

好氧颗粒污泥膜生物反应器的运行特性

朱振中¹, 周艳², 李秀芬², 陈坚^{2*}

(1. 江南大学化工学院, 无锡 214036; 2. 江南大学生物技术教育部重点实验室, 无锡 214036)

摘要: 以人工合成模拟废水对好氧颗粒污泥膜生物反应器 (MBR) 的运行特性和膜污染进行了研究. 结果表明: 在 HRT 为 6h, 溶氧浓度为 $4\sim 6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, COD 的容积负荷为 $7.24\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 的条件下, COD 的去除率可达 96% 以上. 当 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的容积负荷为 $0.17\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 时, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率可达 60%. COD/N 比的变化, 对好氧颗粒污泥 MBR 的 COD 及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率基本没有影响. 稳定运行过程时, MBR 中好氧颗粒污泥浓度 (MLSS) 基本维持在 $14\sim 16\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 较高的污泥浓度和颗粒污泥内部缺氧和厌氧环境的存在, 使 MBR 中硝化和反硝化过程能同时存在. 同时, 比较了 2 种不同形态的活性污泥 (颗粒污泥和絮状污泥) 在 MBR 运行过程中膜通量的变化趋势, 结果表明, 颗粒污泥 MBR 膜通量的下降速度明显比絮状污泥 MBR 的下降速度慢很多, 且通过空气反冲或用水清洗即可使通量基本恢复.

关键词: 好氧颗粒污泥; 膜生物反应器; 去除率; 膜污染

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)01-0057-06

Characteristics of Aerobic Granular Sludge Membrane Bioreactor for Wastewater Treatment

ZHU Zhen-zhong¹, ZHOU Yan², LI Xiu-fen², CHEN Jian²

(1. School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. Key Laboratory of Instrumental Biotechnology, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Characteristics of aerobic granular sludge membrane bioreactor (MBR) and the membrane fouling were studied with synthetic wastewater. Experimental results showed that COD removal rate could be reached over 96% under the conditions of HRT = 6h, DO = $4\sim 6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and the volumetric load of COD = $7.24\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$. When the volumetric load of $\text{NH}_3\text{-N}$ was $0.17\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$, the removal rate of $\text{NH}_3\text{-N}$ was about 60%. The variations of the COD/N ratio could not affect the removal of COD and $\text{NH}_3\text{-N}$. During the stable operation process, MLSS of the reactor was as high as $14\sim 16\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, which could conduce simultaneous nitrification-denitrification, as the anoxic and anaerobic microorganisms might be existed in the core of granular sludge. In addition, the membrane flux of MBR of two different configurations of sludge, granular sludge and floccular sludge, was compared. The flux reduction of granular sludge MBR was much lower than that of floccular sludge MBR. Moreover, the membrane permeability of the granular sludge MBR could be regained simply by backwashing with aeration or washing the membrane with water.

Key words: aerobic granular sludge; membrane bioreactor; removal rate; membrane fouling

好氧颗粒污泥是近几年发现的在好氧条件下自发形成的细胞自身固定化颗粒, 具有良好的沉淀性能. 较高的生物量和在高容积负荷条件下降解高浓度有机废水的良好生物活性^[1,2]. 膜生物反应器 (MBR) 是生物反应器与膜分离装置组合的一种新型高效的污水回用工艺^[3,4]. MBR 在实际运行中所存在的主要问题之一是膜的污染. 虽然多年来有关膜污染的研究报道众多^[5,6], 但至今膜污染仍是阻碍膜分离技术实际应用的重要因素.

目前国内外有关好氧颗粒污泥膜生物反应器运行特性及其膜污染方面的研究尚极少. 本文采用人工合成模拟废水, 以实验室规模的好氧颗粒污泥膜生物反应器为研究对象, 考察了水力停留时间 (HRT)、浓度负荷冲击等条件对反应器 COD、

$\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的影响. 同时, 通过颗粒污泥 MBR 与絮状污泥 MBR 的对比运行, 观察不同污泥形态对膜通量变化的影响及污染膜的清洗. 以期为颗粒污泥 MBR 系统的进一步优化及处理实际废水提供有益的参考.

1 材料与方法

1.1 试验装置

图 1 为试验流程示意图. 生物反应器的有效体积 7L, 膜组件为杭州浙大凯华膜技术有限公司生产

收稿日期: 2004-11-01; 修订日期: 2005-01-10

基金项目: 科技部国际合作重点项目资助 (2002DF000006)

作者简介: 朱振中 (1963~), 男, 博士研究生, 副教授, E-mail: zhuzhzh@sytu.edu.cn

* 通讯联系人

的中空纤维微滤膜,膜材质为聚丙烯,膜孔径 0.1 μ m,膜面积 0.5m².由曝气泵提供的空气通过微孔曝气器进入反应器,一方面可使颗粒污泥悬浮并缓慢循环流动,避免其在反应器内沉降,同时减少污泥在膜表面的沉积;另一方面为微生物分解污染物提供所需的氧气.由自动程序控制器控制蠕动泵、真空泵、曝气泵和空气反吹泵的启停以及液位控制器.真空泵采用间歇抽吸方式运行,抽吸频率为开 10min,停 5min.

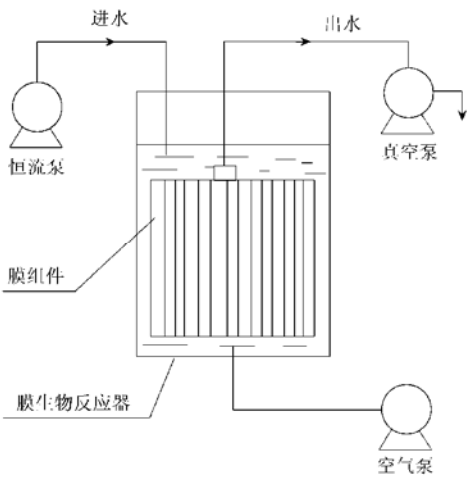


图 1 试验装置示意
Fig. 1 Schematic diagram of aerobic granular
sludge membrane bioreactor

1.2 试验用水

试验用水采用人工合成模拟废水,其组成见表 1.

表 1 模拟废水组成/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Composition of synthetic wastewater/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

组成	浓度	组成	浓度
葡萄糖	144	CaCl_2	7.2
NaHCO_3	9.6	$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9.6
KH_2PO_4	5.6	$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.133 5
NH_4Cl	26.4	酵母膏	32
$\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	0.2		

1.3 好氧颗粒污泥

厌氧颗粒污泥取自无锡狮王太湖水啤酒有限公司.经过一个月的驯化,黑色的厌氧颗粒污泥逐渐变成橙黄色的好氧颗粒污泥.驯化后的好氧颗粒污泥,其 SV_{30} 为 14%~23%,说明仍具有良好的沉降性.

1.4 试验方法

试验过程采用 2 种运行方式,试验运行参数见表 2.第 1 种(阶段 1~3)改变水力停留时间(HRT);第 2 种(阶段 4~6)采用恒通量,改变进水的 COD/N 比.操作过程中采用控制溶氧(4~6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) pH(6.8~7.8)和间歇抽吸(抽吸时间/停抽时间=10min/5min)的操作模式.反应器在室温下连续运行,反应期间不排泥.在运行过程中,若膜受到污染(膜通量明显减小),采取空气反吹或将膜取出用清水冲洗.待膜通量恢复后继续试验.

表 2 好氧颗粒污泥 MBR 运行参数

Table 2 Operational parameters of aerobic granular sludge MBR

运行参数	阶段 1	阶段 2	阶段 3	阶段 4	阶段 5	阶段 6
HRT/h	8	6	4	6	6	6
时间/d	8	4	3.5	2	3	2
流量/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	16.67	22.2	33.3	22.2	22.2	22.2
进水 $\text{NH}_3\text{-N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$				50~55	110	35
COD/N				50	18~20	110

1.5 分析项目与方法

日常分析测定项目包括进水、反应器混合液和膜出水的 COD、氨氮浓度,硝基氮,亚硝基氮,以及 MBR 中的 MLSS 和 MLVSS.测定方法均采用标准方法^[7].

2 结果与分析

2.1 HRT 的影响

HRT 的改变会影响容积负荷,从而影响生物反应器内污泥增殖以及有机物的降解.而在 MBR 中,

由于膜的高效截留作用大大提高了生物反应器中活性污泥的浓度,增强了微生物对污染物的去除能力.因此在 MBR 中 HRT 对污染物去除效果的影响必然与传统活性污泥工艺有所不同.

试验分 3 个阶段(阶段 1、阶段 2、阶段 3)进行,各阶段的试验条件详见表 2.

2.1.1 对 COD 去除效果的影响

实验过程中进水 COD 为 1 350~2 350 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,实验结果如图 2 所示.

由图 2 可以看出, HRT 为 6h 或 8h 时,出水

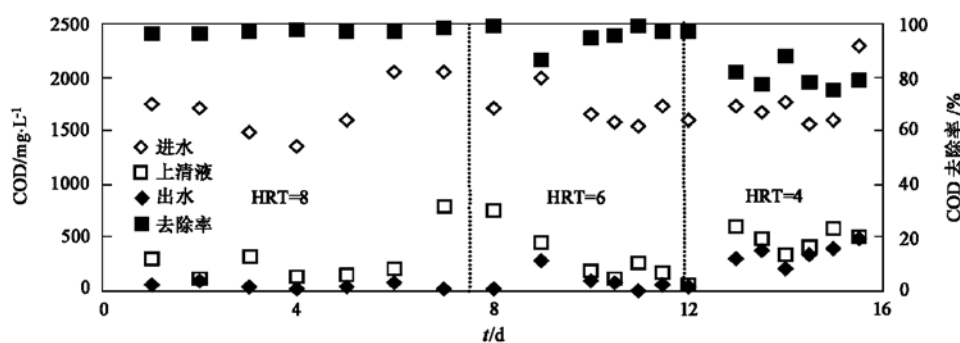


图 2 HRT 对 COD 去除率的影响

Fig. 2 Effect of HRT on COD removal

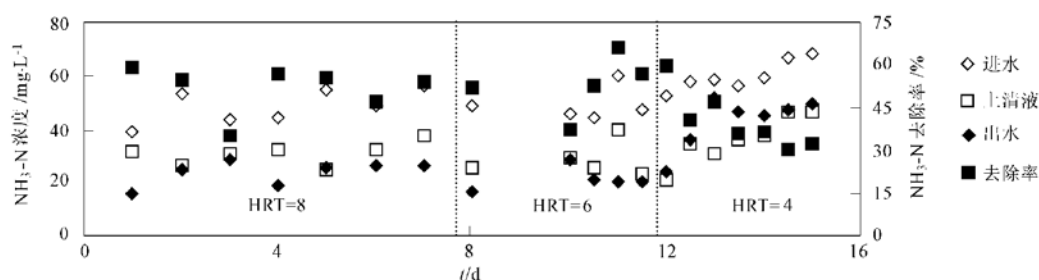
COD 在 $8.4 \sim 89 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 平均值 $66.62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 废水中的 COD 平均去除率超过 96%, 最高为 99%, 并且没有很大的波动. 在 HRT 为 4h 时, 出水 COD 平均值为 $322.65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, COD 的去除率明显下降, 仅为 80% 左右. HRT 为 4h、6h 或 8h 时, 上清液的 COD 值在 $120 \sim 499 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内波动, 平均值是 $345.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 上清液的 COD 值稍高于出水 COD 值, 这是因为膜对大分子物质的截留作用. 也说明 MBR 对 COD 的去除, 主要是由反应器对有机物的降解作用, 其次是由于膜的截留作用造成.

因此, 当 HRT 达 6h, COD 的容积负荷为 $7.24 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 的条件下, COD 的去除率可达 96% 以上.

2.1.2 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除效果的影响

试验过程中进水氨氮浓度为 $38 \sim 68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 实验结果如图 3 所示.

由图 3 可以看出, HRT 为 6h 或 8h 时, 出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 值在 $15.8 \sim 23.99 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $22.63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率为 45% ~ 65%. HRT 为 4h 时, 出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均为 $47.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率明显下降, 为 32% ~ 40%. HRT 为 4h、6h 或 8h 时, 上清液的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 值在 $21 \sim 35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内波动, 平均值为 $32.68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 上清液的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度稍高于出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的浓度, 说明 MBR 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除, 主要是由反应器的微生物对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的降解作用. 由于 $\text{NH}_3\text{-N}$ 在水中是以水和氨离子形式存在, 属无机小分子, 可自由穿过膜的微孔, 膜的截留作用很小.

图 3 HRT 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的影响Fig. 3 Effect of HRT on $\text{NH}_3\text{-N}$ removal

因此, 当 HRT 达 6h, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的容积负荷为 $0.17 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率可达 60%.

2.2 负荷冲击的影响

固定进水 COD 和出水量, 改变进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 量 (即改变进水 COD/N 比), 进行 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度负荷冲击试验, 考察负荷冲击对一体式膜-生物反应器处理

效果的影响. 试验分 3 个阶段 (阶段 4、阶段 5、阶段 6) 进行, 各阶段的试验条件详见表 2.

2.2.1 对 COD 去除率的影响

试验结果见图 4. 由图 4 可以看出, 第 4 阶段 COD 的去除率在 98% 以上; 第 5 阶段, 由于 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度的突然增加 (COD/N 急剧变小), COD 去除率

下降为 70% 左右; 在第 6 阶段, $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度又大幅下降(COD/N 快速变大), COD 的去除率又恢复到 93% 以上. 说明浓度负荷冲击(COD/N 的变化)对反应器 COD 的去除率基本没有影响.

2.2.2 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的影响

试验结果见 5. 由图 5 可见, 第 4 阶段, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率平均为 58%; 第 5 阶段, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率平均为 66%; 第 6 阶段, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率平均为 67%. 因此, 反应器 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率受浓度负荷冲击(COD/N 变化)的影响较小.

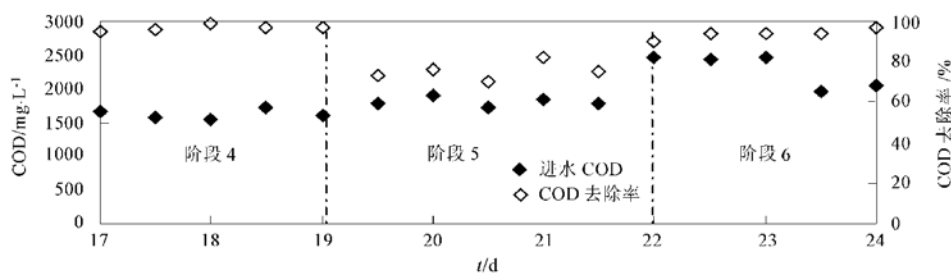


图 4 COD/N 对 COD 去除率的影响

Fig. 4 Effect of COD/N ratio on COD removal

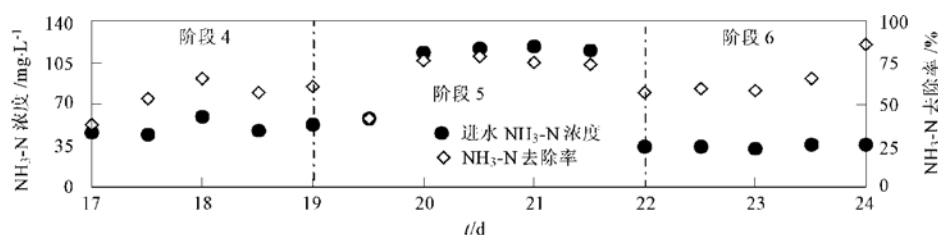


图 5 COD/N 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的影响

Fig. 5 Effect of COD/N ratio on $\text{NH}_3\text{-N}$ removal

2.3 反应器的污泥浓度及生物活性变化

反应器中挥发性悬浮固体(MLVSS)与混合液悬浮固体(MLSS)浓度的比值可用来表达颗粒污泥的比活性. MBR 运行过程中, 污泥浓度和 MLVSS/MLSS 的变化情况如图 6 所示.

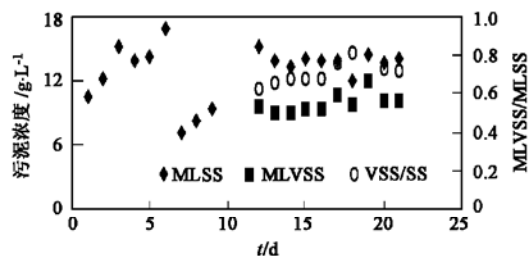


图 6 反应器的污泥浓度及比活性的变化

Fig. 6 Variations of MLSS , MLVSS and MLVSS/MLSS

由图 6 可以看出, 在 MBR 运行的起始阶段, 反应器内的污泥浓度迅速上升. 仅 6d 时间, 污泥浓度即由 $10.4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高到 $16.8\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 第 7d 由于液位计失灵而导致大量污泥流失, 污泥浓度陡然下降, 仅

为 $7.18\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 之后随着运行时间的延长, 反应器内的污泥浓度又缓慢升高, 并基本稳定在 $13\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右. 这是由于随 MBR 中污泥浓度的提高, 系统的 F/M 逐渐降低, 微生物的内源呼吸加剧, 最后微生物的增殖和内源呼吸消耗达动态平衡, 系统虽然无污泥排放, 但总的污泥浓度却不会无限上升, 而是能稳定在某一范围内.

图 6 也表明, 反应器内污泥活性一直较高. 在试验期间内, MLVSS/MLSS 基本在 0.7~0.8 之间. 说明污泥中没有无机物积累.

2.4 膜污染及清洗

膜污染问题一直是 MBR 技术发展和应用中急需解决的重要问题之一. 本文采用在相同的初始污泥浓度和相同的实验条件下, 试验 2 种不同形态的活性污泥(颗粒污泥和絮状污泥)在 MBR 运行过程中膜通量的变化趋势(见图 7).

由图 7 可以看出, 絮状污泥 MBR 的膜通量在反应器运行的前 6d 内, 下降幅度很大. 从第 1d 的 $25.6\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 下降至第 6d 的 $8.5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 在其

后的 10d 内反应器膜通量以相对较小的幅度继续下降,直至运行至第 16d 的 $4.5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 颗粒污泥 MBR 的膜通量在反应器运行的前 10d 内较为稳定,从第 1d 的 $25.6\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 下降至第 10d 的 $22.5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 其后 3d 降幅较大,到第 13d 降为 $15.7\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 然后缓慢下降,至第 16d 的 $14.2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

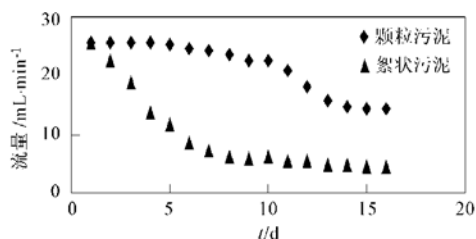


图 7 MBR 中膜通量的变化

Fig. 7 Variations of the flux in MBR

通过对比可以清楚地看出颗粒污泥 MBR 的膜通量下降速度明显比絮状污泥 MBR 膜通量下降速度慢很多.

在絮状污泥 MBR 运行 16d 后,将膜组件从反应器中取出,用自来水冲洗,然后将膜放回反应器中.在相同操作条件下,测得膜通量的恢复率为 90%.而用自来水冲洗后再经过酸洗和碱洗,膜通量恢复率为 92%.

在颗粒污泥 MBR 运行 16d 后,将膜从反应器中取出,用自来水冲洗后或空气反吹后,测得的膜通量恢复率为 99.2%,即基本恢复至原有膜通量.

由以上实验结果可以看出,在颗粒污泥 MBR 与絮状污泥 MBR 中,膜通量的变化及膜通量的恢复率都存在显著差别.

3 讨论

MBR 对有机物的去除效果来自 2 方面:一方面是生物反应器中微生物对有机物的降解作用. MBR 系统中由于膜对于微生物的截留作用,并有助于某些专性微生物的培养,使得生物降解作用得到了增强;另一方面是膜对大分子物质的截留作用,膜-生物反应器中大分子物质可以被截留在好氧反应器内,获得比传统活性污泥法更多的与微生物接触反应时间,提高有机物的去除效率.

好氧颗粒污泥系统中可能发生的与脱氮相关的生物反应包括:硝化反硝化、短程硝化反硝化、厌氧氨氧化、好氧反硝化和好氧反氨化^[8]. 由于颗粒污泥具有较大的粒径,对氧的穿透具有适当的抵制作

用,即使颗粒外部有一定的氧浓度,内部仍然会形成缺氧的微环境.颗粒污泥可以创造不同的环境,使硝化细菌和反硝化细菌具备各自适合的空间,能够同时发挥作用,有利于同时硝化和反硝化的进行.因而,颗粒污泥 MBR 中 COD 的去除、硝化以及反硝化可以同时发生.

从图 8 可知,膜对硝化细菌的拦截作用使硝酸盐在反应器内积累,说明硝化反应进行得非常完全.而亚硝基氮几乎检测不出,说明没有出现亚硝酸盐的积累,反硝化过程受到部分抑制.其原因可能是:①由于啤酒厂废水中氨氮浓度小于 $8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,所取的厌氧颗粒接种污泥中硝化菌群与反硝化菌群的数量就很少.而硝化菌的世代周期较长,仅一个月的驯化时间难以使硝化菌群的数量显著增加.②同时硝化和反硝化的发生,主要取决于污泥形态的大小和 DO 的水平^[9,10]. 本实验经驯化所得的颗粒污泥粒径较大(2~4mm),若曝气量太小,颗粒污泥就会在反应器底部沉积,使颗粒与底物溶液不能充分接触,即传质效率非常低.所以实验过程中所采用的曝气量较大,DO 值为 $4\sim 6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,从而使反硝化过程受到部分抑制,使总的氨氮去除效果不太理想,仅有 60% 左右.对好氧颗粒污泥 MBR,如何解决好传质、溶氧量和氨氮去除率之间的关系值得进一步研究.

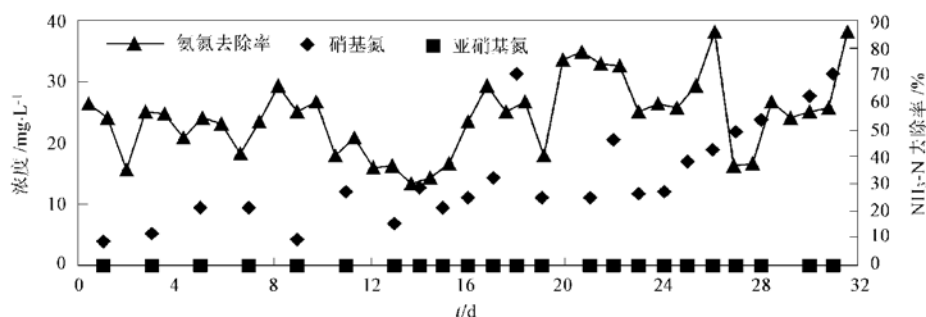
膜污染主要来自混合液中的固体物质和溶解性有机物(主要是代谢产物).颗粒污泥和絮状污泥 MBR 的膜通量变化规律及膜通量的恢复率都存在明显差别.其原因可能是:在颗粒污泥 MBR 中悬浮污泥较絮状污泥 MBR 中的少,污泥沉积造成的膜污染较轻.膜污染后通过空气反吹或水力清洗即可使膜通量基本恢复至原状.而絮状污泥 MBR 的膜污染后,只有通过物理清洗(空气反吹或自来水冲洗)与化学清洗相结合,才可使膜通量基本恢复.

4 结论

(1) 对好氧颗粒污泥膜生物反应器, HRT 为 6h, 溶氧浓度为 $4\sim 6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, COD 的容积负荷为 $7.2\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 的条件下, COD 的去除率可达 96% 以上. 当 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的容积负荷为 $0.17\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 时, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率可达 60%.

(2) 稳定运行过程中,反应器中好氧颗粒污泥的浓度(MLSS)基本维持在 $14\sim 16\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 较高的污泥浓度和颗粒污泥内部的缺氧和厌氧环境的存在,使膜生物反应器中硝化和反硝化过程能同时存在.

(3) COD/N 的变化对好氧颗粒污泥 MBR 的

图 8 出水 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 的变化Fig. 8 Effluent variation of NO_2^- -N and NO_3^- -N

COD 及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率基本没有影响, 说明好氧颗粒污泥 MBR 具有耐负荷冲击的特点.

(4) 好氧颗粒污泥 MBR 与絮状污泥 MBR 相比, 前者的膜通量下降速度明显比后者慢很多, 且通过空气反冲或用水清洗即可使好氧颗粒污泥 MBR 的通量基本恢复.

参考文献:

- [1] Wang Q, Dua G, Chen J. Aerobic granular sludge cultivated under the selective pressure as a driving force [J]. Process Biochemistry, 2004, **39**: 557~ 563.
- [2] 陈坚, 王强, 堵国成. 好氧颗粒污泥的形成及其性质[J]. 无锡轻工大学学报, 2002, **21** (3): 317~ 321.
- [3] Yang S F, Tay J H, Liu Y. A novel granular sludge sequencing batch reactor for removal of organic and nitrogen from wastewater [J]. J. of Biotechnology, 2003, **106**: 77~ 86.
- [4] Cieck N, et al. Characterization and comparison of a membrane

bioreactor and conventional activated-sludge system in the treatment of wastewater containing high molecular weight compounds [J]. Wat. Environ. Res., 1999, **71** (1): 64~ 70.

- [5] Tay J H, Liu J L, Sun D D. Quantification of membrane fouling using thermogravimetric method [J]. J. of Mem. Sci., 2003, **217**: 17~ 28.
- [6] Lim A L, Bai Renbi. Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater [J]. J. of Mem. Sci., 2003, **216**: 279~ 290.
- [7] 国家环境保护局. 水和废水分析方法[M]. (第三版), 北京: 中国环境科学出版社. 1989.
- [8] 杨麒, 李小明, 曾光明, 等. 同步硝化反硝化机理的研究进展[J]. 微生物学通报, 2003, **30** (4): 88~ 91.
- [9] 谢珊, 李小明, 曾光明, 等. SBR 系统中好氧颗粒污泥脱氮特性研究[J]. 中国环境科学, 2004, **24** (3): 355~ 359.
- [10] 阮文权, 卞庆荣, 陈坚. COD 与 DO 对好氧颗粒污泥同步硝化反硝化脱氮的影响[J]. 应用与环境生物学报, 2004, **10** (3): 366~ 369.