

관악산 대기 중의 CFC-12 및 CFC-11 모니터링에 관한 연구

A study on Monitoring for CFC-12 and CFC-11 in the atmosphere near Mt. Kwan-Ak.

김경렬 · 민동하¹⁾ · 박미경 · 김은희 · 최상화 · 조하만²⁾ · 남재철²⁾

서울대학교 자연과학대학 해양학과

²⁾기상연구소

(원고접수: 1994. 1. 25)

Kyung-Ryul Kim, Dong-Ha Min¹⁾, Mi-Kyung Park, Eun-Hee Kim, Sang-Hwa Choi, Ha-Man Cho²⁾, Jae-Cheol Nam²⁾

Department of Oceanography, Seoul National University

²⁾Meteorological Research Institute

(Received 25 January 1994)

Abstract

A monitoring system for atmospheric CFC-12 and CFC-11 has been established at Mt. Kwan-Ak, Seoul National University (SNU) since July, 1991.

The concentrations showed quite a large variation ranging from 495 to 37600 pptv (pptv=part per trillion, 10^{-12} , v/v) for CFC-12 and from 233 to 12100 pptv for CFC-11 due to many local sources. However, monthly medians show rather limited ranges; 553~765 pptv for CFC-12 and 301~431 pptv for CFC-11. Furthermore minimum concentrations could be defined relatively well during the whole period of observation.

The regional background concentrations in 1993 near SNU were estimated as 533 pptv for CFC-12 and 293 pptv for CFC-11. These values are very comparable to global averages in Northern Hemisphere, 523 pptv for CFC-12 and 287 pptv for CFC-11, reflecting the fast atmospheric mixing processes within the hemisphere.

Examinations with meteorological parameters such as wind speed and direction suggest the possible measurement-window at SNU, appropriate for regional monitoring. Studies for improving the monitoring capability of the SNU station such as automation of the analysis system along with correlation with other meteorological parameters, are in progress at the present time.

1. 서 론

CFC(Chlorofluorocarbon)들은 1928년 Midgley에 의하여 최초로 합성된 CFC-12를 시작으로 하여 freon 등의 상품명으로 제조되기 시작하면서 특히

50년대 이후 냉매, 에어로졸 분사제, 보조단열재 또는 폴리우레탄 등 합성수지 발포제, 세정제, 소화제 등의 다양한 용도로 사람들에 의하여 만들어져 사용되면서 대기 중으로 방출되어, 그 대기중의 농도가 계속 증가되고 있는 탄소할로젠화물들 중 대표

1) 현재 주소는 Scripps Institution of Oceanography

적 화합물들이다. 최근의 사람들의 활동으로 인한 지구 온난화에 있어 CO_2 , CH_4 , N_2O 등과 함께 10% 이상의 중요한 기여를 하며(Rodhe, 1990; IPCC, 1990), 또한 성층권에서의 오존층 파괴와 관련된 광화학 반응에 깊이 관련되어 있는 것으로 알려지면서(Molina and Rowland, 1974; Farman *et al.*, 1985; Anderson *et al.*, 1991; 최근의 Review로는 Rowland, 1989; Hamill and Toon, 1991 등) 전지구적으로 그 사용 규제의 필요성이 고조된 가운데 1987년의 몬트리얼 의정서, 1990년 및 1992년의 런던 및 코펜하겐 수정안 등이 채택되고 전지구적 생산규제·중단 및 대체 물질의 이용, 재생 등의 기술이 급속히 확대되어 가고 있는 추세이다.

CFC-12(CCl_2F_2) 및 CFC-11(CCl_3F)은 이러한 CFC들 중 가장 대표적인 두 화합물로서, 사용 감소를 위한 전지구적 노력으로 70년대 후반에 10% 이상까지 이르렀던 대기 중에서의 연증가율이(Rasmussen and Khalil, 1986; Cunnold *et al.*, 1986) 최근에 와서는 CFC-12는 3.0%, CFC-11의 경우 2.4% 정도까지 둔화되고 있다(Cunnold *et al.*, 1994). 그러나 대기 중에서의 평균 체류 시간이 각각 180

년, 44년 정도로 매우 길며(Cunnold *et al.*, 1994), 현 대기 중 탄소할로겐화물의 30% 이상을 차지하고 있어, 금세기말 이전에 이의 사용이 완전히 중지되더라도 적어도 1세기 이상 그 영향이 지속될 것으로 예상된다(IPCC, 1990; IPCC, 1992).

특히 1970년대 후반을 기점으로 하여 ALE/GAGE/AGAGE 관측망(예로 Prinn *et al.*, 1983; Cunnold *et al.*, 1986), 미국의 NOAA/GMCC 및 CMDL 관측망(예로 1989년까지의 NOAA/GMCC 및 1990년부터의 NOAA/CMDL annual reports) 등을 통하여 전지구적으로 이들의 농도 변화를 체계적으로 관측하여 오고 있다. CFC들은 대기 중에서 매우 안정하며, 공급원의 90% 이상이 북반구에 주로 모여 있고, 또한 적도 근처에 위치하는 ITCZ(Intertropical Convergence Zone)의 영향으로 인하여 북반구와 남반구 사이의 대기가 혼합되는 데 적어도 1년 이상의 긴 시간이 필요한 등의 영향으로(Chameides and Davis, 1982), 최근의 북반구 대기는 남반구에 비하여 CFC-12, CFC-11 공히 약 25 pptv 이상 농도가 높으며, 1993년 현재 북반구 중 위도에서 평균적으로 CFC-12는 523 pptv, CFC-11

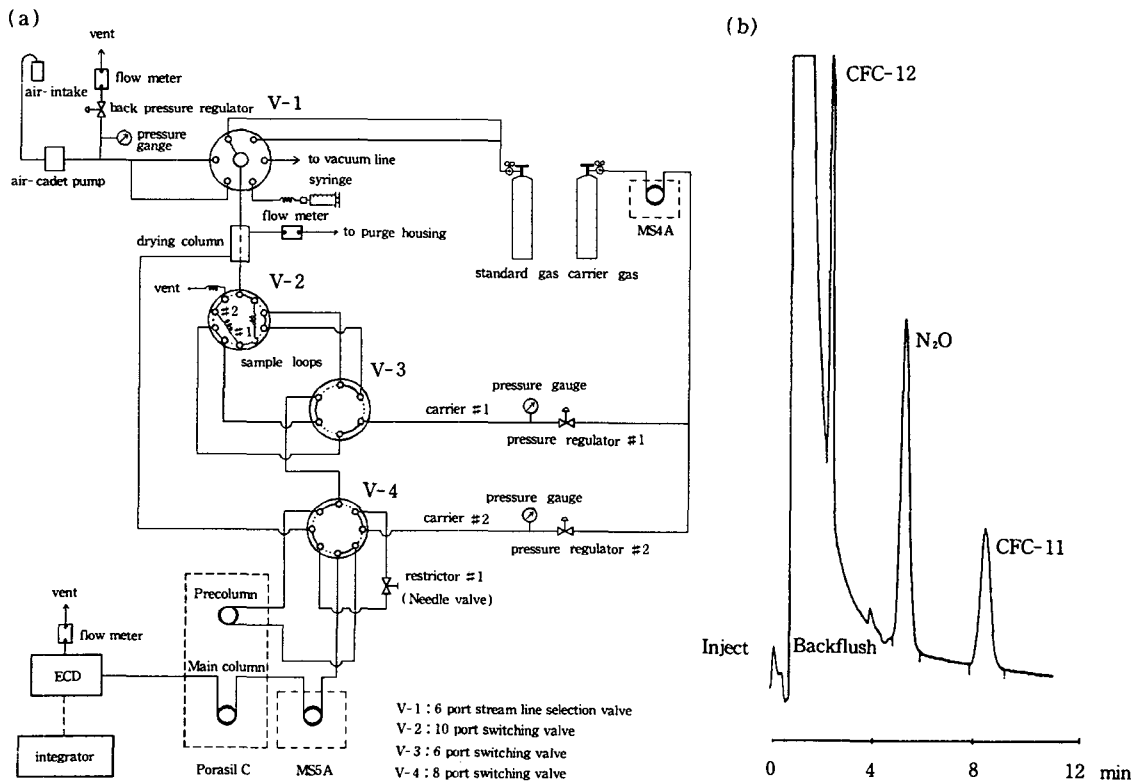


Fig. 1. (a) A schematic diagram for ECD-GC system for measuring CFC-12, CFC-11 and N_2O .

(b) A typical chromatogram for CFC-12, N_2O , and CFC-11 analysis.

은 287 pptv(ALE/GAGE 관측망들중 북위 52°에 위치한 Ireland 정점과 북위 13°에 위치한 Barbados 정점에서의 관측값의 평균값으로 추정) 정도의 농도를 가질것으로 예상되고 있다(NOAA/CMDL, 1990; Cunnold *et al.*, 1994).

그러나 상기의 관측망들이 주로 비교적 사람의 영향을 받지 않는 외진 곳들을 관측 정점들로 선택하였고, 또한 연구들이 주로 구미 과학자들에 의하여 추진되었기 때문에, 전지구적으로 비교적 중요한 공급원들이 위치한 극동 아시아 지역에서의 체계적 자료들은 80년대 후반에 이르도록 일본북부에서 행해진 일부 자료(Tominaga and Makide, 1991)를 제외하고는 거의 전무한 상태이었다.

이러한 국제적 추세속에서, 한국 내에서의 기후 관련 기체들에 대한 체계적 모니터링의 필요성이 인식되었으며, 이러한 연구의 1차 단계로 서울대학교(Seoul National University; SNU) 내에 시험 관측소를 설립하고 1991년 7월부터 관악산 대기 중의 CFC-12 및 CFC-11 관측을 시작하였다.

2. 분석방법

Fig. 1.(a)에 공기 시료 중의 CFC-12, CFC-11 및 N₂O를 동시에 정량할 수 있도록 제작된 기체 크로마토그래프 장치의 개요도를 보였다. 전자 포착 검출기(ECD)가 부착된 Shimadzu-8A 기체 크로마토그래프를 이용하였으며, 아르곤 95% 및 메탄 5%의 혼합 기체(P-5 기체)를 운반 기체로 사용하였고, 흐름 속도는 25 ml/분으로 유지하였다. 공기 시료 중의 CFC-12, CFC-11 분리는 32°C로 유지된 두개의 Porasil C 충전관 18×1/8"O.D.의 전처리 충전관 및 54×1/8"O.D.의 주충진관을 이용하였고, 동시에 분석한 N₂O는 170°C로 유지된 분자체(Molecular Sieve) 5A 충전관(24×1/8"O.D.)을 이용하여 분리하였다. 분리관들의 분해능을 오래 유지하기 위하여 시료 주입 4분 후 V-4(8 port switching) 밸브의 위치를 바꾸어 Porasil C 전처리 충전관에서의 운반 기체 흐름을 역류시켜 머무름 시간이 긴 물질들을 전처리 충전관으로부터 제거할 수 있도록 하였다.

야외 공기 시료는 기체 펌프(Cole-Parmer, model 7530-40)를 이용하여 약 6 l/분의 속도로 실험실 내로 끌어들인 후 역압 조절계를 이용하여 이 중 99%를 외부로 다시 배출시키고 남은 약 60 ml/분의 공기 시료만을 Nafion관(Perma Pure, MD-250-72S)을 통과시켜 건조시켰다(Foulger and Simmonds, 1979). 이런 건조 시료를 이어 1 ml 용량의

기체 크로마토그래프 시료 주입관으로 통과시킨 후, 시료 주입관 내의 공기를 기체 크로마토그래프 장치에 주입하여 분석에 사용하였다.

크로마토그래프로부터 나오는 출력 신호들은 Shimadzu C-R3A 적분기를 이용하여 처리하였으며, Fig. 1. (b)에 전형적인 크로마토그램을 보였는데 머무름 시간은 CFC-12, N₂O 및 CFC-11의 순서로 각각 2.3분, 5.3분, 8.6분으로서 약 10분 이내에 전체 분석을 마칠 수 있었다.

측정 자료들은 현재 국제적 관측망의 하나인 AGAGE(Advanced Global Atmospheric Gas Experiment)에서 사용하는 일차 표준 기체들에 의하여 보정된 2차 표준 기체를 이용하여 정량하였으며

Table 1. Results showing precisions for CFC-12, CFC-11 and N₂O measurements.

1993. 1. 20-1. 21				
Run No.	Time	CFC-12*	N ₂ O*	CFC-11*
2	10 : 28	1.008	1.008	1.001
3	11 : 43	0.992	0.990	0.999
4	12 : 29	1.009	1.008	1.001
5	13 : 44	0.993	1.000	0.990
6	14 : 29	1.004	1.000	1.016
7	15 : 43	1.000	0.990	0.987
8	16 : 29	0.998	1.017	1.017
9	17 : 43	1.003	0.986	0.997
10	18 : 30	0.997	1.009	0.991
11	19 : 43	1.004	0.991	1.000
12	20 : 30	0.997	1.011	1.002
13	21 : 44	0.998	0.992	1.004
14	22 : 31	1.007	1.006	1.001
15	23 : 43	0.994	0.991	0.989
16	00 : 29	1.005	1.011	1.012
17	01 : 28	0.995	0.989	0.993
18	02 : 29	1.004	1.018	1.010
19	06 : 14	0.995	0.978	0.983
20	06 : 52	1.004	1.017	1.008
21	07 : 45	1.003	0.993	1.009
Average		1.000	1.000	1.000
Std.(%)		0.5%	1.1%	0.9%

* The number represents the ratio of the integrated area of respective peak to the average of the previous and the next analyses.

i.e. Relative Ratio

$$= \frac{A_{(i)}}{(A_{(i-1)} + A_{(i+1)})/2} \quad (i=2 \text{ to } 21)$$

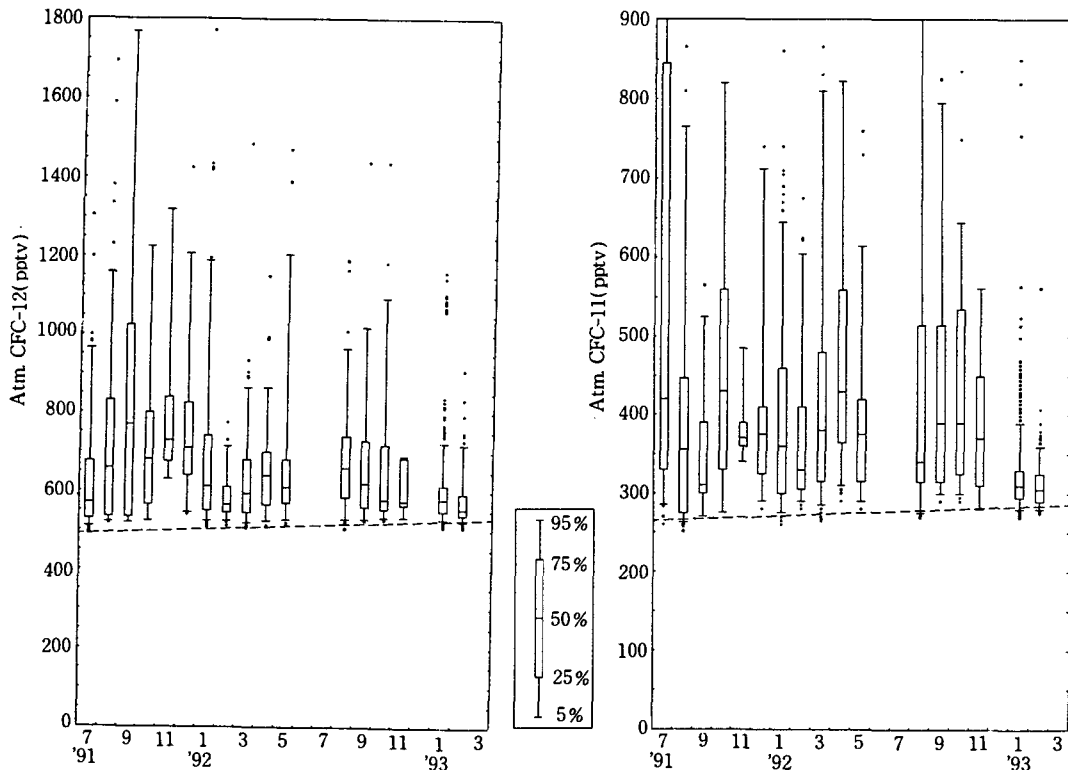


Fig. 2. A box diagram for CFC-12 and CFC-11 at SNU station. The estimated average concentrations for CFC-12 and CFC-11 at mid-latitude Northern Hemisphere are also shown as dashed lines for comparison.

(Weiss, SIO 1986 scale), 표준 기체를 이용하여 얻은 분석 정밀도는 Table 1에 나타난 대로 CFC-12, CFC-11 및 N_2O 의 경우 각각 0.5%, 0.9%, 1.1%이었다.

3. 결과 및 토의

1991년 7월부터 1993년 2월까지 SNU 정점에서 관측된 CFC-12 및 CFC-11의 전체 관측 결과를 Fig. 2에 상자도표(box diagram)로 보였다. 이 상자도표에서는 각 월별로 관측된 자료를 농도 크기 순으로 정렬한 뒤, 25%에서 75%에 이르는 값의 범위를 상자로 표시하고, 5%에서 95%에 해당하는 값을 실선으로 나타내었으며 5% 이하 및 95% 이상에 해당하는 관측 결과들은 각각 점으로 도시하였다. 또한 비교를 위하여 Fig. 2에는 최근 CFC-12는 3.0%, CFC-11은 2.4%의 증가율을 보이는 북반구 중위도 대기 중의 예상 평균값을 점선으로 도시하였다.

Table 2에 주요 결과를 아울러 요약하였는데 전

조사 기간 중 CFC-12의 경우 최소값 495 pptv에서 최대값 37600 pptv까지, 또한 CFC-11은 최소값 233 pptv에서 최대값 12100 pptv에 이르는 큰 변화를 보였다. 그러나 Table 2에 함께 보인 중앙값이 전 관측 기간 중 CFC-12는 553~765 pptv, CFC-11은 301~431 pptv 이내의 값을 보임에서도 예측할 수 있는 바 대로, 매우 큰 값을 보이는 자료들은 아주 일부에 국한된 것임을 알 수 있으며, 이는 앞서 보인 상자도표에서 실제 95% 이하의 값들이 CFC-12의 경우 1800 pptv, CFC-11의 경우 1000 pptv를 넘지 않는 데에서도 잘 나타나 있다.

이와같이 관측값들이 매우 큰 폭으로 변화를 보이고 있는 것은 인접한 주위에 국지적 오염원들이 많이 존재하며, 또한 관측시간이 Fig. 3에 보인 대로 비교적 낮 시간으로 모여있는 등의 영향으로 인한 것으로 생각된다. 그러나 특기할 사실은 각 월별로 관측 결과들의 최소값들이 비교적 분명히 가려지며, 또한 이들 최소값들이 전지구적 북반구 중위도에서의 예상 평균값에 상당히 일치하고 있는 점이다.

SNU 정점에서 이들의 농도 변화를 주는 주 요인

Table 2. A summary of the results arranged for each month from July, 1991 through February, 1993.

Month	CFC-12					CFC-11				
	Minimum	Maximum	Median	Avg. of lowest 5%	No. of Data	Minimum	Maximum	Median	Avg. of lowest 5%	No. of Data
'91 7	495	9180	566	501	115	233	8040	406	267	114
8	518	3280	658	520	104	253	1080	362	263	102
9	523	1770	765	523	20	273	1090	306	273	20
10	523	1170	677	523	16	274	824	406	274	16
*11	633	1320	732	633	10	337	485	361	337	10
12	542	3330	702	544	50	286	2300	372	290	50
'92 1	512	2560	610	520	122	265	12100	362	269	122
2	523	776	562	524	62	284	1600	334	285	63
3	511	1490	595	516	131	276	1540	374	281	131
4	518	1170	639	522	71	293	3440	431	301	71
5	516	1440	609	521	50	281	761	361	289	50
8	520	37600	662	524	105	270	3140	341	273	105
9	535	1500	620	537	32	289	1080	390	293	32
10	532	1440	579	534	53	293	828	377	296	54
*11	534	5100	612	534	10	282	562	367	282	10
'93 1	519	2920	577	527	595	271	1260	308	279	594
2	519	912	553	523	142	277	407	301	278	142

* Data are rejected from plotting the Fig.5. because the number of monthly data is small.

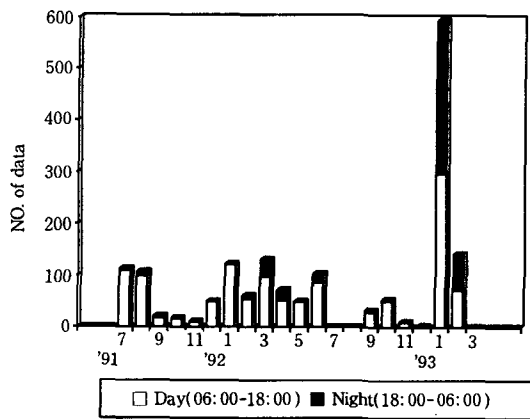


Fig. 3. The number of samples for each month during the experiment. The numbers are divided into two groups, day time (06:00-18:00) and night time (18:00-06:00), and are shown separately.

들을 분석하기 위하여 93년 1월, 2월 중 1개월에 걸쳐 매 2시간 간격으로 시간에 따른 시료 채취의 바이어스를 없앤 연속적 관측을 수행하였는데, 이 시기에는 야의 시료 채취구 주위에서의 풍향·풍속

등도 아울러 측정하였다. 이들 결과들을 Fig. 4.에 요약하였는데 Fig. 4.(a)에는 하루 중 시간별로 관측 결과를 보였고, (b) 및 (c)에서는 시료 채취시의 풍속 및 풍향별로 자료를 도시하였다.

관측 시간별로는 낮 시간 동안에 높은 농도를 보이는 관측 결과들이 일부 나타나기는 하지만, 하루 중 전시간에 걸쳐 관측값들이 비교적 균일하게 분포되어 있으며, 이는 조사기간이 냉방의 비수기인 겨울철이었던 이유도 일부 작용하였을 것으로 생각된다. 농도 분포는 이 기간 중 주로 관측된 북풍-동풍-남풍에 걸쳐 풍향과 관련된 어떤 특별한 경향은 보이지 않으나, 풍속이 증가됨에 따라 낮은 값들을 보여주고 있음은 분명히 알 수 있다. 따라서 예컨대 2 m/sec 이상으로 풍속이 충분히 높은 때의 자료들을 선별하면 SNU 정점에서 인접한 오염원들의 영향을 배제한 지역적 대표값을 얻을 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

인접한 국지 공급원의 직접적 영향을 배제한 SNU 정점에서의 CFC-12 및 CFC-11의 지역적 대표값을 일차적으로 추정하여 보기 위한 한 방법으로, 각 월별로 관측값들 중 하위 5%에 해당하는 자료들만으로 평균값을 구하였다. 이 결과는 앞의

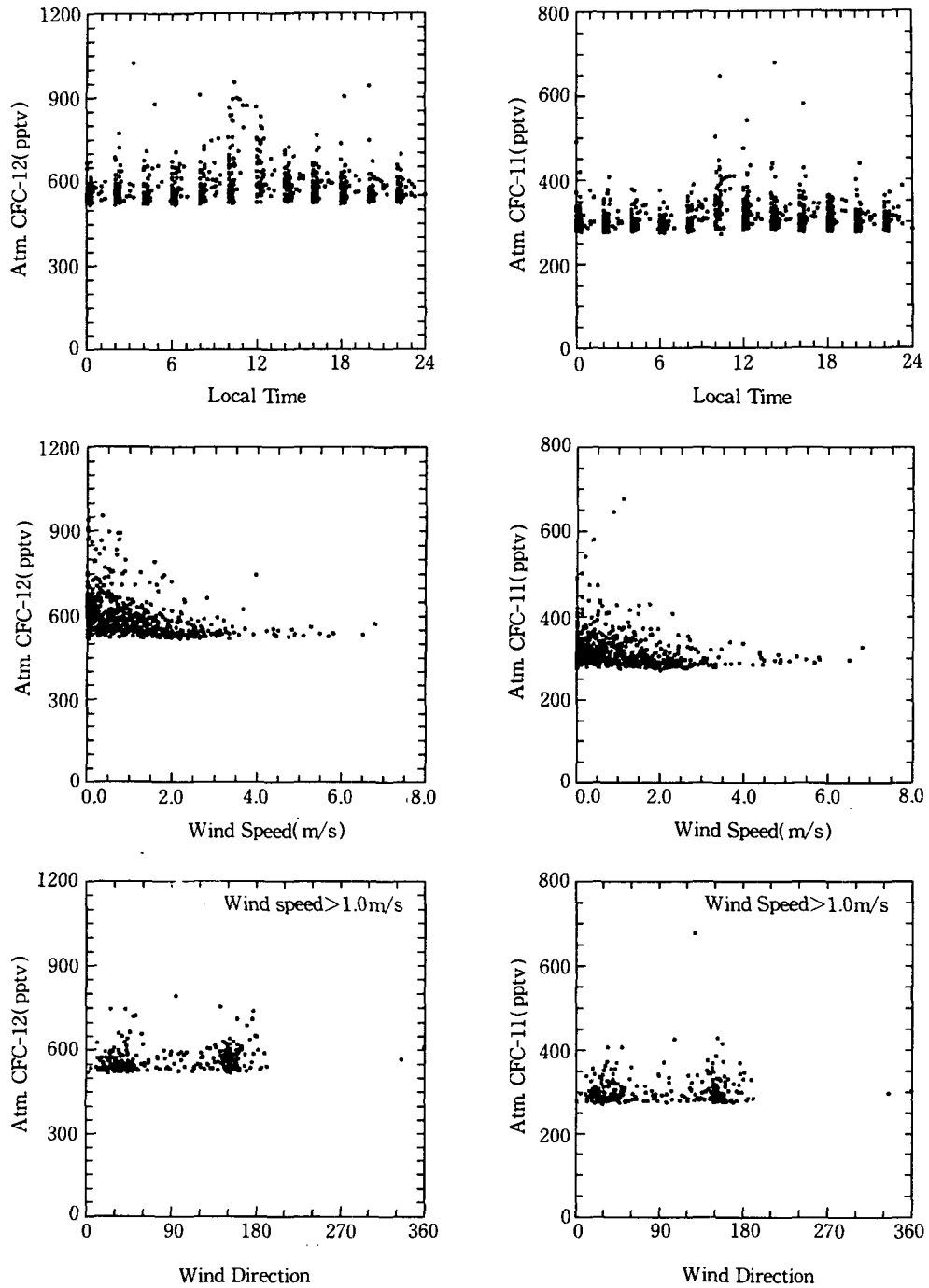


Fig. 4. Concentrations of CFC-12 and CFC-11 during January and February, 1993, plotted against (a) the sampling time of the day, (b) wind speed, and (c) wind direction for samples with wind speed larger than 1.0 m/s.

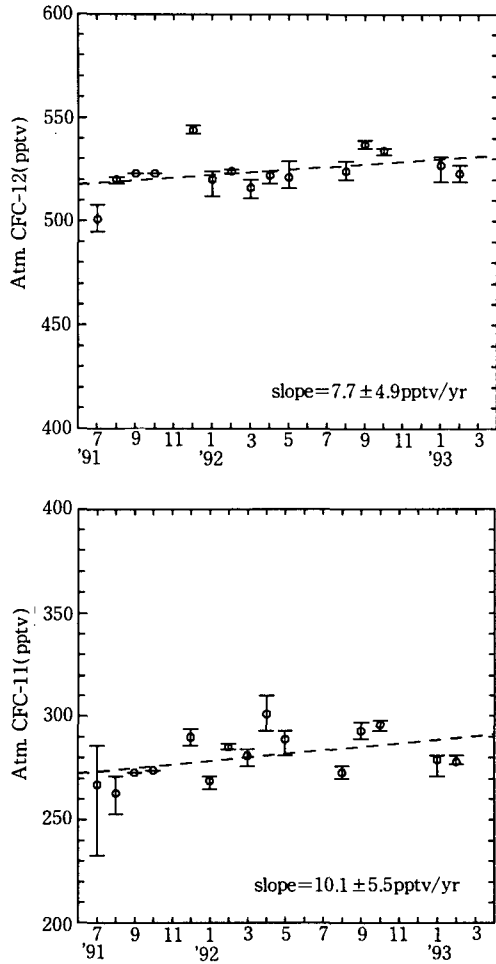


Fig. 5. The trends observed at SNU during the experiment. The average concentrations of lowest 5% values are calculated for each month and are used for calculating trends.

Table 2에 함께 보였으며, 이를 Fig. 5에 도시하였는데 그림 중 수직선은 하위 5% 자료 중 최소 및 최대값을 아울러 보인 것이다. 앞의 Fig. 3에 도시한 대로 일부 월에서는 시료 숫자가 적은 등의 제약점으로 인하여 자료의 산개가 보이기 는 하지만, 이들 값들이 시간에 따라 전반적으로 증가하는 경향을 보이며, 직선으로 근사하였을 때 93년 평균값이 CFC-12의 경우 533 pptv, CFC-11은 293 pptv, 그리고 연 평균 증가율이 각각 7.7 ± 4.9 pptv/yr 및 10.1 ± 5.5 pptv/yr임을 보여주고 있다.

앞서 언급하였던 대로 CFC들의 농도는 위도에 따라 큰 차이를 보이는데 위의 SNU 값들은 1993

년에 북반구 중위도에서 예상된 CFC-12 및 CFC-11의 평균값 523 pptv, 287 pptv 및 연 증가율 16 pptv/yr, 7 pptv/yr(Cunnold *et al.*, 1994)에 비교적 잘 일치하고 있다. 이는 CFC-12 및 CFC-11이 대류권에서 매우 안정하며, 또한 반구내에서 1개월 이내의 짧은 시간내에 전지구적으로 대기의 혼합이 활발하게 일어나고 있음을 잘 반영하는 결과로 생각된다.

그러나 비슷한 시기에 제주도 고산, 강원도 삼척, 황해 해상 등에서 관측된 CFC-12 및 CFC-11의 분포를 보면 최저값을 보이는 고산에서 SNU, 삼척 등에 이르기까지 각각 20 pptv 이상에 이르는 농도 구배가 관측되어 한국 내에서의 국지 공급원 등의 영향으로 인한 농도차가 또한 확인되고 있으며(김은희, 1994), 따라서 앞으로 한국 내에서의 수치(budget) 모델 개발 등을 위한 체계적 관측망 확립 및 자료 축적 등의 필요성을 잘 보여주고 있다.

4. 결 론

한국 내에 기후 관련 기체들의 연속 모니터링 시스템 구축을 위한 1차 단계로 서울대학교 시험 관측소(SNU)에서 1991년 7월부터 관악산 대기 중에서의 CFC-12 및 CFC-11의 농도를 정량하였다. 주위에 산재한 국지적 오염원들로 인하여 CFC-12의 경우 495~37600 pptv, CFC-11은 233~12100 pptv에 걸친 큰 폭으로 변화를 보였다. 그러나 중앙값들은 CFC-12는 553~765 pptv, CFC-11은 301~431 pptv로 비교적 좁은 범위에 분포하여 높은 농도를 보이는 시기는 아주 일부에 그쳤으며, 특히 최소값들이 비교적 잘 정의될 수 있었다. 또한 기상 자료들과의 검토를 통하여 특히 시료 채취시의 풍향·풍속 등에서 적절한 자료 선별 창문을 선정하면, 국지 오염원의 영향을 배제한 지역적 대표값을 얻을 수 있음을 확인하였다.

각 월별로 5% 이하의 하위 자료를 이용하여 추정해본 SNU 정점에서의 1993년 CFC-12, CFC-11의 농도는 각각 533, 293 pptv, 증가율은 7.7 ± 4.9 pptv/yr, 10.1 ± 5.5 pptv/yr로 이는 북반구 중위도에서 예상되는 평균 농도 523 pptv, 287 pptv 및 증가율 16 pptv/yr, 7 pptv/yr에 비교적 잘 일치하여 반구내의 빠른 대기 회석 작용도 잘 반영하고 있다.

현재 장비의 자동화 연구가 진행중이며 이를 통한 연속관측으로 시료들의 채취시간에 대한 바이어스를 없애고, 기상 자료들과의 상관관계 분석을 통한 자료 선별을 거치면 더욱 신뢰도가 높은 지역적

대표값을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

이 연구가 성공적으로 진행될 수 있도록 초기부터 많은 지원과 격려를 해주신 기상청의 봉종현 청장님께 감사를 드립니다. 또한 서울대학교 강인식 교수님의 격려도 큰 도움이 되었습니다. 표준 기체 제작에 도움을 주신 미국 스크립스 해양연구소의 Weiss 교수님, Miss Brunson 그리고 Mr. Van Woy 와 Mr. Miller에게 심심한 감사를 드립니다. 93년 1월, 2월 중의 연속 관측에서 태식, 점식이 준 큰 도움에 또한 감사의 뜻을 표합니다.

본 연구는 1989년부터 수행되었던 과학기술처 특정 연구사업인 "한반도 기후변화 감시 및 이상기상에 관한 연구"의 일부로 시작되었으며 1992년도 교육부 기초과학 육성연구비에 의하여 일부 지원을 받아 수행된 것입니다. 또한 김경렬에게 스크립스 해양연구소에서의 해외 파견 연구가 가능할 수 있도록 해주신 교육부와 서울대학교, 특히 해양학과의 이해 및 지원은 연구 수행에 빼놓을 수 없는 큰 도움이었습니다.

참 고 문 헌

- 김은희(1994), 관악산 대기 중의 CFC에 관한 연구. 석사학위논문, 서울대학교.
- Anderson, J. G., D. W. Toohey and W. H. Brune (1991), Free Radicals within the Antarctic Vortex: The Role of CFCs in Antarctic Ozone Loss. *Science*, 251, 39-46.
- Chameides, W. and D. D. Davis(1982), Chemistry in the troposphere. *C & E News*, 60(40), 38-52.
- Cunnold, D. M., R. G. Prinn, R. A. Rasmussen, P. G. Simmonds, F. N. Alyea, C. A. Cardelino, A. J. Crawford, P. J. Fraser, and R. D. Rosen(1986), Atmospheric Lifetime and Annual Release Estimates for $CFCl_3$ and CF_2Cl_2 from 5 years of ALE Data. *J. Geophys. Res.*, 91, 10797-10817.
- Cunnold, D. M., P. J. Fraser, R. F. Weiss, R. G. Prinn, P. G. Simmonds, B. R. Miller, F. N. Alyea and A. J. Crawford(1994), Global trends and annual releases of CCl_3F and CCl_2F_2 estimated from ALE/GAGE and other measurements from July 1978 to June 1991. *J. Geophys. Res.*, 99, 1107-1126.
- Farman, J. C., B. G. Gardiner, J. D. Shanklin (1985), Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction. *Nature*, 315, 207-210.
- Foulger, B. E. and P. G. Simmonds(1979), Drier for field use in the determination of trace atmospheric gases. *Anal. Chem.*, 51, 1089-1090.
- Hamill, P. and O. B. Toon(1991), Polar Stratospheric Clouds and The Ozone Hole. *Phys. Today*, Dec., 34-42.
- IPCC(1990), Climate Change. Cambridge University Press.
- IPCC(1992), Climate Change 1992. Cambridge University Press.
- Molina M. and F. S. Rowland(1974), Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature*, 249, 810-812.
- NOAA/CMDL(1990), Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory No. 18: Summary Report 1989. NOAA Air Resources Laboratory, Boulder, Colorado.
- NOAA/GMCC(1989), Geophysical Monitoring for Climate Change No. 17: Summary Report 1988. NOAA Air Resources Laboratory, Boulder, Colorado.
- Prinn, R. G., P. G. Simmonds, R. A. Rasmussen, R. D. Rosen, F. N. Alyea, C. A. Cardelino, A. J. Crawford, D. M. Cunnold, P. J. Fraser, and J. E. Lovelock(1983). The Atmospheric Lifetime Experiment: 1. Introduction, Instrumentation, and Overview. *J. Geophys. Res.*, 88, 8353-8367.
- Rasmussen R. A. and M. A. K. Khalil(1986), Atmospheric Trace Gases: Trends and Distributions Over the Last Decade. *Science*, 232, 1623-1624.
- Rodhe, H.(1990), A comparison of the contribution of various gases to the greenhouse effect. *Science*, 248, 1217-1219.
- Rowland, F. S.(1989), Chlorofluorocarbons and the depletion of stratospheric ozone. *American Scientist*, 77, 36-45.
- Tominaga T. and Y. Makide(1991), Halocarbons in the atmosphere-Trends and Vertical Profiles. *Nippon Kagaku Kaishi*(in Japanese), N5: 351-357.