



성산소를 생성하는 등 여러 가지 기전을 통해 호흡기 및 순환기계 뿐아니라 인체 질환을 야기할 수 있다는 연구결과들이 발표되고 있다.<sup>1)</sup> 대기 중 초미세입자의 농도가 높아질 경우 폐렴, 폐기능 손실, 병원 이용률의 증가, 천식 및 다른 호흡기 관련 질환뿐만 아니라 심장혈관 및 암과 관련된 사망 위험성이 증가하는 것으로 보고되어 있다<sup>2)</sup>. 이는 변이원성 실험을 통해서도 밝혀졌는데 전반적으로 초미세먼지가 미세먼지보다 비교적 낮은 생존율을 나타내어 독성이 더 높은 것으로 관찰되었다<sup>3)</sup>. 또한 대기 중에서 시정장애(visibility impairment)에 주로 영향을 미치는 입자는 0.1~10  $\mu\text{m}$ 인 미세입자들이며 이들 중 황산염, 질산염 및 탄소함유 성분들이 시정장애에 크게 기여하는 것으로 나타났다.

부산의 경우 지역 내부에서 발생한 먼지와 황사에 의한 영향, 외부에서 유입된 먼지에 의한 영향, 그리고 해안지역의 해양에 의한 영향 등으로 미세먼지의 오염도 수준은 좀처럼 개선되지 못하고 이로 인한 시정장애, 시민의 체감오염도 악화 및 건강 피해 가능성도 제기되고 있다.

우리나라에서는 1995년 미세먼지(PM10)에 대한 대기환경기준(24시간 평균 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 연평균 80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )을 제정하였으며 2001년에는 연평균 기준을 70  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 강화하였고, 2007년부터는 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 더욱더 강화하여 대기중 입자상물질에 대해 더욱 엄격하게 관리하고 있다. 최근 초미세먼지의 환경 및 인체에 미치는 영향을 중요성이 점점 부각되고 있는 실정으로 미국에서는 1996년 PM2.5에 대한 기준을 제정한 뒤 2006년에 그 기준을 강화하였으며(1시간 평균농도 65 → 35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 연간 평균농도 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 국내에서는 환경부가 2010년 환경기준을 설정하여 2013년 시행을 위해 진행중에 있다.

어떤 입자의 지역(여기서는 부산지역)에서 입자상 물질로 인한 대기오염의 원인과 정도를 파악하고 그에 대한 제어대책의 수립 및 배출원 규제를 위해서는 사전에 오염원에 대한 정량정성분석이 선행되어야 하며, 이들 각 발생원에 대한 오염 기여도의 평가가 무엇보다도 중요하게 인식되고 있다<sup>4)</sup>.

본 연구에서는 향후 초미세먼지에 대한 대기환경기준의 제정에 대비하고 초미세먼지의 환경보건학적 위해성 평가를 위한 구성성분을 조사함으로써 부산 시민의 건강보호와 초미세먼지 저감방안을 위한 자료로 제공하고자 한다. 이를 위해 연중 정기적인 시료의 채취 및 분석을 통해 미세먼지 구성성분의 변화 경향을 알아보고, 분석 자료를 바탕으로 통계분석 기법을 적용하여 초미세먼지의 주요 성분에 대해서 알아보며 농도 변화에 미치는 주요 영향인자를 파악하고 발생원을 추정하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 시료채취 및 분석

시료의 채취는 연산동측정소가 위치하고 있는 연제초등학교 옥상에서 행하였다. 이 지점은 주거지역에 해당되며 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 지리적으로 부산지역의 중심부에 위치해 있어

대표성을 확보하기 위해 선정하였다. 연산동 내에 있는 대기오염배출원은 총 27개소이며 4종 14개소, 5종 13개소가 가동중에 있는 것으로 파악되었다(2008년말 기준). 측정지점 주변은 아파트, 빌라, 주택 등으로 둘러싸여 있으며, 측정소를 기점으로 남동 방향 160 m 지점에 왕복 8차선 도로가 인접하고 있다.

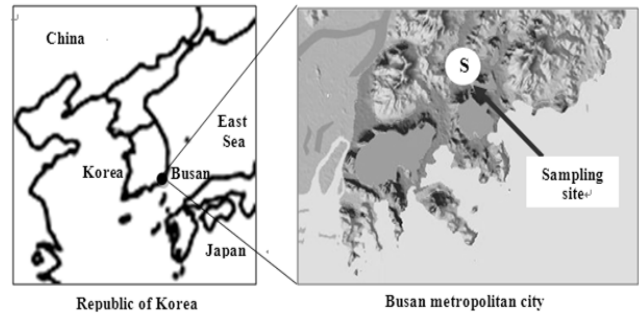


Fig. 1. Sampling location for this study.

본 연구를 위해 시료의 채취는 2009년 1월 3일부터 10월 19일까지 행하였으며, 시료 채취시간은 당일 09:00부터 익일 09:00까지 24시간 연속채취를 기본으로 하였다. 시료채취에 사용된 장비는 PMS-102(Korea, APM Eng., Co.)로 시료채취유량은 16.7 LPM을 유지하여 입경이 2.5  $\mu\text{m}$  이하인 입자들만 선택적으로 채취하도록 하였다.

### 중량농도의 측정

시료채취에 사용된 여지는 Zefluor™ supported PTFE(pore size 2.0  $\mu\text{m}$ ,  $\phi$  47 mm, Pall Corp.)이며, 시료채취 전향온(20±2 °C) 및 향습(45±5%) 조건이 유지되도록 24시간동안 데시케이터내에 보관한 뒤 무게를 측정하였다. 채취한 시료는 현장에서 PTFE 재질의 테이프로 밀봉한 다음 실험실로 운반 후 향온 향습 데시케이터에 시료를 24시간 동안 보관한 뒤 무게를 측정하여 시료채취 전후의 무게차에 의해 최종 먼지 농도를 산출하였다.

### 이온성분 및 금속성분 분석

이온성분의 분석을 위해 시료를 채취한 여지의 1/2을 절취한 뒤 유리관에 넣은 다음 시료채취면에 에탄올 200  $\mu\text{L}$ 를 첨가하여 여지가 초순수에 잘 적셔지도록 하였다. 여기에 탈이온교환수(비저항 18.2M $\Omega$ -cm) 20 mL를 넣어 초음파 추출기에 넣은 뒤 120 분동안 이온성분을 추출하였으며 그 과정은 Fig. 2와 같다. 추출액은 여과지(Toyo Lyd, 5C)로 입자상 물질을 제거한 다음 음이온 성분( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )의 분석은 이온크로마토그래프(Dionex, ICS-3000)을 사용하였으며, 분석조건은 다음의 Table 1과 같다. 양이온 중  $\text{NH}_4^+$  성분은 인도페놀법을 이용하여 흡광광도계(Westco, Smartchem 140)로 분석하였으며, 다른 양이온 성분( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )은 ICP-MS(Perkin

Elmer, Elan DRC-e)로 분석하였으며 분석조건은 Table 2와 같다.

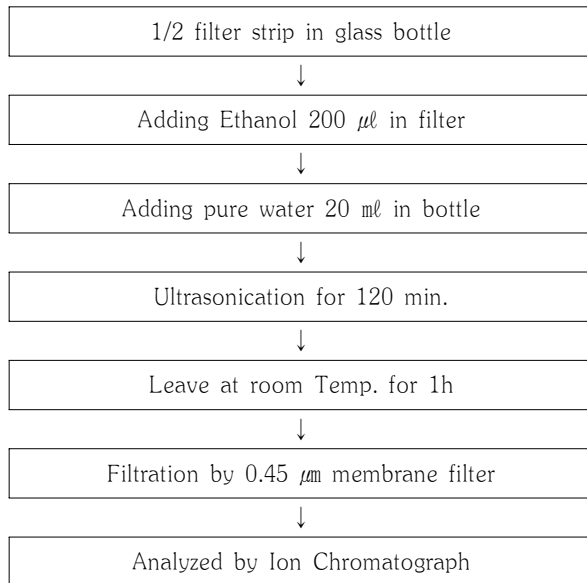


Fig. 2. Extraction procedure for the determination of ionic species.

금속성분의 분석을 위해 남은 여지의 1/2을 분해용기(Teflon vessel)에 넣고 13% 질산(미량분석용) 10 mL를 첨가하였다. 분해용기의 마개를 닫은 뒤 microwave 안에 넣고 Fig. 3과 같이 프로그램을 설정한 뒤 금속 성분을 분해(추출)하였다. 추출액은 15 mL centrifuge tube에 옮긴 뒤 ICP-MS로 분석하였다.

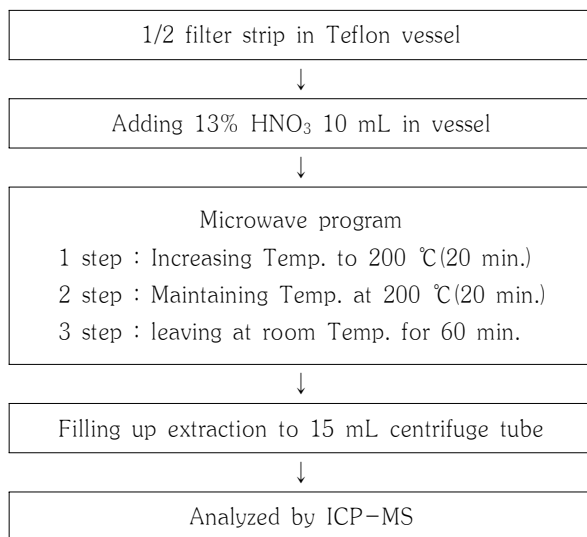


Fig. 3. Extraction procedure for the determination of metallic species.

Table 1. Analytical conditions of anions by Ion Chromatograph

Type	Conditions
Eluent	KOH(10 mM ~ 45 mM gradient)
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	20 µl
Column	Ionpag AG 19-4 mm, AS 19-4 mm (Dionex Inc.)
Suppressor	ASRS II ULTRA-4mm(Dionex Inc.)
Detector	Conductivity Detector (Dionex Inc.)
Viewer	Chromleon (Dionex Inc.)

Table 2. Analytical conditions of cations by ICP-MS

Variables	Conditions
Plasma gas flow	15 L/min
Auxiliary gas flow	1.2 L/min
Nebulizer gas flow	0.91 L/min
RF power	1100 Watts
Replicates	3 Times

### 결과 및 고찰

#### 기상현황

측정 기간동안의 기상조건은 Table 3 및 Fig. 4에 나타내었다. 측정 기간동안의 기온은 14.8°C이었으며, 일별 평균기온은 -0.9 ~ 26.4°C의 범위를 나타내었다.

Table 3. Meteorological conditions during sampling period

Meteor. Statistics	Temp. (°C)	Wind Direction	Wind speed (m/s)	Humidity (%)
Mean	14.8	S	1.3	50.0
SD	8.0	-	0.4	15.3
Max.	26.4	-	2.2	80.3
Min.	-0.9	-	0.6	17.5

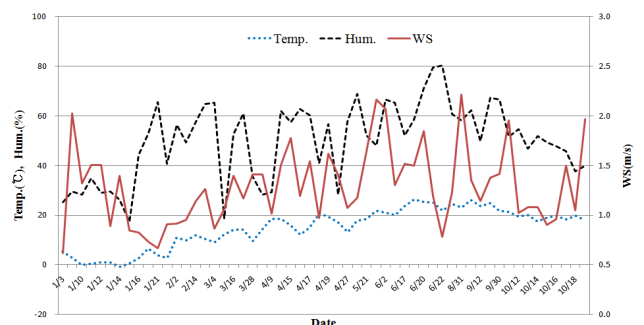


Fig. 4. Meteorological conditions during sampling period.

주풍향은 남풍이었으며 Fig. 5에서 보는 것과 같이 대체적으로 남풍계열의 바람이 주를 이루었다. 평균풍속은 1.3 m/s였으며, 일별 풍속은 0.6 ~ 2.2 m/s의 범위였다. 평균습도는 50%였으며 측정일별 평균습도는 17.5 ~ 80.3%의 범위였다.

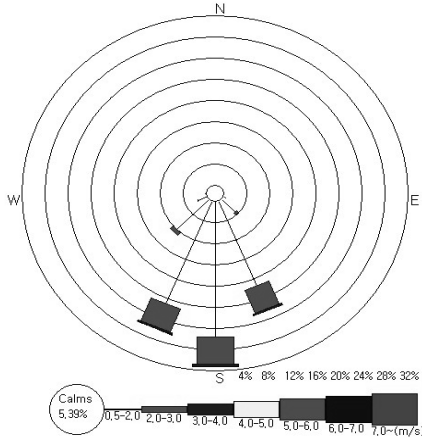


Fig. 5. Windrose during sampling period.

초미세먼지 중량농도 및 구성성분

측정기간 동안 초미세먼지의 평균농도는 23.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (중양농도:18.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )이었으며, 일별 측정값의 농도는 7.0~56.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 나타내었다. Fig. 6의 시계열 그래프에서 보는 바와같이 1월에서 10월로 갈수록 중량농도가 감소하는 추세를 나타내었다. 이는 겨울과 초봄 비강우 시즌의 경우 강우에 의한 자연적인 제거현상이 거의 나타나지 않은 것도 어느정도 영향을 미친 것으로 보인다.

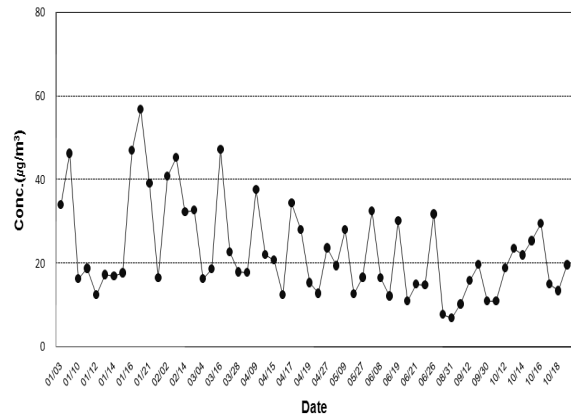


Fig. 6. Time series concentration of PM2.5.

이온성분 농도 경향

초미세먼지 중 이온성분은 58% 정도 차지하였으며, 그중 음이온이 38%, 양이온이 20% 정도 차지하는 것으로 나타났고, Table 4에 이온성분에 대한 통계결과(평균값, 중앙값, 표준편차, 최대, 최소)를 나타내었다. 각 이온성분의 농도를 보면 음이온의 경우  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ 이온의 평균농도(범위)는 각각 5.928(0.942~13.004), 2.574(0.046~15.654), 0.235(0.001~1.234)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 양이온의 경우  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 이온이 각각 2.888(0.234~16.391), 0.604(0.004~2.159), 0.508(0.077~1.342), 0.467(0.012~2.383), 0.058(0.001~0.568)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타나 음이온 중에는  $\text{SO}_4^{2-}$ , 양이온 중에는  $\text{NH}_4^+$ 가 가장 높은 농도를 나타내었다. 그리고  $\text{SO}_4^{2-}$ 중 해염(seasalt)의 영향을 제외한 비해염(non-seasalt) 성분이 전체 황산염의 98%정도 차지하는 것으로 나타났다.

Table 4. Statistical result of PM2.5 and ionic species

(unit :  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Material Statistics	PM2.5	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	nss- $\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
Mean	23.0	0.235	2.574	5.928	5.800	0.508	2.888	0.467	0.058	0.604
Median	18.8	0.149	0.967	5.210	5.059	0.436	2.155	0.399	0.020	0.634
SD	11.4	0.291	3.313	3.364	3.354	0.293	2.653	0.404	0.094	0.471
Max.	56.9	1.234	15.654	13.004	12.939	1.342	16.391	2.383	0.568	2.159
Min.	7.0	0.001	0.046	0.942	0.827	0.077	0.234	0.012	0.001	0.004
etc.		Anion Sum = 8.736 Ratio(Anion/PM2.5) = 38.0%			nss- $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}=0.98$		Cation Sum = 4.525 Ratio(Cation/PM2.5) = 20%			

Fig. 7은 연구기간 동안의 주요 이온성분 8개 항목에 대해 농도 변화를 boxplot으로 나타낸 그래프이다. 그래프에서 볼 수 있듯이  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  성분이 상대적으로 높은 농도를 나타내며 농도 변화도 큰 것으로 나타났다.

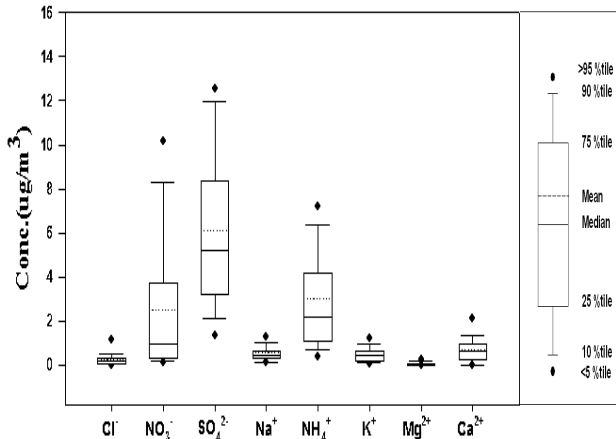


Fig. 7. Boxplot of ionic species.

Fig. 8은 측정 기간동안의 초미세먼지 중 이온조성의 변화를 나타낸 그래프이다. 이온성분의 농도는 초미세먼지의 농도 경향과 비슷한 양상을 나타내고 있으며 1월에서 10월로 갈수록 이온성분의 농도가 낮아지는 추세를 나타내었다. 특히 후반기로 갈수록  $NO_3^-$ 의 농도감소 추세가 뚜렷함을 알 수 있다.

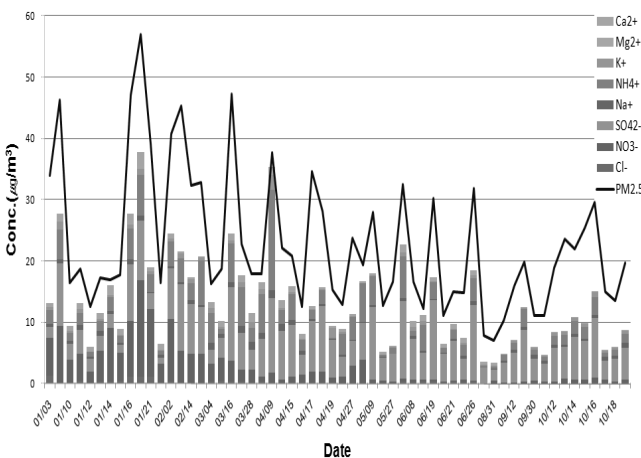


Fig. 8. Variation of ion composition with time.

초미세입자를 구성하고 있는 이온성분의 평균농도는  $SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^-$ 의 순으로 높은 비율을 차지하였으며, 특히 이 물질들은 이차입자를 형성하는 주요 성분들이다. Fig. 9에서 보는 바와 같이  $SO_4^{2-}$ 는 다른 2차 이온성분들 비해 2~3

배 정도 높은 농도를 나타내었으며, 이는 백성옥 등<sup>5)</sup>이 연구한 결과와도 비슷하게 나타났다. 위 이온성분들의 경우 호흡기 관내에서도 특히 폐포에 침착 가능한 양이 상대적으로 높은 경향을 나타낸다. 강공연 등<sup>6)</sup>은 폐포침착영역(입경 2.1  $\mu m$  이하)에서  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ 이 총 이온성분의 39.6, 26.7, 22.3%를 차지하는 주성분이고 이들 이온성분이 cascade sampler 전체 영역(0.43 ~ 11  $\mu m$ ) 중 폐포침착영역에 해당하는 점유율이 각각 76.5, 87.3, 96.5%로 상당히 높은 부분을 차지하며, 특히  $K^+$ 의 경우 총이온성분의 약 3%로(본 연구에서는 3.5%) 미량이지만 폐포에 침착 가능한(입경 2 $\mu m$ 이하) 양이 약 82.7%로 상기도와 기관 및 기관지 부위에 비해 높은 점유율을 나타낸다고 하였다.

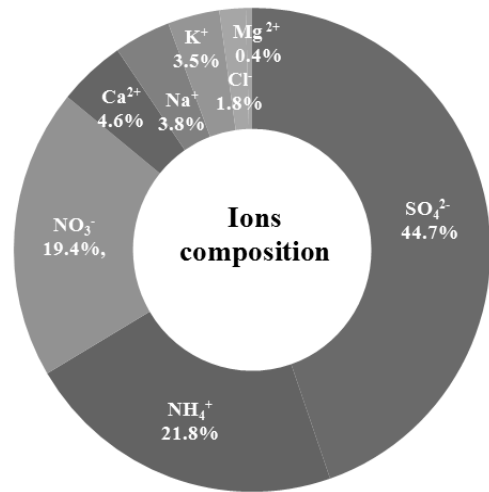


Fig. 9. Composition of ionic species.

**금속성분 농도 경향**

분석대상 금속성분은 Fe, Al, Zn, Pb, Mn, Cu, Ba, V, Ni, As, Cr, Se, Cd, Sr, Co 등 15개 항목이며 이 성분들은 발생원을 규명하는데 중요한 성분들로 알려져 있다. 미국 EPA에서는 오염원 분류표(source profile)<sup>7)</sup>를 발생원의 추정 에 이용하고 있으며, 본 연구에서도 주성분 분석시 이를 이용 하였다.

Table 5에는 금속성분에 대한 통계값(평균값, 중앙값, 표준 편차, 최대, 최소)을 나타내었으며, Fig. 10에는 금속성분별 농도를 boxplot로 나타내었다. 본 연구에서는 Si 등 지각 및 토 양구성성분 등 일부 항목의 분석값이 없어 금속성분이 초미세 먼지 성분 중 2%에 지나지 않으나, 실제로는 이보다 높은 10~20%로 알려져 있다. 본 연구에서는 날림먼지와 지각성분의 주요성분인 Fe과 Al이 초미세먼지 함유성분 중에서도 높은 농도를 나타내어 미세먼지(PM10)와 유사한 결과를 나타내었으나 다만 PM10에 비해 Fe와 Al의 농도가 전체 금속성분 중에서 차지하는 비율이 줄어든 것이다. 항목별 평균농도(범위)는

Table 5. Statistical result of metallic species

(unit : ng/m<sup>3</sup>)

Metal	Fe	Al	Zn	Pb	Mn	Cu	Ba	V	Ni	As	Cr	Se	Cd	Sr	Co
Mean	188.817	119.740	54.961	28.728	21.335	9.410	6.663	6.141	5.061	4.884	2.556	2.044	1.736	1.499	0.169
Median	159.262	91.576	50.008	24.486	15.065	8.147	4.524	3.544	4.153	2.879	1.649	0.766	1.025	0.646	0.113
SD	131.000	120.640	34.267	17.087	16.548	7.293	6.268	6.929	3.403	6.499	2.481	2.987	1.949	1.955	0.153
Max.	674.479	864.356	143.689	81.408	90.607	50.729	40.711	32.746	16.932	31.446	11.903	10.303	8.638	9.089	0.794
Min.	23.492	6.980	6.100	5.411	3.521	0.187	0.662	0.477	1.142	0.344	0.298	0.000	0.005	0.074	0.017

Ratio(Metals/PM2.5) = 2%

Fe, Al, Zn, Pb, Mn, Cu 등이 각각 188.817(23.492~674.479), 119.740(6.980~864.356), 54.961(6.100 ~143.689), 28.728(5.411~81.408), 21.335(3.521~90.607), 9.410(0.187~50.729) ng/m<sup>3</sup> 등의 순으로 나타났다.

부산 기장(녹지지역)에서 초미세먼지 중 금속성분의 측정 결과 (2001년<sup>8)</sup>)를 보면 Al 208.43, Fe 119.52, Zn 48.61, Pb 33.68, Mn 9.74, Cu 4.57 ng/m<sup>3</sup>로 Fe과 Al의 농도차가 약간 나지만 항목별로 비슷한 경향을 나타내었다.

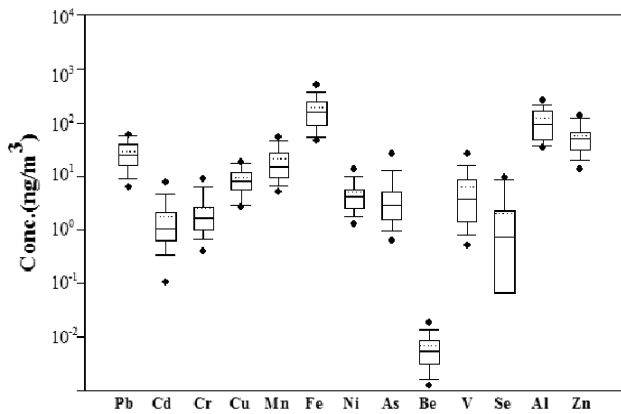


Fig. 10. Boxplot of metallic species.

Fig. 11은 측정 기간동안의 초미세먼지 중 금속성분의 조성 변화를 나타내는 그래프이다. 금속성분의 농도 또한 이온성분과 같이 초미세먼지의 농도 경향과 비슷한 양상을 나타내고 있다. 특히 3월 16일과 같이 황사가 있었던 날에는 토양 및 지각구성 성분인 Fe과 Al의 농도가 높아지는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 금속성분은 초미세먼지의 2%를 차지하였으며 금속성분간 구성비는 Fig. 12와 같다. 각 성분의 구성비(%)는 Fe(41.5) > Al(26.3) > Zn(12.1) > Pb(6.3) > Mn(4.7) > Cu(2.1) > Ba(1.5) > V(1.4) > Ni(1.1) > As(1.1) 의 순으로 토양 및 지각성분인 Fe과 Al이 높은 비율을 차지했다.

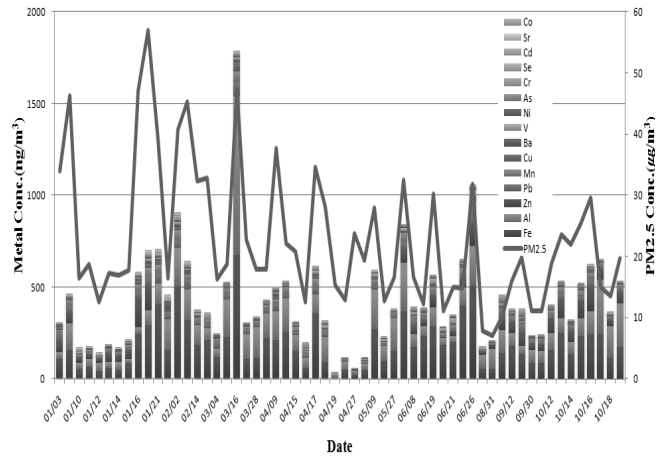


Fig. 11. Variation of metallic composition with time.

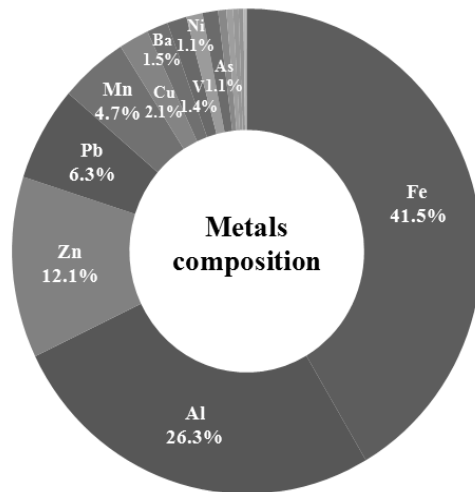


Fig. 12. Composition of metallic species.

계절별 농도변화 경향

Table 6은 초미세먼지 및 이온성분의 계절별 농도를 나타낸 표이다. Table 6과 Fig. 13~14에서 알 수 있듯이 동절기에 높고 하절기에 상대적으로 낮은 농도를 나타냄을 알 수 있다. 계절별 초미세먼지의 농도는 겨울 30.7 > 봄 22.4 > 가을 18.1 > 여름 17.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 순으로 나타났다. 이온성분들 또한 초미세먼

지와 유사한 경향을 나타내었으나 여름이 가을보다 이온성분의 농도가 더 높게 나타났으며,  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 경우 여름에 가장 높은 농도로 나타났다. 특히  $\text{NO}_3^-$ 의 경우 하절기에 농도수준이 급격히 낮아짐을 알 수 있었으며 이는 곧 초미세먼지 농도의 감소와도 관련이 있는 것으로 보인다.

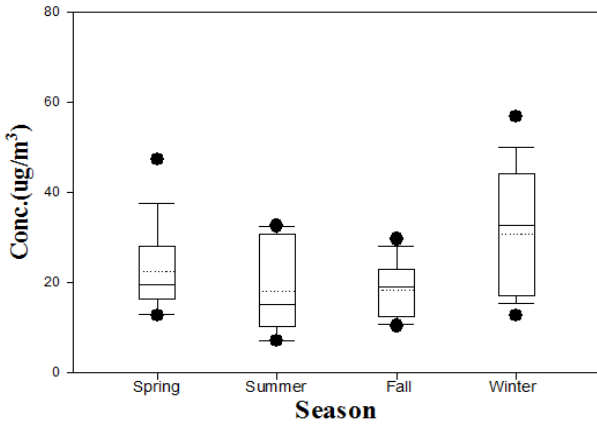


Fig. 13. Seasonal variation of PM2.5 conc.

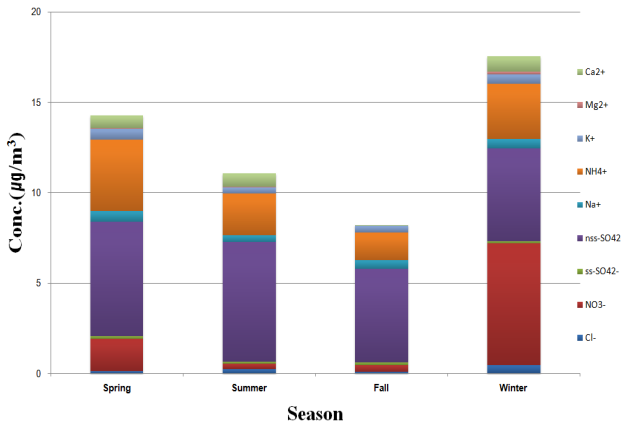


Fig. 14. Seasonal conc. of ionic species.

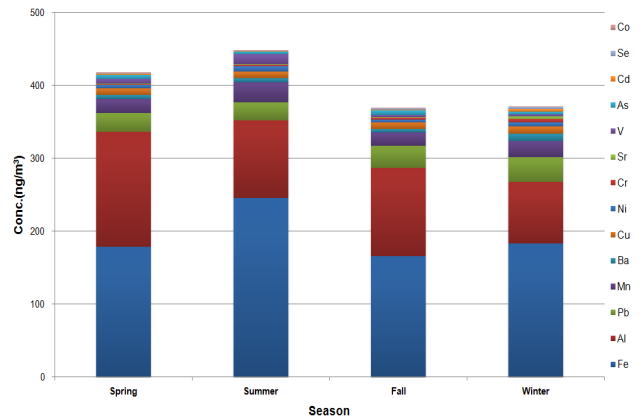


Fig. 15. Seasonal conc. of metallic species.

Table 6. Statistical result of PM2.5 and ionic species with season

(unit :  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Season	Material Statistics	PM2.5	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
		Spring (N:19)	Mean: 22.4 (Range): (12.6-47.3) SD: 9.2	0.134 (0.01-0.52)	1.764 (0.33-3.81)	6.438 (2.20-12.06)	6.331 (1.94-11.78)	0.607 (0.10-1.34)	3.958 (0.23-16.39)	0.579 (0.06-2.38)	0.030 (0.00-0.11)
Summer (N:10)	Mean: 17.9 (Range): (7.0-32.6) SD: 9.9	0.258 (0.08-0.39)	0.287 (0.05-0.47)	6.749 (1.81-13.00)	6.659 (1.75-12.94)	0.359 (0.08-0.58)	2.314 (0.37-6.79)	0.336 (0.01-0.71)	0.033 (0.01-0.17)	0.720 (0.48-1.04)	
Fall (N:13)	Mean: 18.1 (Range): (10.3-29.6) SD: 6.0	0.102 (0.05-0.20)	0.376 (0.09-0.81)	5.308 (2.95-9.71)	5.188 (2.85-9.57)	0.475 (0.32-0.83)	1.534 (0.66-3.04)	0.358 (0.09-0.70)	0.006 (0.00-0.02)	0.021 (0.00-0.09)	
Winter (N:16)	Mean: 30.7 (Range): (12.5-56.9) SD: 14.2	0.449 (0.00-1.23)	6.751 (1.96-15.65)	5.258 (0.94-10.92)	5.130 (0.83-10.84)	0.510 (0.90-0.18)	3.075 (0.65-7.24)	0.512 (0.08-1.22)	0.148 (0.03-0.57)	0.847 (0.14-2.16)	

Table 7에는 초미세먼지 중 금속성분의 계절별 농도를 나타내었다. Table 7 및 Fig. 15에서와 같이 계절별 농도 경향은 초미세먼지나 이온성분과는 다소 다른 양상으로 나타나 여름철에 가장 높은 농도를 나타내었고 가을 및 겨울에 상대적으로 낮은 농도로 나타났다. 계절별로 상대적 고농도 항목을 보면 봄 Al, 여름 Fe, Mn, V, Ni, Co, 가을 As, 그리고 겨울 Pb, Cu, Ba, Cr, Se, Cd, Sr 등으로 겨울철에 고농도 항목이 가장 많았으나 Al, Fe 등 토양 및 지각 구성물질들이 상대적으로 고농도이기 때문에 Fe의 농도가 가장 높았던 여름철의 금속성분이 가장 높은 것으로 나타났다.

항목별 상관분석

상관분석은 초미세먼지 성분간의 상관성을 알아보는데 유용한 분석이며, 그 결과가 항목간의 인과관계를 의미하지는 않는다. 상관계수는 -1에서 1사이의 값을 가지며 상관계수가 0에서 1에 근접할수록 양(+)의 상관성이 높아지며, 0에서 -1에 근접할수록 음(-)의 상관성 높아짐을 의미한다. Table 8은 초미세먼지의 구성성분에 대한 상관분석 결과를 표로 나타낸 것이며, 상관계수 중 \*\*, \*로 표시한 것은 각각 0.01, 0.05 수준에서 유의한 값을 의미한다.

초미세먼지 농도와 비교적 높은 상관성(0.5이상)을 나타내는 항목들은 이온성분 중에는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(0.690), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(0.671), Mg<sup>2+</sup>(0.636), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(0.567) 등의 순으로 높게 나타났으며, 금속 성분 중에는 Pb(0.734), Zn(0.746), Cu(0.655), Mn(0.626), Ni(0.622), Fe(0.612), Cd(0.548), Sr(0.505), Ba(0.500) 등의

순으로 높게 나타났다.

이온성분간 상관관계는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Mg<sup>2+</sup>(0.858), Mg<sup>2+</sup>-Ca<sup>2+</sup>(0.685), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-K<sup>+</sup>(0.657), Cl<sup>-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(0.651), Cl<sup>-</sup>-Mg<sup>2+</sup>(0.602), Na<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>(0.580), Na<sup>+</sup>-K<sup>+</sup>(0.580), ss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-K<sup>+</sup>(0.580), nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(0.561), ss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ca<sup>2+</sup>(0.548), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ca<sup>2+</sup>(0.535), Cl<sup>-</sup>-Ca<sup>2+</sup>(0.502) 등이 높은 상관성을 나타내었다.

금속성분간 상관관계는 Mn-Fe(0.878), Cu-Zn(0.845), Ni-Mn(0.831), Pb-Cu(0.788), Cu-Fe(0.788), Ba-Sr(0.760), Co-V(0.741), Cu-Al(0.735), Pb-Zn(0.727), Ni-V(0.711), Ba-Zn(0.684), Co-Ni(0.684), Mn-Zn(0.671), Fe-Al(0.663), Cd-Sr(0.662), Pb-Fe(0.632), Cd-Ba(0.598), Ni-Cu(0.594), Ni-Zn(0.590), Cd-Se(0.579), Cr-Mn(0.574), Mn-Cu(0.624), Fe-Zn(0.578), Cr-Ni(0.566), Co-Fe(0.552), Cd-Zn(0.549), Mn-Pb(0.530), Cd-Pb(0.527), Ba-Pb(0.524), Se-Fe(0.520), Se-Ba(0.519), Co-Mn(0.509), Cr-Fe(0.508), Ba-Cu(0.504), Ni-Pb(0.503) 등으로 나타났다.

이온성분과 금속성분간의 상관관계는 Mg<sup>2+</sup>-Cu(0.723), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Sr(0.707), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Cd(0.688), Mg<sup>2+</sup>-Cd(0.634), nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-V(0.618), nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Zn(0.615), nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ni(0.585), nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Fe(0.583), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Zn(0.580), nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Mn(0.573), K<sup>+</sup>-Zn(0.520), nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Co(0.515), Cl<sup>-</sup>-Cd(0.503)으로 나타났다. 상관분석 결과 초미세먼지의 농도 증감에 영향을 미치는 성분들은 주로 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>등 주로 인위적 기원의 2차 생성 입자들인 것으로 판단된다.

Table 7. Statistical result of metallic species with season

(unit : ng/m<sup>3</sup>)

Season	Metal Statistics	Fe	Al	Pb	Mn	Cu	Ba	V	Ni	As	Cr	Se	Cd	Sr	Co
		Spring (N:19)	Mean (Range)	178.830 (23.5-674.5)	157.634 (7.0-864.4)	25.716 (6.1-81.4)	19.408 (4.4-54.0)	9.518 (2.2-50.7)	5.163 (0.7-15.6)	6.353 (0.5-15.8)	4.109 (1.2-9.9)	5.522 (0.3-28.8)	1.675 (0.3-4.5)	1.456 (0.1-3.6)	1.314 (0.0-4.7)
	SD	153.134	187.230	17.598	14.056	10.885	4.270	4.606	2.549	6.522	1.108	1.015	1.075	1.102	0.153
Summer (N:10)	Mean (Range)	245.310 (51.8-507.9)	107.038 (36.1-263.2)	24.272 (5.4-51.4)	28.070 (3.5-90.6)	8.372 (0.2-15.2)	5.592 (2.1-9.4)	14.074 (0.8-32.7)	7.413 (2.3-16.9)	3.765 (0.6-16.3)	2.275 (0.7-6.3)	-	0.768 (0.1-2.5)	0.576 (0.2-1.8)	0.289 (0.0-0.8)
	SD	147.362	75.245	16.478	25.838	4.462	2.248	11.761	4.662	4.510	1.923	-	0.719	0.626	0.251
Fall (N:13)	Mean (Range)	166.212 (83.8-247.0)	120.260 (45.2-298.1)	30.673 (13.8-54.0)	17.991 (5.8-34.7)	9.166 (5.1-14.5)	4.693 (3.0-8.3)	3.065 (0.6-8.6)	3.974 (2.1-5.5)	6.632 (0.7-31.4)	2.580 (0.8-10.0)	1.169 (0.4-3.9)	1.179 (0.5-4.1)	0.647 (0.1-1.5)	0.112 (0.1-0.2)
	SD	58.715	74.438	13.770	9.589	2.984	1.689	2.501	1.221	10.334	2.373	0.995	1.131	0.402	0.029
Winter (N:16)	Mean (Range)	183.112 (44.8-501.2)	84.627 (18.6-210.7)	33.511 (9.9-60.0)	22.131 (6.6-60.0)	10.048 (2.8-21.0)	10.715 (2.2-40.7)	3.431 (0.5-10.3)	5.607 (1.1-14.1)	3.406 (0.9-8.9)	3.757 (0.6-11.9)	3.308 (0.0-10.3)	3.334 (0.0-8.6)	3.634 (0.4-9.1)	0.122 (0.0-0.3)
	SD	137.762	60.249	19.256	16.853	5.878	9.880	3.306	3.976	2.349	3.553	4.471	2.860	2.472	0.087



Table 8. Correlation matrix for PM2.5 composition

	PM2.5	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SS <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cr	Co	Ni	As	Cd	V	Mn	Se	Ba	Pb	Sr	Cu	Fe	Al	Zn
PM2.5	1.000																								
Cl <sup>-</sup>	0.477**	1.000																							
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.671**	0.651**	1.000																						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.212	0.163	0.113	1.000																					
SS <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.690**	-0.038	0.060	0.123	1.000																				
Na <sup>+</sup>	0.214	0.163	0.113	1.000	0.123	1.000																			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.567**	0.132	0.267*	0.493**	0.561**	0.493**	1.000																		
K <sup>+</sup>	0.441**	0.162	0.245	0.580**	0.354**	0.580**	0.657**	1.000																	
Mg <sup>2+</sup>	0.636**	0.602**	0.858**	0.271*	0.221	0.271*	0.367**	0.368**	1.000																
Ca <sup>2+</sup>	0.359**	0.502**	0.535**	0.548**	0.111	0.548**	0.418**	0.406**	0.685**	1.000															
Cr	0.436**	0.297*	0.397**	-0.026	0.193	-0.026	0.136	0.056	0.394**	0.107	1.000														
Co	0.346**	0.141	0.037	-0.124	0.515**	-0.124	0.229	-0.079	0.019	0.089	0.226	1.000													
Ni	0.622**	0.441**	0.324*	-0.014	0.585**	-0.014	0.244	0.069	0.493**	0.287*	0.566**	0.684**	1.000												
As	-0.012	-0.147	-0.110	0.021	0.118	0.021	0.060	0.007	-0.083	-0.067	-0.138	-0.101	-0.037	1.000											
Cd	0.548**	0.508**	0.688**	-0.041	0.120	-0.041	0.142	0.103	0.634**	0.310*	0.487**	0.077	0.490	0.258	1.000										
V	0.233	-0.035	-0.166	-0.159	0.618**	-0.159	0.144	-0.088	-0.036	0.064	0.066	0.741**	0.711**	0.093	0.028	1.000									
Mn	0.626**	0.290*	0.254	0.112	0.573**	0.112	0.279*	0.146	0.346**	0.224	0.574**	0.509**	0.831**	-0.068	0.377**	0.490**	1.000								
Se	0.374*	0.039	0.268	-0.254	0.245	-0.254	0.140	0.020	0.090	-0.161	0.269	0.326*	0.327*	0.230	0.579**	0.408**	0.340*	1.000							
Ba	0.500**	0.374**	0.430**	0.159	0.158	0.159	0.219	0.217	0.423**	0.324**	0.340**	0.198	0.455**	0.005	0.598**	0.113	0.321*	0.519**	1.000						
Pb	0.734**	0.483**	0.382**	0.282*	0.481**	0.282*	0.388**	0.365**	0.384**	0.229	0.321**	0.200	0.503**	0.364**	0.527**	0.130	0.530**	0.363*	0.524**	1.000					
Sr	0.505**	0.430**	0.707**	0.131	0.079	0.131	0.156	0.123	0.723**	0.498**	0.401**	0.079	0.426**	-0.102	0.662**	-0.015	0.291*	0.352*	0.760**	0.370**	1.000				
Cu	0.655**	0.367**	0.288*	0.240	0.455**	0.240	0.347**	0.217	0.244	0.213	0.394**	0.391**	0.594**	0.131	0.429**	0.208	0.624**	0.271	0.504**	0.788**	0.406**	1.000			
Fe	0.612**	0.261	0.169	0.103	0.583**	0.103	0.283*	0.227	0.230	0.142	0.508**	0.552**	0.777**	-0.029	0.373**	0.471**	0.878**	0.520**	0.438**	0.632**	0.314*	0.788**	1.000		
Al	0.339**	-0.014	-0.034	0.275*	0.378**	0.275*	0.224	0.093	-0.013	0.069	0.145	0.317**	0.291*	0.007	0.024	0.160	0.435**	0.190	0.273*	0.479**	0.269*	0.735**	0.663**	1.000	
Zn	0.746**	0.416*	0.335	0.355*	0.615**	0.355*	0.580**	0.512**	0.419**	0.143	0.365*	0.275	0.590**	0.124	0.549**	0.182	0.671**	0.199	0.684**	0.727**	0.367*	0.845**	0.578**	0.223	1.000

\*, \*\* : 상관계수는 각각 0.05 및 0.01 수준에서 유의함.

**발생원 추정을 위한 주성분 분석**

주성분분석은 다변량 해석법의 하나로 많은 입자들의 화학적 조성을 바탕으로 특정 발생원을 추정하는 기법으로 사용되고 있다. 특정 수용원(Receptor)에 영향을 미치는 주요 발생원이 알려져 있지 않을 경우 입자 성분 분석을 통해 발생원을 추정할 수 있는 통계적 인자분석 방법을 이용할 수 있다. 주성분분석(Principal component analysis)은 대기 측정 자료를 통해 숨겨진 발생원 정보를 추정할 수 있는 요인 분석의 하나이다. 그러나 요인 분석모델은 수학적으로 복잡하고 그 결과는 종종 해석하기 어려운 경우도 있다<sup>9)</sup>. 입자상 물질에 대해 주성분 분석을 실시할 때, 관측 특성치는 개별입자의 조성 농도에 해당하며, 추출된 주성분은 발생원을 의미한다고 추정할 수 있다. 그리고 각 주성분의 인자부하량은 발생원 종과 상관성을 의미하며 인자점수는 그 발생원에 대한 기여율로 대응시킬 수 있어 인자 부하량을 구하여 각 원소와 발생원간 어떤 상관관계가 있는지 추정할 수 있으며 인자점수를 통하여 발생원의 강도까지 해석 가능하다.

Table 9는 초미세먼지의 성분 분석결과를 이용하여 주성분 분석을 실시한 결과이다. 초미세먼지의 발생원 추정을 위해 미국 EPA에서 제시한 오염원 분류표(source profile)<sup>10)</sup>를 이용

하였다. 연산동 측정소의 경우 전체 분산의 약 83.6%를 설명하는 4개의 주성분이 도출되었으며, 주성분 1, 2, 3, 4는 각각 30.2, 25.7, 14.2, 13.5%의 설명력을 나타내었다. 첫 번째 주성분에 해당하는 항목은  $K^+$ ,  $NO_3^-$ , Mn, Cs,  $Mg^{2+}$ , Zn,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ , Fe, Cu 등으로 그 발생원이 주로 자동차, 포장 및 비포장, 이차 입자등과 관련된 성분이다. 두 번째 주성분에 해당하는 항목은 Cd, Se, Bi, V, As, Pb 등으로 그 발생원이 제련 및 소각과 관련된 성분이다. 세 번째 주성분에 해당하는 항목은 Sr, Al,  $Cl^-$ ,  $Na^+$  등으로 그 발생원이 해양 및 토양으로 추정된다. 마지막으로 네 번째 주성분에 해당하는 항목은 Cr, Ba, Co, Ni 등으로 그 발생원이 폐오일 연소와 관련된 것으로 추정된다. 오염원 추정을 위해서는 그 지역 고유의 오염원 분류표가 필요하지만 본 연구에 사용된 미국 EPA의 초미세먼지에 대한 오염원 분류표가 국내 실정과는 다소 차이가 있을 수 있으며 이는 우리나라의 경우 아직까지 관련 연구의 부족으로 오염원 분류표가 마련되어 있지 않기 때문이다.<sup>11)</sup> 현재보다 더 정확한 발생원 추정을 위해서는 향후 부산지역의 오염원 분류표를 만들 필요가 있다.

Table 9. Principal component analysis of PM2.5 composition

	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4
$K^+$	<b>0.9339</b>	-0.2708	-0.0163	0.1082
$NO_3^-$	<b>0.9232</b>	-0.1626	0.0561	0.0570
Mn	<b>0.8412</b>	-0.0379	0.0276	0.3705
Cs	<b>0.8335</b>	-0.1945	0.1988	0.1325
$Mg^{2+}$	<b>0.8276</b>	-0.1454	0.3844	-0.0022
Zn	<b>0.8168</b>	0.3582	0.0180	0.3927
$Ca^{2+}$	<b>0.7595</b>	0.1956	0.2767	-0.1909
$SO_4^{2-}$	<b>0.7349</b>	0.3535	-0.2229	0.1150
$NH_4^+$	<b>0.6706</b>	0.4514	-0.2649	0.0964
Fe	<b>0.6320</b>	0.0739	0.3833	0.5877
Cu	<b>0.5544</b>	0.5029	-0.2377	0.4672
Cd	-0.1188	<b>0.9666</b>	-0.1039	-0.0002
Se	0.0181	<b>0.9396</b>	-0.0751	-0.0542
Bi	-0.0548	<b>0.9254</b>	-0.1533	-0.0045
V	0.0787	<b>0.9135</b>	-0.0899	0.0378
As	-0.3599	<b>0.9026</b>	-0.1319	-0.1023
Pb	0.3994	<b>0.8686</b>	-0.1123	0.1395
Sr	0.0663	-0.1334	<b>0.9481</b>	0.1832
Al	-0.0428	-0.1072	<b>0.9073</b>	-0.0171
$Cl^-$	0.2672	-0.2586	<b>0.7671</b>	-0.3430
$Na^+$	0.2096	-0.4813	<b>0.6633</b>	-0.3501
Cr	-0.0461	-0.2143	-0.0562	<b>0.8475</b>
Ba	0.3603	-0.1118	-0.3150	<b>0.7829</b>
Ni	0.5528	0.3764	-0.0500	<b>0.7052</b>
Co	0.4572	0.2009	0.3601	<b>0.6451</b>
Eigenvalue	7.859	6.669	3.693	3.502
Variance %	30.225	25.651	14.205	13.469
Cumulative variance %	30.225	55.876	70.082	83.551
Pollution source	vehicle/paved and unpaved road/secondary particle	smelter/incineration	marine/soil	residual oil combustion

## 결론

본 연구는 초미세먼지의 대기환경기준 설정에 대한 기초자료의 확보와 초미세먼지의 환경보건학적 위해성 평가를 위한 구성성분을 조사함으로써 부산 시민의 건강보호와 초미세먼지 저감을 목적으로 하고 있으며 조사 분석에 따른 결론은 다음과 같다.

1. 초미세먼지의 평균농도는  $23.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고 일평균 농도 범위는  $7.0 \sim 56.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 미국의 일평균 대기환경기준( $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 대비 초과율이 14%였다. 고농도 발생일( $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상)의 경우 황사가 있었던 날(1일)을 제외하면 7일중 5일이 연무 및 박무현상에 따른 농도상승과 저풍속 및 안정된 대기 등 기상 요인등도 고농도의 원인으로 판단된다.
2. 초미세먼지의 구성은 이온성분이 58%, 금속성분이 2%, 탄소성분(보통 20%상회)을 포함한 그 외 성분들이 40%정도를 차지하여 이온성분의 농도 조성비가 가장 높게 나타났다.
3. 이온성분은 초미세먼지의 58%(음이온 38%, 양이온 20%) 정도를 차지하였고  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^-$ 의 순으로 높은 비율을 차지하였으며, 상관분석결과에서도 이 물질들과 높은 상관성을 나타내었다. 특히 이 물질들은 이차입자를 형성하는 대표적인 성분들로 폐포에 침착 가능한 양이 상대적으로 높기 때문에 1차 원인물질인  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$  등의 대기중으로의 배출량 저감정책이 절대적으로 필요한 것으로 판단된다.
4. 금속성분은 초미세먼지의 2%로 매우 적은 부분이며 금속성분의 구성비(%)는 Fe(41.5), Al(26.3), Zn(12.1), Pb(6.3), Mn(4.7), Cu(2.1) 등으로 Fe, Al 등 토양관련 성분들이 상당 부분을 차지하였다. 초미세먼지 중 구성비는 낮지만 상대적으로 높은 인체 독성으로 인해 관리가 필요한 부분이다.
5. 계절별 농도 경향은 초미세먼지의 중량농도와 이온성분농도가 유사한 경향을 나타내며 특히 겨울과 봄철에 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. 1~4월의 경우 대체적으로 비강수기에 해당하기 때문에 오염물질의 대기중 체류시간이 장기화되고 이에 따라  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$  등 기체상 물질이 물리화학적 반응에 따라 입자상 이온성분으로 전환되는 비율이 높아지며, 결국 대기중 초미세먼지의 농도가 증가된 것으로 판단된다.
6. 주성분분석 결과 총 4개의 주성분이 도출되었고, 미국 EPA 오염원 분류표에 의해 주성분에 따른 오염 발생원을 분류한 결과 첫번째는 복합적인 발생원으로 여기에는 자동차, 포장 및 비포장 도로, 이차입자 등으로 추정되었으며 이 발생원들이 초미세먼지 구성성분의 대부분을 차지하였으며, 두 번째는 제련 및 소각과 관련된 발생원이고, 세 번째는 해양 및 토양기원이며, 마지막으로 네 번째는 폐오일 연소와 관련된 것으로 추정된다. 단 미국 EPA 오염원 분류표는 국내 실정

과는 다소 차이가 있을 수 있으며 앞으로 더 정확한 발생원 추정을 위해서는 부산지역의 오염원 분류표를 만들어야 할 것이다.

## 대책 및 향후 연구계획

본 연구결과에 따라 초미세먼지 저감을 위해서는 다음과 같은 대책들이 필요한 것으로 판단된다.

1. 첫째 포장도로 및 주변대책으로서 체계적인 도로 청결시스템을 도입하는 것으로 도로상 먼지의 기계적 흡인 및 세정방식으로 초미세먼지의 비산을 방지하며 가로수 및 도로변 수림대의 관리방법 개선할 필요가 있다.
2. 둘째 자동차 관련대책으로 현재 미세먼지의 기여율은 자동차의 영향이 커(연구결과 86%를 차지한다는 연구보고가 있음) 제작차 배출가스 허용기준 강화 등 자동차 배출가스 저감대책의 수립이 필요하며, 경유사용 대형차의 저공해 연료 사용차량으로의 대체, 오염물질 과다 배출 노후차량의 폐차 유도, 바이오 디젤의 이용 등이 필요하다.
3. 마지막으로 2차입자 관련 대책으로 초미세먼지의 경우 대기 중에서  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  등 1차 배출 오염물질들이 대기중 화학반응에 의해 초미세먼지로 전환되기 때문에 발전시설 및 선박 등에서 사용하는 연료의 황함유량 강화 등 청정연료로의 유도정책이 필요하다.

그 외에도 오염 발생 기여율에 따른 저감대책이 필요하며, 2차 년도에는 더 심도있는 조사 연구의 수행을 위해 향후 다음과 같은 조사연구들이 수반되어야 할 것이다.

세부적인 내용으로는 발생원별 초미세먼지 배출량 산정, 기상조건에 따른 초미세먼지의 농도변화 기여율, 초미세먼지의 실시간 분석시스템 구축, 수용모델을 활용한 발생원별 초미세먼지의 기여율 산정을 통해 맞춤형 초미세먼지 저감대책을 시행함으로써 맑고 쾌적한 부산의 대기환경 조성에 만전을 기하고자 한다.

## 참고 문헌

- 1 Donaldson K and MacNee W., "Potential mechanism of adverse pulmonary and cardiovascular effects of particulate air pollution(PM10)", International journal of Hygiene and Environmental Health, 203, pp.411~415 (2001).
2. US EPA, National Air Quality and Emission Trends Report, EPA-454/R-97-013, Research Triangle Park, NC 27711 (1996).
3. 장지영, 양지연, 임은희, 박민석, 김수환, 최인홍, 신동천, "대기 중 미세먼지에 대한 인체 영향 평가 : 번이원성과 세포 독성 중심으로" .

4. 황인조, 김동술, “PMF 모델을 이용한 대기 중 PM<sub>10</sub>-오염원의 확인”, 한국대기환경학회지, 19(6), pp.701~717 (2003).
5. 백성욱, 허윤경, 박영화, “포항지역 대기 중 초미세먼지 (PM<sub>2.5</sub>)의 오염특성평가”, 대한환경공학회지, 30(3), pp.302~313 (2008).
6. 강공언, 이상복, “호흡기 침착부위에 따른 미세먼지 중 수용성 이온성분의 일별 농도 측정”, 한국환경보건학회지, 31(5) (2005).
7. U.S. Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/scram001>, Protocol for Applying and Validating the CMB Model for PM<sub>2.5</sub> and VOC.
8. 박기형, “배경지역의 PM<sub>2.5</sub>에 관한 연구”, 동아대학교 석사학위논문 (2001).
9. John H. Seinfeld, Spyros N. Pandis, : Atmospheric chemistry and physics. John-Wiley & Sonc Inc. Toronto (2006).
10. U.S. Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/scram001>, Protocol for Applying and Validating the CMB Model for PM<sub>2.5</sub> and VOC.
11. 황인조, 김태오, 김동술, “PMF 방법론을 이용한 수원지역 PM-10의 오염원 확인” 한국대기환경학회지, 17(2), pp.133~145 (2001).