

## 동북아시아 지역에서의 공기괴별 HFC-23/HCFC-22의 배출특성 Emission Characteristics of HFC-23 (CHF<sub>3</sub>)/HCFC-22 (CHClF<sub>2</sub>) between Different Air Masses in Northeastern Asia

리선란<sup>1),2)</sup> · 김주일<sup>1)</sup> · 김경렬<sup>1),2),\*</sup> · Jens Mühle<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>서울대학교 지구환경과학부, <sup>2)</sup>서울대학교 해양연구소,

<sup>3)</sup>미국 캘리포니아 대학교 스크립트 해양연구소

(2010년 2월 16일 접수, 2010년 8월 4일 수정, 2010년 8월 24일 채택)

Shanlan Li<sup>1),2)</sup>, Jooil Kim<sup>1)</sup>, Kyung-Ryul Kim<sup>1),2),\*</sup> and Jens Mühle<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>*School of Earth Environment and Science, Seoul National University*

<sup>2)</sup>*Research Institute of Oceanography, Seoul National University*

<sup>3)</sup>*Scripps Institution of Oceanography, University of California San Diego, USA*

(Received 16 February 2010, revised 4 August 2010, accepted 24 August 2010)

### Abstract

HCFC-22 (chlorodifluoromethane, CHClF<sub>2</sub>), one of the major components in various refrigeration, is emitted mostly from developing countries, as its consumption is not limited until 2013 by the Montreal Protocol. In addition, HFC-23 (trifluoromethane, CHF<sub>3</sub>), a by-product in the manufacture of HCFC-22, is also a powerful greenhouse gas. Here, we discuss the regional emission characteristics of these compounds based on high-frequency in-situ measurements using the "Medusa" GC-MS system. HCFC-22 and HFC-23 baseline concentrations measured at Gosan (Jeju Island, Korea) from November 2007 to December 2008 increased by 1.8 ppt/yr and 0.6 ppt/yr, respectively. Pollution events of these compounds were observed, very frequently (e.g., ~2~3 times) at Gosan than baseline levels. All the measurement data were divided into four groups by simultaneously considering the ratio (HFC-23/HCFC-22) and concentration (HCFC-22) at Trinidad Head (TH, California, USA). The residence time of trajectories were then analyzed in each of the four groups. The results exhibited the existence of a strong correlation with air mass origin for each group: 1) Air masses originating from Siberia in the north and from the Pacific in the south had ratios of 0.08~0.12 and concentrations of 196.9~254.3 ppt which is highly comparable to background air at TH. 2) Air masses passing over the Southern China exhibited similar ratios but higher HCFC-22 concentrations. 3) Air masses passing over the Northern China had ratios of 0.12~0.21. 4) Air masses passing over Korea and/or Japan had ratios of 0.01~0.08. Our results suggest that the HFC-23/HCFC-22 ratio can be used as a good indicator for the assessment of the pollution with Chinese origin. We also confirmed differences in air masses traveling over Northern and Southern China, most likely due to differences in air mass travelling speed over these regions before arriving at

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-880-6741, E-mail : krkim@snu.ac.kr

Gosan. This signature may be treated as one of the critical components in identifying the emission sources from different parts of China.

**Key words** : HFC-23 (trifluoromethane), HCFC-22 (chlorodifluoromethane), Air masses, Northeastern Asia

## 1. 서 론

CFC (chlorofluorocarbon)류는 냉매, 발포제 등으로 1950년대에 광범위하게 사용하였다. 그러나 1975년 CFC류가 성층권 오존층 파괴의 주범으로 알려지면서 (Molina and Rowland, 1974), 이러한 오존층 파괴물질의 사용을 규제하는 협약인 몬트리올 의정서를 도입하였다. CFC류의 대체물질로는 오존층 파괴능력이 현격하게 적은 HCFC (hydrochlorofluorocarbon)와 오존층 파괴에 영향이 없는 HFC (hydrofluorocarbon)류가 있다. HCFC류의 사용은 HFC류의 대량생산 및 활용기술이 개발될 때까지 한시적으로 허용하였지만, 몬트리올 의정서에 의해 단계적인 절감을 진행하고 있다 (UNEP, 2009). CFC, HCFC류 등 오존파괴물질에 대한 절감계획은 선진국과 개발도상국의 국가별 상황에 따라 서로 다르게 제시하고 있다. 최종적인 대체물질인 HFC류는 CFC류, HCFC류와 함께 대부분 지구온난화 유발물질에 해당한다 (IPCC, 2007). 따라서 HFC류는 지구온난화의 완화를 위한 기후변화 협약인 교토의정서의 배출규제대상에 포함되어 있다 (UNFCCC, 1997). 교토의정서는 주로 선진국에 대해 배출규제를 진행하고 있지만, Clean Development Mechanism (CDM) 등의 프로그램을 통해 개발도상국의 온실기체 배출저감을 유도하고 있다. 따라서 2009년 코펜하겐 당사국회의 등에서 명시한 것처럼, 이들 화합물의 국가별 배출저감 이행계획에 대한 실행여부를 검증하는 것이 중요한 과제로 대두하고 있다.

HCFC-22 (Chlorodifluoromethane)는 냉매제 등 다양한 용도로 제일 먼저 사용한 (1950년) HCFC류 물질 중의 하나이다. 이에 따라 HCFC-22는 HCFC류 중 현재 대기 중에 가장 높은 농도로 축적이 이루어지고 있다. 또한 현재의 HCFC-22의 생산량이 다른 HCFC류 (주로 HCFC-141b와 HCFC-142b)에 비해 약 5~8배 높게 나타나므로, HCFC-22의 배출잠재력이 가장 큰 것으로 예측할 수 있다 (AFEAS, 2008). 특

히 중국의 HCFC-22 배출량은 1995년부터 현재까지 꾸준히 증가하였으며, 향후 2015년까지 증가 추세를 보일 것으로 예측하고 있다 (Wan *et al.*, 2009). 한국의 HCFC-22 배출량도 2008년에 글로벌 배출량의 약 2%를 차지하였다 (Stohl *et al.*, 2010). 반면, 일본은 HCFC-22의 2008년 배출량이 2001년 배출량에 비해 30% 감소한 것으로 나타났다 (Yokouchi *et al.*, 2005).

HFC-23 (Trifluoromethane)은 CO<sub>2</sub>에 비하여, 거의 1만 배에 달하는 온난화 지수를 갖고 있다 (IPCC, 2007). 소화기용 외의 상업적 용도로는 거의 사용하지 않고 있다. 그러나 HFC-23은 HCFC-22의 생산과정 중 부산물로 대기 중에 직접 배출되며, 배출계수는 HCFC-22 생산량의 1.5~4%의 수준인 것으로 알려져 있다 (McCulloch and Lindley, 2007). 최근의 연구결과에 따르면 중국대륙에서 배출하는 HFC-23 배출량이 전 지구적 배출량의 약 2/3에 근접하고 있다 (Yokouchi *et al.*, 2006). 이들의 대부분은 HCFC-22의 생산에서 비롯하는 것으로 예상할 수 있다 (Kim *et al.*, 2010). 한편, 일본은 교토의정서 감축의무에 따라 99%의 HFC-23을 생산과정에서 직접 제거하고 있다. 보고자료에 따르면 2008년 HCFC-22 생산과정에서 배출하는 HFC-23은 1995년의 약 3% 수준까지 감소하였다 (GIO, 2010). 한국도 HCFC-22의 생산을 진행하여 왔다. 그러나 HFC-23의 저감기술을 적용하여, 현재 일부 HFC-23의 대기 중 배출을 제어하고 있는 것으로 알려져 있다 (CDM, 2006). 따라서, 동북아시아 각국별 배출저감 기술적용 및 물질대체 이행 여부에 따라 HCFC-22와 HFC-23의 배출특성이 다를 것으로 기대할 수 있다.

본 연구에서는 제주도 고산에서 처음으로 관측한 HFC-23과 HCFC-22 자료를 바탕으로 두 물질의 배경농도 변화를 분석하였다. 또한 HFC-23/HCFC-22의 비율을 통해 동북아시아 지역에서의 각 물질의 배출특성과 배출계수를 알아내고자 하였다. 이를 위해 2007년 11월부터 2008년 12월까지 GC-MS 'Medusa' 시스템을 이용하여 이 두 물질의 연속관측을 진행하

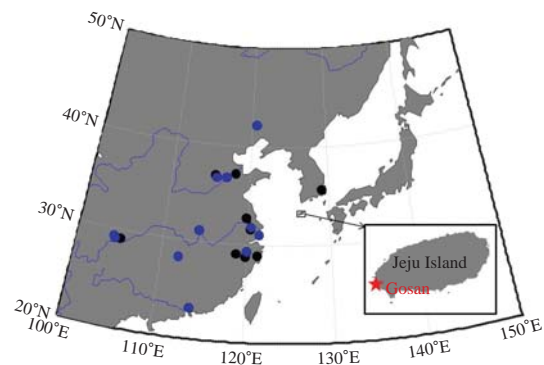
였다. 이들 자료를 HYSPLIT 모델과 연계하여 통계적인 역궤적분석을 진행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 측정장소 및 분석 방법

제주도 고산은 북위 33°17'27" 동경 126°09'55"의 한반도 남쪽 섬의 해발 71 m에 위치하고 있다(그림 1). 이 지역은 한반도 내륙으로부터 약 100 km, 상해 동북쪽으로부터 약 500 km, 일본의 서규슈부터 약 250 km 떨어져 있다. 따라서 육지의 영향을 적게 받으면서, 동시에 동북아시아의 중심 지역에 놓여있다. 또한, 이 지역은 동북아시아 지역에서 배출되는 다양한 오염물질의 배경농도를 관측하기 적합한 곳으로 CO<sub>2</sub>, halocarbons 등의 장기모니터링을 수행하여 왔다(Jin *et al.*, 2009; Park *et al.*, 2001). 또한 Atmospheric Brown Cloud (ABC) 프로그램의 주 관측정점으로서, 기후변화에 대한 동북아시아 지역의 중요한 관측점에 해당한다(Song *et al.*, 2006; Moon *et al.*, 2005).

초저온 농축 GC-MS 'Medusa' 시스템은 미국 스크립스 해양연구소가 개발한 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MS) 시스템으로서 공기 중 약 40여 종에



**Fig. 1.** Map showing the measurement station at Gosan, Jeju Island, Korea as star in the inset along with the locations of Chinese and Korean factories known to have produced HCFC-22 in 2008 in black dots for factories that participated in the Clean Development Mechanism (CDM) to incinerate HFC-23 coproduced during HCFC-22 production and in blue dots for factories that did not participate in CDM.

이르는 다양한 할로겐 화합물을 동시에 연속적으로 측정할 수 있다. 본 연구에 사용한 GC-MS 'Medusa' 시스템은 아래 두 가지 핵심 기술을 보유하고 있다. 첫째, 현 시스템은 액체질소와 같은 소모적인 냉각제를 사용하지 않고 초저온 냉각전처리시스템(Cryotiger, Polycold사)을 이용하여 -165°C의 저온을 유지할 수 있다. 이런 저온장치는 GC-MS의 연속자동운영을 가능하게 하였고, 측정대상물질의 범위를 넓게 할 수 있었다. 둘째, Advanced Global Atmospheric Gases Experiment (AGAGE)에서 개발한 자동화 프로그램을 통하여 기기의 거의 모든 장치(예를 들면, 멀티 밸브, 유량제어기, 냉각장비(trap), GC의 오븐과 MSD 등)를 자동으로 제어할 수 있다. 이 관측시스템에 대한 상세한 설명은 Miller *et al.* (2008)의 논문을 참고하기 바란다. 현재 AGAGE 관측망은 10개의 초저온 농축 GC-MS 시스템을 운용하고 있다. 제주도 고산에서 운영 중인 이 시스템은 AGAGE 관측망의 제8번째 초저온 농축 GC-MS 'Medusa' 시스템에 해당한다.

AGAGE 관측망 내 모든 GC-MS 시스템은 스크립스 해양연구소에서 제공하는 표준물질(SIO-05, SIO-07)을 이용하여 그 관측치를 매주 한번에 걸쳐 보정 및 검증하고 있다(Prinn *et al.*, 2000). 기준물질은 제주도 고산에서 직접 제작하여 사용하고 있으며 2시간 간격으로 주입하고 있다. 결과, 2008년의 HFC-23과 HCFC-22의 일중 재현성은 상대표준편차(%RSD)로 각각 0.2~1%와 0.1~0.5% 수준의 범위를 나타냈다. 이 장비의 검출한계는 GC상의 S/N를 고려하여 HFC-23, HCFC-22가 각각 ~1.6 ppt (0.005 µg)와 ~3.3 ppt (0.013 µg) 수준으로 나타났다. 또한 검출기의 선형성(Linearity)을 확인하기 위하여 기준물질을 각각 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 L 채취하여 그에 따른 피크의 면적을 분석한 후 10점 검량선을 작성하였다. 검량선은 두 측정대상물질의 상관계수가 0.99 이상으로 나타났다.

### 2.2 배경농도의 결정

선행 연구에서는 지역의 계절에 따른 바람특성과 통계적으로 배경농도의 값은 그 변화가 크지 않다는 점을 이용하여 배경농도를 결정하였다(Zhou *et al.*, 2003). 그러나 관측소의 지형적인 영향으로 인하여 자동기상관측장비로 측정된 바람이 관측 지역의 경

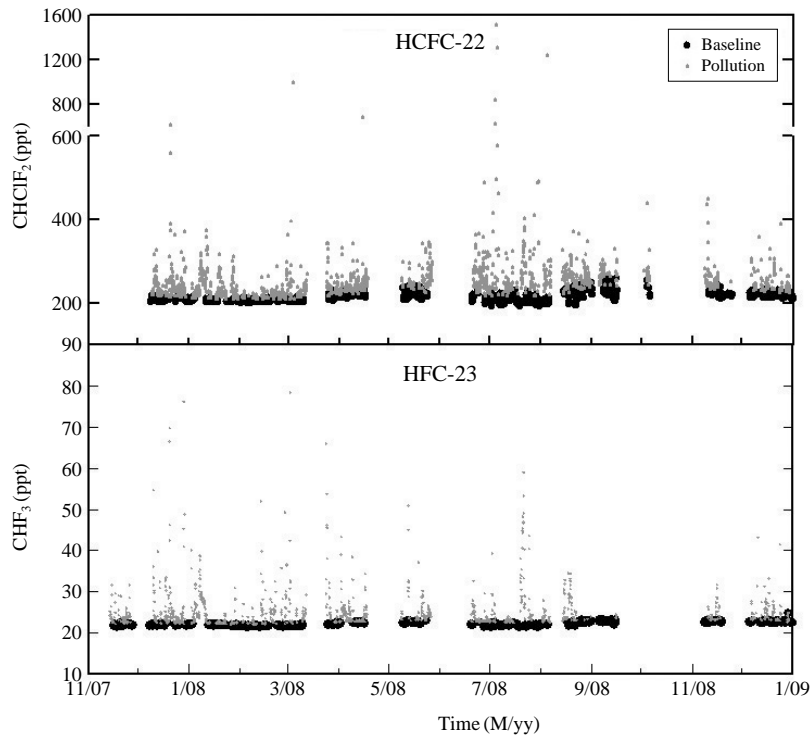


Fig. 2. HFC-23 and HCFC-22 mixing ratio with baseline (black) and pollution (gray) data measured from Nov. 2007 to Dec. 2008 at Gosan station, Korea.

향을 대표하기 어려운 경우도 존재한다. 때문에 본 연구에서는 AGAGE의 통계적인 방법을 적용하여, 배경농도를 결정하였다. 배경농도는 국지적인 배경농도의 값을 중심으로 가우스 분포를 이룬다. 그러나 오염농도는 배경농도보다 높은 변동치를 보이게 된다. 하여, 121일의 관측자료를 이용하여 각 날의 가장 낮은 관측값으로부터 구한 2차 다항식의 추세선을 배경농도로 정하고, 이 배경농도의 중간값보다  $3\sigma$  큰 값을 오염농도로 분류하였다(O'Doherty *et al.*, 2001).

### 2.3 공기괴 체류시간 계산 방법

본 연구에서는 제주도 고산에 도달하는 공기괴들의 역궤적분석을 통해  $0.5 \times 0.5$  격자내 체류시간을 Poiró and Wishinski (1986)의 방법을 이용하여 계산하였다. 역궤적분석을 위해 NOAA의 GDAS1기상자료와 HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT4) 모델을 사용하였다(Draxler and Hess, 1998). 제주도 고산에서의 경계면 고도는

500 m로 정하였다. 500 m의 경계면 높이를 정한 이유는 HYSPLIT4의 역궤적 경로와 Stohl *et al.* (2005)의 FLEXPART 모형의 배출민감도가 500 m의 고도에서 대부분 일치하다는 점을 우선적으로 고려하였다. 또한 공기괴의 이동 중 지표면의 오염 발생의 영향만을 고려하여, 역궤적의 고도가 1,000 m보다 낮은 지역에서의 체류시간만 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 HCFC-22와 HFC-23의 배경농도 분석

2007년 11월부터 2008년 12월까지 고산에서 측정된 대기 중 HCFC-22와 HFC-23 농도의 시간별 경향을 그림 2에 도식하였다. HCFC-22와 HFC-23의 오염농도는 배경농도 값보다 2배 높은 값들이 전체 관측 값의 각각 1.4, 0.9%로 나타났다. 이는 이들 물질에 대한 동북아시아 내 배출원의 존재를 암시한다.

HCFC-22의 배경농도는 2007년 12월의 204.4 ppt (parts per trillion)부터 2008년 12월의 212.3 ppt까지 상승하였다. 이 기간 동안 8.1 ppt/yr의 증가율을 보였다. 이러한 증가율은 2004~2005년 일본의 배경농도 관측점인 Hateruma에서 추정된 6.8 ppt/yr보다 높다 (Yokouchi *et al.*, 2006). 유럽의 배경농도 관측점 Mace head에서 관측한 2004~2006년 배경농도 평균 증가율인 4.3 ppt/yr (Reimann *et al.*, 2008)에 비해서도 2배 정도로 크다. 이미 Montzka *et al.* (2009)은 중국, 한국 등 개발도상국의 기여에 의해 HCFC류(주로 HCFC-22, HCFC-142b ( $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ ))의 지구배경농도의 증가율이 2007년에 2003~2004년보다 2배 이상 증가한 것으로 보고하였다. 제주도 고산에서 관측한 2007~2008년 HCFC-22 배경농도의 증가율도 이와 유사한 증가 추세를 보였다. 한편, HFC-23 배경농도는 2007년 21.8 ppt에서 2008년 22.4 ppt로 증가하여 0.6 ppt/yr의 증가율을 보였다. 이 값은 Hateruma에서 관측한 2004~2005년의 증가율인 약 1.4 ppt/yr (Yokouchi *et al.*, 2006)에 비해, 오히려 2배 이상 작다. 따라서 HFC-23의 배출강도는 최근에 상대적으로 둔화하고 있음을 보여주고 있다. 이는 교토의정서에서 주도한 HFC-23의 저감기술이 영향을 미쳤을 수도 있지만 보다 더 자세한 분석이 필요하다.

### 3. 2 HCFC-22, HFC-23 배출강도에 따른 관측값의 분류

측정기간 동안 관측한 모든 HCFC-22와 HFC-23 농도 사이의 관계를 비교해보면, 관측값들을 크게 두 그룹으로 구분할 수 있다(그림 3). 한 그룹(A)은 HCFC-22가 증가함에 따라 HFC-23이 비례하여 증가함을 보였다. 반면, 다른 한 그룹(B)은 HCFC-22값의 증가와 무관하게 HFC-23값은 낮고 일정한 분포를 보였다.

두 화합물 간에 이와 같이 서로 다른 양상이 나타나는 것은 고산에 도달하는 공기괴가 지나온 지역이 크게 HCFC-22와 HFC-23이 함께 배출되는 지역과 HFC-23을 포함하지 않고 HCFC-22만 배출하는 지역의 영향을 차별적으로 반영하는 것으로 구분할 수도 있다.

이를 더 살펴보기 위하여, 그림 4에 두 화합물의 비 HFC-23/HCFC-22를 HCFC-22의 농도값에 대해서 도식하였다. 또한, 북반구의 배경대기 농도와의 비

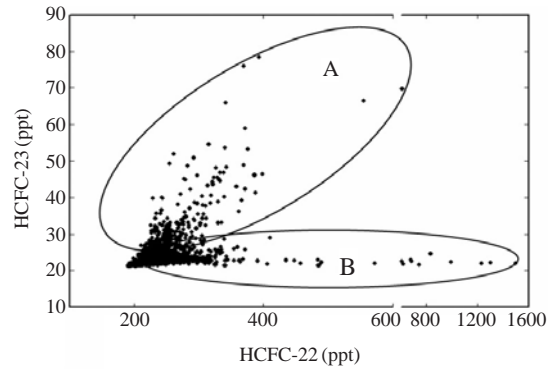


Fig. 3. Scatter plot between HFC-23 and HCFC-22 for all data measured from Nov. 2007 to Dec. 2008 at Gosan station, Korea, which can be divided into two groups of A and B with typical slopes of  $0.145 \pm 0.0053$  (A) and  $0.0014 \pm 0.0008$  (B).

교를 위하여 미국 캘리포니아북부에 위치한 Trinidad Head (TH,  $41^\circ\text{N}$ ,  $124^\circ\text{W}$ ) 자료를 아울러 도식하였다. 고산에서 측정된 HCFC-22의 농도 범위는 190~1,590 ppt, HFC-23/HCFC-22 비율은 0.01~0.21로서 두 가지 모두 비교적 작은 범위의 변화를 보인 TH자료(HCFC-22 (196~370 ppt)와 HFC-23/HCFC-22 (0.06~0.15))에 비하여 변화의 폭이 컸다. 특히, 고산에서의 HFC-23/HCFC-22 비율은 TH에서 관측한 HCFC-22의 측정값 범위조차 매우 큰 편차를 보였다.

TH지역의 관측값은 HFC류 및 HCFC류의 북반구의 배경농도값을 대표한다. 따라서 TH값에 기준하여 고산에서 측정된 값들을 다음의 네 그룹으로 더 분류하였다.

#### 그룹-1

기준값(TH)의 HCFC-22 농도 범위와 HFC-23/HCFC-22 비율내에 포함되는 자료들. 이 그룹에 포함 가능한 자료들은 동북아시아 지역내에 있는 HCFC-22와 HFC-23의 배출원의 영향을 직접적으로 받지 않는 배경농도에 근접한다.

#### 그룹-2

HCFC-22의 농도는 기준값의 범위를 초과하지만, HFC-23/HCFC-22 비율은 기준값과 같은 범위에 있는 자료들. 이 그룹은 HCFC-22 농도의 증가에 따라 HFC-23 농도가 일정 비율 증가하였다.

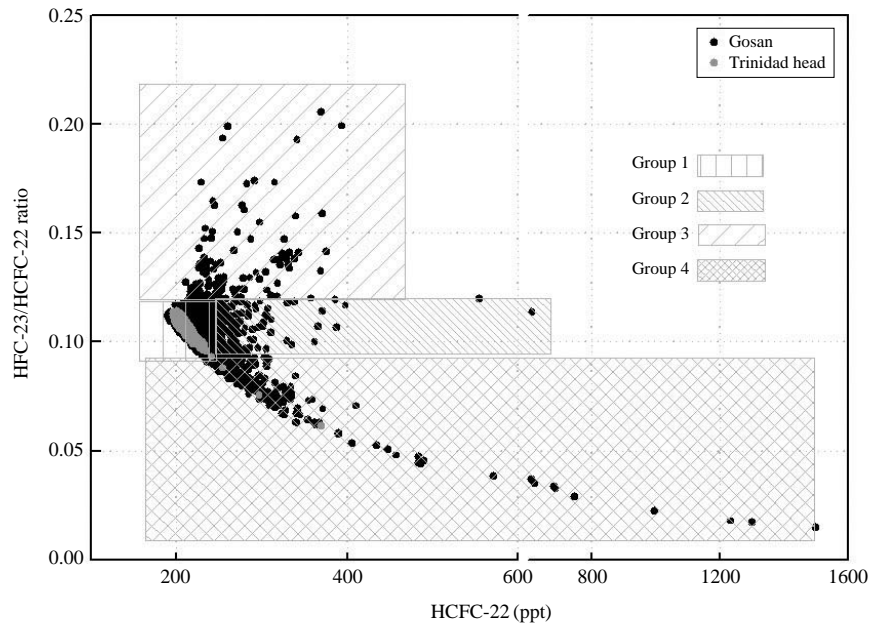


Fig. 4. Scatter plot of HCFC-22 versus the HFC-23/HCFC-22 ratios which were divided into four groups by comparing their HFC-23/HCFC-22 ratio and HCFC-22 concentration with those observed at Trinidad Head, California, with group 1 showing background conditions, group 2 and 3 distinguished by different travelling speed of air mass over China and group 4 originating from Japan/Korea were less HFC-23 is released from HCFC-22 production.

그룹-3

HFC-23/HCFC-22 비율이 기준값의 범위를 초과하는 자료들. 이 자료에서 HFC-23의 농도는 HCFC-22의 농도에 비해 상대적으로 큰 값들을 포함한다.

그룹-4

HCFC-22가 기준값보다 매우 크지만 HCFC-22의 증가에 따라 HFC-23/HCFC-22 비율이 일정한 감소를 보이는 자료들. 이 그룹에 속하는 자료들은 TH 측정자료 연장선 위에 위치하고 있다. 따라서 낮은 농도의 HFC-23에 반해 높은 농도의 HCFC-22를 포함한 것을 의미한다.

그룹-2, 3은 그림 3에서 두 물질이 일정한 비의 증가를 보였던 A에 해당되는 관측값이며, 그룹-4는 B에 해당하는 관측값임을 짐작할 수 있다.

3.3 HCFC-22, HFC-23 배출특성에 따른 공기괴별 분류

역계적분석을 통해 관측한 값들에 해당되는 공기

괴의 경로와 총 체류시간을 계산한 결과, 앞서 분류한 4개 그룹은 각각 서로 다른 이동경로의 영향을 받았다는 점을 확인할 수 있다(그림 5). 그룹-1의 공기괴들은 몽골이나 시베리아에서 기원하여 서해를 통해 이동하는 겨울철 공기괴, 남태평양에서 기원한 여름철 공기괴, 러시아동북부에서 기원한 후 동해를 거쳐 이동하는 가을철 공기괴 등으로 구성된다. 그룹-1의 공기괴들은 전체의 68%를 구성하였다. 또, 이들 공기괴들은 전체적으로 중국대륙, 한국, 일본 등 내륙 배출원지역을 대기 경계면 이하에서는 통과하지 않으므로 이 지역의 배경농도를 반영할 수 있다.

그룹-2와 그룹-3의 공기괴들은 중국대륙을 통과하여 도달한 공기괴들로서 각각 상해 및 그 인근지역을 포함한 중국대륙의 남부내륙을 통과하는 공기괴들(그룹-2)과 산둥반도를 중심으로 한 중국대륙의 북부지역을 통과하는 공기괴들(그룹-3)을 대표한다. 그룹-2의 공기괴들은 전체의 5%를 구성하는데, 상해 및 그 인근지역의 체류시간이 상대적으로 높게 나타났다. 이 자료들은 상해인근에 분포되어 있는 HCFC-

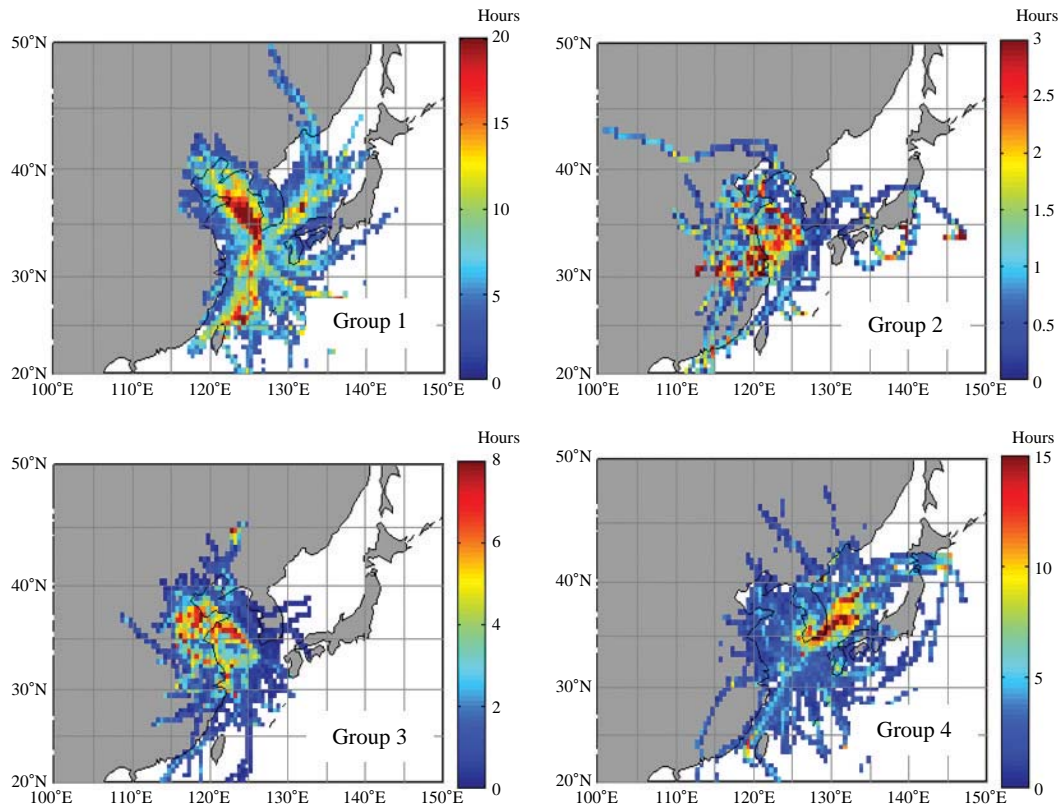


Fig. 5. Residence time of all trajectories for the four groups shown in Fig. 4, with higher residence time being equivalent to more air masses having passed over this region.

22 생산공장의 영향을 어느 정도 반영한 것으로 추정한다. 한편, 그룹-3의 공기괴들은 전체 관측자료의 7%를 구성하며, 중국대륙 북부지역에 분포되어 있는 HCFC-22 생산공장의 영향을 주도적으로 받았을 것이다(그림 1).

그룹-3내 관측값들은 그룹-2의 공기괴에 비해 HFC-23/HCFC-22 비율이 크게 나타났다. 이런 그룹-2와 그룹-3의 관측값들 사이의 차이는 두 지역을 경과하는 공기괴들의 이동속도 및 희석정도의 차이를 반영하는 것으로 볼 수 있다. Kim *et al.* (2008)은 고산지역에 도달하는 공기괴들을 군집분석한 결과 중국대륙남동부(상해중심)를 거쳐오는 공기괴들이 다른 방향의 공기괴들보다 느린 속도로 고산에 도달하였음을 발견하였다. 이것은 이들 지역을 통과하는 공기괴가 그룹-3과 같은 다른 공기괴들에 비해, 오염물질이 훨씬 희석된 결과를 반영한 것으로 추정할 수

있다. Blake *et al.* (2003)의 연구에서도 배출이 적을 것으로 예상되는 Halon-1211을 제외한 ethane, propane 등 halocarbon들은 중국대륙 남부에서 오는 공기가 중국대륙 북부에서 오는 대기보다 더 희석된 양상을 보였다.

그룹-4의 공기괴들은 대부분은 한국과 일본내륙 및 동해를 거쳐 이동해온 것으로 구분할 수 있다. 그룹-4의 공기괴들은 전체자료의 17%를 구성한다. 중국보다 낮은 HFC-23 수준을 보여주는 것은 이 지역들을 통과하는 공기괴들은 중국대륙을 통과하는 공기괴들(그룹-2와 그룹-3)에 비해 HFC-23의 배출강도가 현저히 낮음을 반영한다. 이러한 관측사실은 동북아시아지역 각국의 HCFC-22와 HFC-23의 배출특성이 크게 중국대륙과 기타 국가들로 구별할 수 있음을 의미한다.

## 4. 결 론

본 연구진은 극미량 온실기체 HCFC-22, HFC-23을 2007년 11월부터 2008년 12월까지 매 2시간 간격으로 제주도 고산에서 연속으로 측정하였다. HCFC-22와 HFC-23의 배경농도는 모두 증가추세를 보였다(각각 1.8과 0.6 ppt/yr). HCFC-22와 HFC-23의 오염이벤트 농도는 빈번하게 일어났다. 특히, 배경농도보다 2~3배 높은 값들이 전체 측정 데이터의 0.9, 1.4%를 각각 나타냈다.

두 물질 HFC-23과 HCFC-22의 비율은 공기괴의 이동경로와 밀접한 연관성을 시사하였다. 즉, 중국대륙을 경과한 공기괴들은 일정한 HCFC-22의 농도에 반해, 높은 HFC-23/HCFC-22 비율을 보였다. 이는 중국대륙을 경과한 공기괴들이 HFC-23의 높은 오염농도를 나타냄을 시사한다. 제주도 고산에서 관측된 높은 HFC-23 오염농도는 중국의 HCFC-22 생산과정의 영향을 주도적으로 받고 있음을 설명해주고 있다. 반면 한국, 일본지역을 경과한 공기괴들은 높은 HCFC-22의 농도에 반해, 낮은 HFC-23/HCFC-22 비율을 보였다. 이는 한국이나 일본을 경과한 공기괴들이 중국보다 낮거나 배경농도 수준에 가까운 HFC-23의 오염농도를 보여줌을 의미한다. 이는 한국이나 일본은 HCFC-22의 활발한 사용을 보이지만, HCFC-22의 생산과정에서 배출하는 HFC-23은 중국보다 현저하게 낮은 것을 시사한다. 또한 HFC-23/HCFC-22 비율은 중국대륙을 경과하더라도 북부지역과 남부지역을 경과함에 따라 그 비율의 차이를 보인다. 이는 중국의 북부지역과 남부지역을 경과하는 공기괴들의 희석양상이 거의 일정한 경향을 유지한다는 것을 반영하였다. 따라서 HFC-23/HCFC-22는 공기괴별 분류에 좋은 추적자로의 활용가능성을 보여줄 뿐만 아니라, 향후 동북아시아지역에서 다양한 대기오염물질의 배출원과 배출량을 추정하는 연구에 기여할 것이다.

## 감사의 글

이 논문은 2004년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 지원(특정기초연구)을 받아 수행된 연구입니다(No. R01-2004-000-10844-0).

## 참 고 문 헌

- Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study (AFEAS) (2008) Data tables, Eur. Chem. Ind. Council, Brussels. (available at <http://www.Afeas.org/>).
- Blake, N.J., D.R. Blake, I.J. Simpson, S. Meinardi, A.L. Swanson, J.P. Lopez, A.S. Katzenstein, B. Barletta, T. Shirai, E. Atlas, G. Sachse, M. Avery, S. Vay, H.E. Fuelberg, C.M. Kiley, K. Kita, and F.S. Rowland (2003) NMHCs and halocarbons in Asian continental outflow during the transport and chemical evolution over the pacific (TRACE\_P) field campaign: comparison with PEM-West B, *J. Geophys. Res.*, 108(D20), 8806, doi:10.1029/2002JD003367.
- CDM (2006) Clean Development Mechanism: HFC Decomposition project in Ulsan. (available at <http://cdm.unfccc.int/Projects/DB/JQA1094478108.13/view>).
- Draxler, R.R. and G.D. Hess (1998) An overview of the HYSPLIT\_4 modeling system for trajectories, dispersion and deposition, *Aust. Meteorol. Mag.*, 47(4), 295-308.
- Greenhouse Gas Inventory Office of Japan (GIO) (2010) National Greenhouse Gas Inventory Report of JAPAN, Center for global Environmental Research, National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, pp. 2-8 (available at <http://www-gio.nies.go.jp/index.html>).
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2007) Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing, in *Climate Change 2007: The physical Basis. Contribution of working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K., 213pp.
- Jin, F., J. Kim, and K.-R. Kim (2009) Estimation of potential source region in Northeast Asian through in-situ measurement of atmospheric CO<sub>2</sub> at Gosan, Jeju Island, Korea, *Terr. Atmos. Ocean Sc.* (In press)
- Kim, I., S. Li, and K.-R. Kim (2008) Variations of trace gases concentrations and their relationship with the air mass characteristic at Gosan, Korea, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 24(5), 584-593. (in Korean with English abstract)
- Kim, J., S. Li., K.-R. Kim, A. Stohl, J. Muhle, S.-K. Kim, M.-K. Park, D.-J. Kang, G. Lee, C.M. Harth, K.P. Salameh, and R.F. Weiss (2010) Top-down estimate of Chinese emissions of major anthropogenic halo-



- genated compounds using in-situ measurements at Gosan, Jeju Island (Korea), *Geophys. Res. Lett.*, 37, L12801, doi: 10.1029/2010 GL043263.
- McCulloch, A. and A.A. Lindley (2007) Global emissions of HFC-23 estimated to year 2015, *Atmos. Environ.*, 41, 1560-1566.
- Miller, B., R. Weiss, P. Salameh, T. Tanhua, B. Grealley, J. Mühle, and P. Simmonds (2008) Medusa: A sample preconcentration and GC/MS detector system for in situ measurements of atmospheric trace halocarbons, hydrocarbons, and sulfur compounds, *Anal. Chem.*, 80(5), 1536-1545.
- Molina, M.J. and F.S. Rowland (1974) Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*, 249, 810-812.
- Montzka, S.A., B.D. Hall, and J.W. Elkins (2009) Accelerated increases observed for Hydrochlorofluorocarbons since 2004 in the global atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L03804, doi:10.1029/2008GL036475.
- Moon, K.J., J.S. Han, B.J. Kong, M.D. Lee, and I.R. Jung (2005) Characteristics of chemical species in gaseous and aerosol phase measured at Gosan, Korea during ABC-EAREX2005, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 21(6), 675-687. (in Korean with English abstract)
- O'Doherty, S., P.G. Simmonds, D.M. Cunnold, H.J. Wang, G.A. Sturrock, P.J. Fraser, D. Ryall, R.G. Derwent, R.F. Weiss, P. Salameh, B.R. Miller, and R.G. Prinn (2001) In situ chloroform measurements at advanced global atmospheric gases experiment atmospheric research stations from 1994 to 1998, *J. Geophys. Res.*, 106, 21429-20444.
- Park, M.-K., H.-M. Cho, J.-C. Nam, J. Kim, and K.R. Kim (2001) A simple interface for a gas chromatography system for air samples in sub-ambient pressure, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 22, 1273-1276.
- Poirot, R.L. and P.R. Wishinski (1986) Visibility, sulfate and air mass history associated with the summertime aerosol in northern Vermont, *Atmos. Environ.*, 20(7), 1457-1469.
- Prinn, R.G., R. Weiss, P. Fraser, P. Simmonds, D. Cunnold, F.N. Alyea, S. O'Doherty, P. Salameh, B. Miller, J. Huang, R.H.J. Wang, D.E. Hartley, C. Harth, L.P. Steele, G. Sturrock, P. Midgley, and A. McCulloch (2000) A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE, *J. Geophys. Res.*, 105(D14), 17751-17792.
- Reimann, S., M.K. Vollmer, D. Folini, M. Steinbacher, M. Hill, B. Buchmann, R. Zander, and E. Mahieu (2008) Observations of long-lived anthropogenic halocarbons at the high-alpine site of Jungfraujoch (Switzerland) for assessment of trends and European sources, *Sci. Total Environ.*, 391, 224-231.
- Song, M., M. Lee, K.J. Moon, J.S. Han, K.-R. Kim, and G. Lee (2006) Chemical characteristics of fine aerosols during ABC-EAREX2005, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(5), 604-613. (in Korean with English abstract)
- Stohl, A., C. Forster, A. Frank, P. Seibert, and G. Wotawa (2005) Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEX-PART version 6.2, *Atmos. Chem. Phys.*, 5(9), 2461-2474.
- Stohl, A., J. Kim, S. Li, S. O'Doherty, P.K. Salameh, T. Saito, M.K. Vollmer, Y. Yokouchi, D. Wan, and L.X. Zhou (2010) Hydrochlorofluorocarbon and hydrofluorocarbon emissions in East Asia determined by inverse modeling, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 1671-1687.
- UNFCCC (1997) Kyoto protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change. (available at [http://unfccc.int/kyoto\\_protocol/items/2830.php](http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php)).
- United Nations Environment Programme (UNEP) (2009) Handbook for the Montreal protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. Ozone Secretariat, Eighth Ed., UNEP, Nairobi.
- Wan, D., J.H. Xu, J.B. Zhang, X.C. Tong, and J.X. Hu (2009) Historical and projected emissions of major halocarbons in China, *Atmos. Environ.*, 43(36), 5822-5829, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.07.052.
- Yokouchi, Y., S. Taguchi, T. Saito, Y. Tohjima, H. Tanimoto, and H. Mukai (2006) High frequency measurements of HFCs at a remote site in east Asia and their implications for Chinese emissions, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L21814, doi:10.1029/2006GL026403.
- Yokouchi, Y., T. Inagaki, K. Yazawa, T. Tamaru, T. Enomoto, and K. Izumi (2005) Estimates of ratios of anthropogenic halocarbon emissions from Japan based on aircraft monitoring over Sagami Bay, Japan, *J. Geophys. Res.*, 110, D06301, doi: 10.1029/2004JD005320.
- Zhou, L.X., J. Tang, Y.P. Wen, J.L. Li, P. Yan, and X.C. Zhang (2003) The impact of local winds and long-range transport on the continuous carbon dioxide record at Mount Waliguan, China, *Tellus*, 55B: 145-158.