. and Hofman-Caris, C. H. M., “Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water,” *Water Res.*, **46**(9), 2815~2827(2012).
27. Canonica, S., Meunier, L. and Von Gunten, U., “Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water,” *Water Res.*, **42**(1-2), 121~128(2008).