

대기중 산성가스의 화학적 변화에 관한 연구

박 태 술

대진대학교 공과대학 환경공학과

The Study on Chemical Conversion of Acidic Gases in Air

Tae-Sool Park

Dept. of Environmental Engineering in DaeJin University

Abstract

Pocheon is a basin geographically, and the diffusion of air pollutants is very difficult. Thus, it is essential to consider the characteristics of geographical and weather conditions before industrial complex and various air pollution sources are developed in the area. It is recommended that Environmental Impact Statements (EIS) must be carried out before any action is taken.

Constantly occurring fog in the Pocheon area absorbs large amounts of acidic gases, and it transformed into the secondary pollutants such as the salts of sulfate and nitrate.

Fog, which occurs very often in Pocheon area, was analyzed for its acid components. Conversion from the gaseous sulfur dioxide into sulfate ion is relatively high, 86~90% while 68~76% of NO_x is converted into nitrate ion form.

Keywords : acidic gases, secondary pollutants

I. 서 론

본 조사 연구 지점으로 선정된 포천은 도농복합 도시형태로 농업과 관련된 각종 농기계 사용과 야외 불법소각, 가정 내 쓰레기 불법소각, 각종 난방 연료로 사용되는 펠름, 석유, 석탄 사용, 농사에 사용되는 퇴비, 화학비료사용, 농약살포 등의 불특정 오염원이 산재되어 있으며 최근 폭설 등으로 사용량이 많아진 제설용 염화칼슘을 비롯하여 산업장의 불법소각 행위와 군부대에서 배출될 수 있는 오염물질 발생량도 무시할 수 없을 것으로 판단된다.

대기오염물질의 대부분은 발생원에서 직접 배출된 1차 생성입자와 가스 상 물질이 물리·화학적 반응에 의하여 성장되거나 생성·변환되어 1차 생성입자와는 전혀 다른 2차 생성입자로 황산염, 질산염 및 유기물질 등이 있다.^{1,2)}

가스 상 균일반응에 의한 2차 생성입자는 주로 산화반응에 의한 광화학반응에 의존하는데 대기중 SO₂ 가스가 산화반응에 의해 SO₄²⁻로 변환되는 주요 반응기구는 SO₂가 광산화 되는 경우 간접적 광산화반응 액상에서 공기중 산화반응 액상에서 촉매에 의한 산화반응을 비롯하여 건조상태에서 촉매에 의한 산화반응으로 분류할 수 있다. SO₂의

광흡수는 240~330 nm 부근에서 강하게 빛을 흡수하며 290nm에서 최고의 피크를 나타내고 340~400 nm 부근에서 약하게 빛을 흡수하여 여기상태의 SO₂*가 생성된다.^{3,4)}

대류권에서 반응은 290nm~440nm의 영역의 자외선을 흡수하게 되는데 290nm 이하의 파장은 대부분 성층권의 O₃에 의해 흡수되기 때문이다.^{3,4)}

균일 반응에서 생성된 여기상태의 SO₂*의 일부는 공기중의 산소원자와 반응하여 SO₃로 되고 이는 수분을 흡수하여 황산분자가 되며 이 황산분자는 다른 황산분자나 물분자와 응결하여 입자가 된다. 보통 SO₂의 광화학 산화반응은 간접적인 광화학반응에 의해 주도하는 것으로 알려져 있으며⁵⁾ 황산미스트 (mist)와 SO₃의 생성은 SO₂의 농도에 비례하는 것으로 알려져 있다.⁵⁾

대기중 SO₂ 등과 같은 가스상 오염물질은 1차 광화학반응에 의해 생성된 물질이 매우 복잡한 2차 반응을 일으키므로 이를 규명하는 것은 쉽지 않으며, SO₂의 황산염입자로의 변환은 ·OH 및 HO₂ 등과 같은 자유 라디칼 (free radicals)이 가장 중요한 역할을 한다.⁶⁾

에어로졸, 구름, 안개, 비등의 형태를 지닌 액상 물방울들은 SO₂의 산화가 일어나는데 영향을 미치며 산도가 증가하면 반응은 기·액 평행상태로 진행되고, 반대로 산도 [H⁺]가 낮을 경우 반응은 정반응으로 진행되는데 이런 현상을 "Self-quenching effect"라고 한다.⁶⁾

Baldwin (1982)은 100µg/m³의 분진농도를 갖는 곳에서 분진표면과 반응하여 소실되는 SO₂의 양도 약 1%/hr 이상인 것으로 발표하였다.⁷⁾ 기·액 반응에 의한 불균일 반응으로 가스상 SO₂ / 액상 SO₂의 비는 분진의 기상적 조건 즉, 상대습도, 구름, 안개 등의 요소에 근거를 둔다.

최근에는 SO₂의 산화에 있어서 기·액 반응의 상대적 중요도를 정량적으로 평가하기 위한 "Growth law technique"라는 새로운 기술이 등장하였는데, 가스·분진 변화에 의해 생성된 다양한 에어로졸의 크기 및 분포변화는 시간에 따라 다르다는 이론이다.⁸⁾

본 연구는 안개현상이 집중적으로 발생하는 기간을 선택적으로 택하여 가스상 물질인 SO₂와

NOx가 황산 및 질산이온으로 변환되는 비율을 조사하여 2차 오염물질의 발생가능성을 조사하였다.

II. 재료 및 방법

1. 조사대상지점의 현황

연구대상 지점으로 선정된 포천지역은 한반도의 내륙에 위치하며, 대부분이 산악지대이나 축석령을 분수령으로 본 군의 중앙을 관류하는 한천과 영평천 유역에 펼쳐진 경지는 대체로 한해의 영향이 적고 비옥하다. 그러나 최근 몇 년간의 집중 호우를 제외하면 포천지역의 년 평균 강수량은 전국 평균치 이하이며, 큰 강이 없어 실질적으로 이용할 수 있는 수량은 적은 편이다. 또한, 포천지역은 주·야간의 기온, 습도 및 일사량 등의 일교차가 크고, 건조한 공기의 영향으로 토양 비산먼지의 발생우려가 높다. 특히, 야간에 발생하는 짙은 안개 현상은 축석령을 경계로 심하게 나타나고 있다. 이 지역의 연간 안개 발생일수는 1993년 258일, 1994년 240일, 1995년 217일로 그 발생일수가 해마다 감소되고 있으나, 매년 100일 이상의 안개가 발생

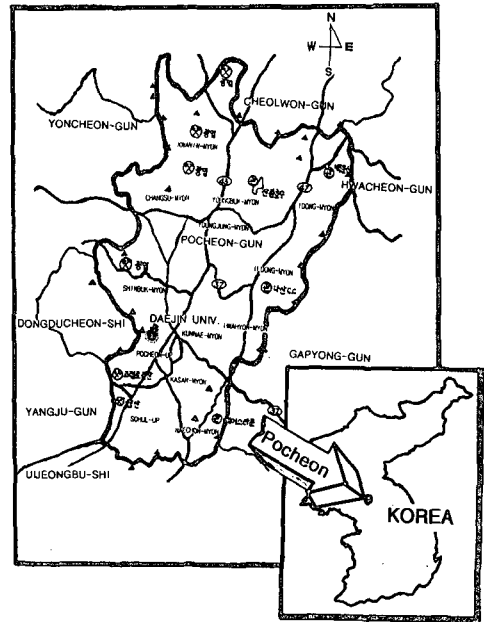


Fig. 1. The location of sampling site, Daejin University in Pocheon.

되는 것으로 보고하고 있다.⁹⁾

측정지점은 지상으로부터 약 15m, 해발고도 약 250m 높이고, 북서방향으로 해발 737 m의 왕방산이 바로 접해있고, 동남쪽 방향 약 3km 떨어진 거리에 왕복 4차선의 43번 국도가 남-북으로 이어지고 있어 매년 교통량의 증가와 상습적인 차랑지체 현상으로 이동배출원에 관련된 대기오염의 영향이 심화되고 있는 실정이다.

2. 시료채취 방법

본 연구를 위한 시료채취는 2001년 8월 1회, 9월 2회, 11월 1회와 2002년 5월 2회로 모두 6차례 실시되었으며 시료채취 시간은 새벽 01시부터 05시까지 4시간동안 채취하였다. 시료채취 방법은 가스상과 입자상을 동시에 채취할 수 있는 ADS (Annular Denuder System)에 의해 산성 및 염기성 가스를 채취하였고, 채취된 시료의 분석은 IC와 UV/VIS에 의해 분석되었다.

ADS에 의한 가스상과 PM₁₀의 시료채취 원리는 채취하려는 특정 시료가스와 쉽게 반응하는 물질을 도포한 tube 내로 유입시켜 가스상 물질을 흡착한다. 즉, 가스는 분진보다 확산계수가 크기 때문에 공기의 흐름에서 유리되고 분진은 tube를 따라서 이동하여 Cyclone에 의해 여지에 채취되는 원리이다.

3. 실험방법 및 시료분석 항목

시료채취 부의 상단에 2단 여지홀더를 장착하여 입자상물질중 NO₃⁻, NH₄⁺ 및 SO₄²⁻를 분석하였으며 여지를 통과한 가스상물질을 성분별로 채취하기 위하여 3단의 컬럼을 연결하여 첫 번째 컬럼에 1%의 citric acid 용액에 코팅하여 NH₃가스를 채취하였고, 두 번째 컬럼에는 1%(w/v) Na₂CO₃ 용액으로 코팅하여 이온크로마토그래피에 의해 NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻를 분석하여 HNO₂와 SO₂농도를 계산하였고 세 번째 컬럼은 0.1% NaCl 용액을 코팅하여 NO₃⁻ 및 SO₄²⁻를 이온크로마토그래프로 분석하여 HNO₃와 SO₂농도를 정량하였으며, ADS의 시료가스 및 입자상물질의 채취부의 구성도와 분석항목은 Fig. 2와 같다.

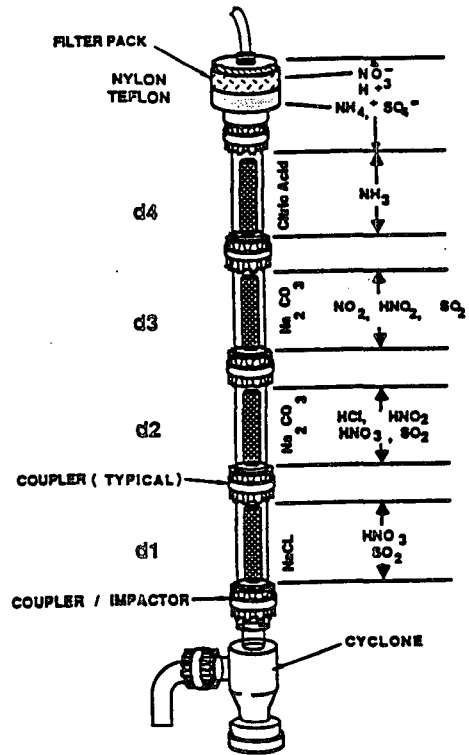


Fig. 2. Schematic view of Annular Denuder System.

III. 결과 및 고찰

1. 포천지역의 기상요인 분석

이 지역에서 발생하는 안개는 대기가 매우 안정되고 지표근처에서 형성되는 지형성 복사 역전현상으로 주로 낮 동안에 발생하는 각종 가스상 오염물질의 광화학반응과 야간의 높은 습도조건에서 기·액반응에 의한 지표부근의 2차 오염물질의 생성이 우려되고 있다. 특히 포천지역의 주변은 높은 산이 많아 분지형 형태로 오염물질의 확산이 어렵고 장기간 체류할 수 있는 지형적 특성을 가지고 있다. 측정지점 또한 북서 방향으로 737m의 왕방산이 인접하여 잦은 박무 현상을 관측할 수 있고 주로 왕방산을 넘어오는 북서풍은 측정지점의 높은 건물사이에서 난류현상이 발생할 것으로 판단된다. Fig. 3은 대진대학교에서 측정한 최근 4년간 (1999년 8월~2003년 7월)의 시간대별 기상자료

로서, 계절별 평균기온, 상대습도 및 일사량의 관 계를 도시한 것으로 이들 기상요소는 대기오염물

질의 생성과 변화에 관련된 요인으로 계절별 및 시간대별로 뚜렷한 차이를 보였다.

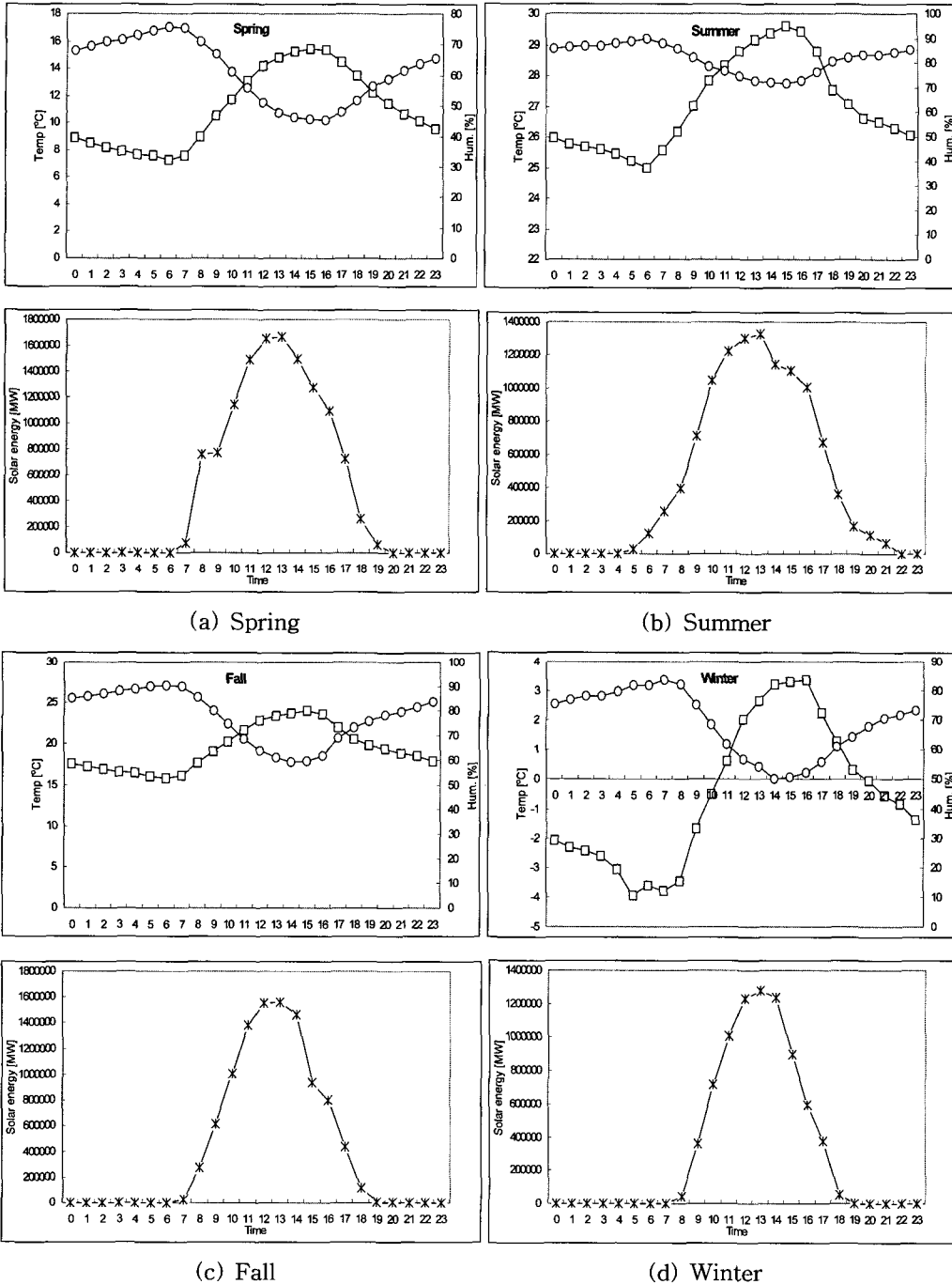


Fig. 3. Daily variation of temperature, humidity and solar energy for 4 seasons in Pocheon (Aug. 1999 ~ Jun. 2003).

Fig. 3은 포천지역의 기온, 습도 및 일사량의 시간대별 일 변화를 나타낸 것으로 겨울철은 기온과 습도 모두 다른 계절에 비해 일교차가 가장 크게 나타났고, 온도에 대한 일교차는 4계절 중 여름철이 가장 낮고, 습도는 봄과 가을철에 가장 낮은 것으로 나타났다. 기상요인 중 기온, 습도 및 일사량은 대기오염물질의 반응속도 및 변환 등의 요인이 되므로 대기화학반응에 의한 2차 생성물질과 라이프 타임 (life time)에 관한 연구에 중요한 요인이 된다. 이밖에 수직온도분포와 풍향 및 풍속은 대기오염물질의 수직·수평확산과 이동에 있어서 중요한 요인이 되므로, 오염물질의 확산에 의한 영향을 예측하거나 오염물질의 발생원을 추정할 때 이들 기상요인을 활용하고 있다. 풍향과 풍속은 대기오염확산 모델에 있어서 반드시 요구되는 자료로 대기오염물질의 발생원을 추정할 때 유용한 정보를 제공하기 때문에 수송모델 분야에서도 자주 이용되고 있다.¹⁰⁾

최근 우리나라에서도 수원지역에서 측정된 풍향과 오염물질과의 관계를 오염장미 (pollution rose)로 나타내어 오염물질의 풍향별 위치를 파악하는 오염물질의 거동에 관한 연구가 발표되기도 하였다.¹⁰⁾ 대기오염모델을 적용하는데 있어서 기상자료의 이용은 모델의 응용범위에 따라 다르며, 본 연구에서 이용되고 있는 기상자료는 지상 약 15 m, 해발 250 m 정도의 고도에서 측정된 자료로서 이 지역의 국지적인 오염물질 이동에 관한 연구에 유익하게 활용될 수 있다. 보통 우리나라의 주 풍향은 여름철의 태풍시기를 제외하면 거의 대부분 북서풍으로 나타나는데, Fig. 4는 1999년 8월부터 2003년 7월까지 본 연구지점에서 측정된 계절별 바람 장을 나타낸 것이다.

Fig. 4의 (a), (b), (c), (d)에서 보는 바와 같이 포천지역의 주 풍향은 사계절 모두 북북서 (NNW)풍으로 나타났으나, 봄과 여름철은 남남서 (SSW)풍의 발생 빈도가 다른 계절에 비해 다소 높게 나타남을 알 수 있다. 가을철의 주 풍향은 전형적인 북북서 (NNW)풍으로 나타났다. 반면, 겨울철은 북북서 (NNW)풍이 주 풍향으로 나타났으나 대체로 북북서에서 동북동 (ENE) 방향으로 넓은 분포 대를 보였다.

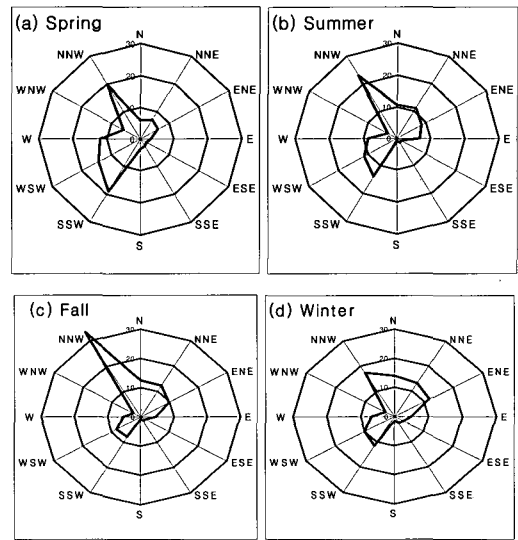


Fig. 4. Seasonal patterns of wind direction at the Daejin University in Pocheon (Aug. 1999~Jun. 2003).

포천지역은 대체로 높은 산이 많아 국지풍의 영향을 받아 주간과 야간에 발생하는 풍향 및 풍속의 변화가 매우 클 것으로 판단된다. 측정지점 또한 북서방향으로 해발 737 m의 왕방산이 근접하고 있어 이로 인해 풍향이 바뀔 수 있고 난기류 현상이 발생할 수 있을 것으로 판단된다. 즉, 겨울철의 경우 강한 북서풍을 막아주어 풍속은 약해지고, 산의 후면에서는 난기류 현상이 발생되어 주 풍향이 흩어지는 경향을 보일 수 있다. 따라서 포천지역은 주위가 높은 산으로 둘러져 있는 것을 감안할 때 본 측정지점 뿐만 아니라 대부분의 지역에서 나타날 수 있는 현상으로 판단된다.

본 연구지점의 5 m/sec 이상의 비교적 강한 풍속의 발생빈도를 계절별로 살펴보았을 때 봄철이 3.40 %로 가장 높았고, 다음으로 겨울철은 1.90 %, 가을철 1.75 %, 여름철 1.02 % 순으로 나타났다. 이처럼 봄철이 다른 계절에 비해 강한 풍속의 발생빈도가 높게 나타난 것은 중국 대륙으로부터 불어오는 강한 편서풍의 영향이 크게 작용되었을 것으로 판단된다. 봄철의 건조한 공기와 강한 편서풍의 영향에 의해 나타난 황사현상은 토양성분을 비롯한 해염입자와 중국 대륙에서 배출되는 대기오염물질이 수반되는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾

2. 산성가스의 변환

2차 생성입자중 NH_4NO_3 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 가장 잘 알려져 있는 물질로써 이들은 대기중에서 다양한 형태에 의해 생성되는데 주된 반응은 대기중의 알칼리성 가스 (NH_3)와 산성입자간의 반응과 산성가스와 알칼리성 입자간의 불균일 반응이 대표적인 2차 생성입자의 주요 반응기전으로 잘 알려져 있다.¹²⁾

그러나 NH_4NO_3 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 이러한 불균일 반응 외에 가스상과의 균일반응에 의해서 생성되기도 하는데 주 반응으로는 NH_3 와 H_2SO_4 및 HNO_3 등과 같은 산성가스에 의한 반응을 들 수 있다. 이들 산성가스는 대기중의 질소산화물 (NO_x)과 아황산가스 (SO_2)가 전구물질로 광화학 반응 및 촉매 등에 의해 질산 및 황산가스로 되며 이들은 대기중 NH_3 가스와 반응하여 2차 생성입자인 질산염과 황산염을 생성한다.

포천지역의 경우 2차 생성입자로 질산 및 황산암모늄의 형태가 주요 2차 생성입자로 추정되었고 이들 2차 생성입자는 불균일 반응에 의해 설명되고 있다. 최근 포천지역은 도로교통량의 급증과 각종 저급연료 사용이 확대됨에 따라 질소산화물 및 황산화물의 배출량이 증가될 것으로 예측되고 심야에 자주 발생하는 안개현상에 의해 기-액 반응에 의한 2차 생성입자를 무시할 수 없을 것으로 판단된다.

채취된 시료의 농도로부터 NO_2 및 SO_2 의 변환비율을 계산하는 방법으로 岩本眞二 등¹³⁾과 국내의 이민희 등¹⁴⁾이 제시한 가스상 균일반응 (gas-phase homogeneous reaction)에 의한 2차 생성입자의 변환 식을 토대로 포천지역의 NO_2 및 SO_2 의 변환비율을 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$f_N = \frac{[\text{NO}_3^- - M]}{[\text{NO}_2 - M] + [\text{NO}_3^- - M]} \quad (1)$$

$$f_S = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_2] + [\text{SO}_4^{2-}]} \quad (2)$$

$$f_C = \frac{[C_{ao}]}{[\text{NMHC}] + [C_{ao}]} \quad (3)$$

여기서, f_N , f_S 및 f_C 는 각각 NO_2 , SO_2 및 NMHC 으로부터 변환되는 비율을 나타낸 것으로 본 연구에서는 E.C 및 O.C의 분석자료 부재로 f_C 의 값은 계산에서 제외되었다. Table 1은 ADS에 의해 측정된 가스상 및 입자상물질중 질산 및 황산이온을 이온크로마토그래프에 의해 분석하여 NO_2 및 SO_2 의 변환률 (f_N 및 f_S)을 위의 1)식과 2)식을 통하여 나타내었다.

본 시료는 안개발생시의 화학성분 분석에 목적을 두었기 때문에 습도가 매우 높고 바람이 거의 일지 않았던 상황에서 채취되었다. 시료채취 시간대는 새벽 1시에서 5시 사이에 실시되었으므로 일 시간대중 가장 낮은 온도를 나타내는 시간대에 해당된다고 볼 수 있다.

포천지역은 대체로 일교차가 크고 안개 발생일수가 많아 대기중의 오염물질은 낮과 밤 동안에 많은 화학적 변환이 있을 것으로 판단된다.

Table 1에서 보는 바와 같이 습도가 매우 높은 안개 발생시에 SO_2 와 NO_x 는 황산이온과 질산이온으로 거의 변환되고 있는 것으로 나타났다. 즉, SO_2 가 황산이온으로 변환되는 비율은 86~90%로 매우 높게 나타났으며, SO_2 보다 해리도가 낮은 NO_x 의 경우에 있어서도 68~76%의 변환비율을 나타내었다.

앞에서 언급한 포천지역의 수용성 이온성분간의 상관관계에서 SO_4^{2-} 및 NO_3^- 가 NH_4^+ 과 높은 상관관계를 나타내고 있는 것은 낮 동안의 가스상 물질이 밤 동안에 높은 습도에 의한 기-액반응의 형태에 의해 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 및 NH_4NO_3 와 같은 2차 입자가 생성되는 것으로 판단된다. 이밖에 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 가 Na^+ 를 비롯한 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 등과도 비교적 높은 상관계수를 나타내고 있는 것으로 보아 밤 동안에 고체 입자 (토양 및 해염입자 등)가 액적에 혼입되거나 고체입자를 핵으로 액체 또는 고체가 응축되거나 흡착되어 나타난 현상으로 추측된다.

주로 야간에 높은 습도에 의해 생성된 황산염형태의 2차 생성입자는 낮 동안에 수분증발과 함께 고체입자로 부유하거나 침착 될 것으로 보인다. 또

Table 1. Conversion ratio of gas into aerosol in Pocheon.

Date	01.08.12	01.09.12	01.09.13	01.11.05	02.05.14	02.05.23
Time	01~05	01~05	01~05	01~05	01~05	01~05
Temp. (°C)	26.6	25.7	23.8	8.9	15.5	18.3
R.H (%)	100	100	100	96	96	100
W.D (m/sec)	0.73	0.20	0.25	0.00	0.55	0.35
SO ₄ ²⁻ (SO ₂ g)	0.24	0.29	0.31	0.44	0.11	0.18
HNO ₂ (NO ₂ g)	-	0.009	-	0.010	-	-
HNO ₃ (NO ₃ g)	0.39	0.35	0.39	0.64	0.10	0.11
SO ₄ ²⁻	2.23	3.12	4.42	6.24	1.34	2.28
NO ₃ ⁻	0.95	1.21	1.04	1.89	0.22	0.29
f _s (%)	86	87	90	90	89	89
f _N (%)	70	76	72	74	68	72

한 이 지역의 안개 발생이 대부분 지표부근에서 발생하는 복사역전현상으로 대기가 매우 안정되고 혼합고가 낮아 지표부근의 Ca 및 Mg 등과 같은 토양성분이 안개 속으로 혼입 될 수 있었을 것으로 판단된다. 따라서 포천지역에서 나타난 2차 생성입자의 황산염 및 질산염 등은 습도가 높은 밤 동안에 높게 생성되고 있는 것으로 판단된다. 그러나 수용성 이온성분은 해염, 토양 및 가스상에 의한 2차 생성입자에 이르기까지 매우 다양하게 포함되어 있어 수용성 이온성분의 화합물의 형태를 명확히 파악하기 위해서는 대기환경화학자의 많은 연구와 관심이 필요할 것으로 판단된다.

IV. 결론

대기중의 수용성 이온성분은 해염, 토양성분을 비롯한 다양한 발생원으로부터 배출된 입자와 가스상에 의한 2차 생성입자에 이르기까지 매우 복잡하게 분포되어 있어 수용성 이온성분의 화합물의 형태를 명확히 파악하기란 쉽지 않다.

본 연구결과 포천지역에서 자주 발생하는 안개 성분의 산성물질을 분석한 결과 가스상 SO₂가 황산이온으로 변환되는 률은 86~90%로 매우 높게

나타났고, 이 밖에 가스상 NO_x은 68~76%가 질산이온으로 변환되는 것으로 나타났다.

이러한 결과는 아황산가스 및 질소산화물이 다른 2차 오염물질로 변환되고 있음을 의미하고, 대부분의 2차 오염물질이 1차 오염물질에 비해 인체의 위해성 뿐만 아니라 시정악화 및 스모그현상 등에 악 영향을 준다는 점을 고려할 때 지속적인 연구와 관심이 필요하다.

VI. 참고문헌

1. Stelson, A.W. and J.H Seinfeld, Chemical Mass Account of urban aerosol, Env. Sci. Tech., 15, 1981.
2. Junge, C. E, The cycle of atmospheric gases-Natural and Man made, Quart, J.R. Met. Soc., vol.98, p 711~729, 1972.
3. Richard, A. Dobbins, Atmospheric Motion and Air Pollution, John Willey & Sons, p 159~195, 1979.
4. Wolff G.T, The Relationship between the Chemical Composition of Fine Particles and Visibility in the Detroit Metropolitan Are,

- JAPCA, 32., 1982.
5. 한진석 대기중 불균일 반응에 의한 황산염입자의 생성과 변환, 서울시립대학교 박사학위 논문, 1997.
 6. Friedlander, S.K., Chemical elements balances and identification of air pollution sources, *Environ. Sci & Technol.*, 7, p 235~241, 1973.
 7. Baldwin, A.C., Heterogeneous Reactions of sulfur dioxide with carbonaceous particles, *International Journal of Chemical kinetics*, 14, 269~277, 1982.
 8. Barbara, J. Finlayson-Pitts, James N. Pitts JR., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Willey & Sons, Printed in the United States of America, 1986.
 9. 포천군: 농업기술센터 (1981~1994) 포천군 통계연보, 2001.
 10. 김병화, 김동술, 수원지역 대기중 PM2.5와 PM10의 환경거동에 관한 연구, *한국대기환경학회지*, 16(2), p 89~101, 2000.
 11. 이민희, 한진석, 한의정, 신찬기, 황사현상시 강수의 화학적 성분에 관한 연구, *한국대기보전학회지*, 5(2), p 1~11, 1989.
 12. 천만영, 이영재, 김희강, 서울시 부유분진중 질산암모늄 농도, *한국대기보전학회지*, 10(2), p 130~136, 1994.
 13. 坂本和彦外 3名, 浮遊粉塵中多量成分發生源寄與度推定評價, *大氣汚染學會誌*, 20(4), 1985.
 14. 이민희, 한의정, 신찬기, 한진석, 정해동, 사원희, 대기중 입자상물질의 생성 및 동태에 관한 연구, *국립환경연구원보*, 9, p 27~41, 1987.