한국대기환경학회지 제 27 권 제 1 호
J. KOSAE Vol. 27, No. 1 (2011) pp. 1～15
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment
DOI: 10.5572/KOSAE.2011.27.1.001

기후변화감시센터의 대기 중 2007년 육불화황 측정 결과 및 특성

Measurement and Characterization of Atmospheric SF_6 at Korea GAW Center in 2007

유희정[1),2)] · 김정식[4)] · 이정순[3),*] · 문동민[3)] · 이진복[3)] · 김종호[2)] · 김상훈[1)] · 이일용[1)]
[1)]기상청 기후변화감시센터, [2)]한서대학교 환경공학과
[3)]한국표준과학연구원 대기환경표준센터, [4)]기상청 기후정책과

(2009년 7월 28일 접수, 2010년 6월 9일 수정, 2010년 12월 1일 채택)

Hee-Jung Yoo[1),2)], Jeong-Sik Kim[4)], Jeongsoon Lee[3),*], Dong-Min Moon[3)], Jin-Bok Lee[3)], Jong-Ho Kim[2)], Sang-Hoon Kim[1)] and Il-Yong Lee[1)]
[1)]*Korea Global Atmosphere Watch Center, Korea Meteorological Administration*
[2)]*Department of Environmental Engineering, Hanseo University*
[3)]*Korea Research Institute of Standards and Science*
[4)]*Climate Policy Division, Korea Meteorological Administration*

(Received 28 July 2009, revised 9 June 2010, accepted 1 December 2010)

Abstract

Korea Global Atmosphere Watch Center (KGAWC), which is located in Anmyeondo and, belongs to the Korea Meteorological Administration (KMA), measures sulfur hexafluoride (SF_6) in every hour since 2007. In this study, SF_6 observed in 2007 are discussed.

A gas chromatograph-electron capture detector (GC-ECD) with pre-cooled device is applied during the observation, and produced data are qualified by means of periodic calibration with SF_6 standard gas made by Korea Research Institute of Standard and Science (KRISS).

SF_6 has been greatly paid attention since Kyoto protocol because of its high global warming potential (GWP) with 22,200 times of CO_2 in the period of 100 years. It is a man-made compound and has been usually used for gas insulation since 1970s and for etching process in the information technology-based industry since 1990.

Average mixing ratio of SF_6 in 2007 was 6.65 *p*mol/mol at Anmyeondo. According to the GAW report published in 2008, average mixing ratio of SF_6 in the atmosphere is continuously growing. At present, the average mixing ratio of SF_6 in the atmosphere is known to be approximately 6.25 *p*mol/mol at global observatory. SF_6 value in Anmyeondo shows 0.40 *p*mol/mol greater than that of the Mauna Loa observatory in 2007.

Key words : Sulfur hexafluoride, KGAWC, GWP, Greenhouse gas, Background

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)42-868-5766, E-mail : leejs@kriss.re.kr

1. 서 론

기후변화는 최근 지구촌의 가장 중요한 과학적 이슈 중의 하나로서 주목받고 있다. 세계 각국은 기후변화의 실상을 인식하고 그 영향 분석을 통해 향후 나타날 변화를 과학적으로 정리하기 위한 연구와 구체적인 대책 강구를 위한 국제적인 협력을 다각도로 시도하고 있다. 기후변화에 대한 중요한 원인의 하나가 대기 조성 물질 중 온실가스의 증가이다. 따라서 기후변화와 지구 온난화에 전 지구촌이 공동으로 대응하기 위하여 국제사회는 1997년 교토의정서를 채택하여 온실가스를 감축하기로 합의하였으며 당시 이산화탄소(CO_2; Carbon Dioxide), 메탄(CH_4; Methane), 아산화질소(N_2O; Nitrous Oxide), 수소불화탄소(HFCs; Hydrofluorocarbons), 과불화탄소류(PFCs; Perfluorocabons), 육불화황(SF_6; Sulfur Hexafluoride) 등 6가지 온실가스를 규제대상 물질로서 선정하였다(Kim *et al.*,

Table 1. Chemically reactive greenhouse gases and their precursors: abundances, trends, budgets, lifetimes, and GWPs (IPCC, 2001).

Chemical species	Formula	Abundance[a] ppt		Trend ppt/yr[a]	Annual emission	Life-time	100-yr GWP[b]
		1998	1750	1990s	late 90s	(yr)	
Methane	CH_4 (ppb)	1745	700	7.0	600 Tg	8.4/12[c]	23
Nitrous oxide	N_2O (ppb)	314	270	0.8	16.4 TgN	120/114[c]	296
Perfluoromethane	CF_4	80	40	1.0	~15 Gg	>50000	5700
Perfluoroethane	C_2F_6	3.0	0	0.08	~2 Gg	10000	11900
Sulphur hexafluoride	SF_6	4.2	0	0.24	~6 Gg	3200	22200
HFC-23	CHF_3	14	0	0.55	~7 Gg	260	12000
HFC-134a	CF_3CH_2F	7.5	0	2.0	~25 Gg	13.8	1300
HFC-152a	CH_3CHF_2	0.5	0	0.1	~4 Gg	1.40	120
Important greenhouse halocarbons under Montreal Protocol and its Amendments							
CFC-11	$CFCl_3$	268	0	−1.4		45	4600
CFC-12	CF_2Cl_2	533	0	4.4		100	10600
CFC-13	CF_3Cl	4	0	0.1		640	14000
CFC-113	$CF_2ClCFCl_2$	84	0	0.0		85	6000
CFC-114	CF_2ClCF_2Cl	15	0	<0.5		300	9800
CFC-115	CF_3CF_2Cl	7	0	0.4		1700	7200
Carbon tetrachloride	CCl_4	102	0	−1.0		35	1800
Methyl chloroform	CH_3CCl_3	69	0	−14		4.8	140
HCFC-22	CHF_2Cl	132	0	5		11.9	1700
HCFC-141b	CH_3CFCl_2	10	0	2		9.3	700
HCFC-142b	CH_3CF_2Cl	11	0	1		19	2400
Halon-1211	CF_2ClBr	3.8	0	0.2		11	1300
Halon-1301	CF_3Br	2.5	0	0.1		65	6900
Halon-2402	CF_2BrCF_2Br	0.45	0	~0		<20	
Other chemically active gases dirctly or indirectly affecting radiative forcing							
Tropospheric ozone	O_3 (DU)	34	25	?	see text	0.01~0.05	–
Tropospheric NO_x	NO+NO_2	5~999	?	?	~52 TgN	<0.01~0.03	–
Carbon monoxide	CO (ppb)[d]	80	?	6	~2800 Tg	0.08~0.25	[d]
Stratospheric water	H_2O (ppm)	3~6	3~5	?	see text	1~6	–

[a]All abundances are tropospheric molar mixing ratios in ppt (10^{-12}) and trends are in ppt/yr unless superseded by units on line (ppb=10^{-9}, ppm=10^{-6}). Where possible, the 1998 values are global, annual averages and the trends are calculated for 1996 to 1998.

[b]GWPs are from Chapter 6 of this report and refer to the 100-year horizon values.

[c]Species with chemical feedbacks that change the duration of the atmospheric response; global mean atmospheric lifetime (LT) is given first followed by perturbation lifetime (PT). Values are taken from the SAR (Schimel *et al.*, 1996; Prather *et al.*, 1995) updated with WMO98 (Kurylo and Rodriguez, 1999; Prinn and Zander, 1999) and new OH-scaling, see text. Uncertainties in lifetimes have not changed substantially since the SAR.

[d]CO trend is very sensitive to the time period chosen. The value listed for 1996 to 1998, +6 ppb/yr, is driven by a large increase during 1998. For the period 1991 to 1999, the CO trend was −0.6 ppb/yr. CO is an indirect greenhouse gas: for comparison with CH_4 see this chapter; for GWP, see Chapter 6.

2008). 그런데 온실가스의 변동은 시간에 대하여 미미한 양이 변화하기 때문에 측정된 자료의 품질관리가 상당히 중요하다. 세계기상기구(WMO; World Meteorological Organization)는 온실가스를 전 지구적으로 효과적인 품질관리를 하기 위하여 지구대기감시(GAW; Global Atmosphere Watch) 프로그램을 운영하고 있다. 하와이 마우나로아(Hawaii Mauna Loa) 관측소에서 1958년부터 대기 중 CO_2 농도 관측이 시작된 이래(Keeling *et al*., 1976) 세계 각 관측지점에서 온실가스 자료가 생산되고 있다. 수십 년간 수행되어온 온실가스의 관측과 연구결과를 토대로 2007년 발간된 기후변화에관한정부간패널(IPCC; Intergovernmental Panel on Climate Change) 보고서는 지구 온난화는 CO_2로 대표되는 온실가스의 증가로 인한 것이라고 결론지었다.

교토의정서에서 규정하고 있는 온실가스 중에서 특히 불화화합물로 이루어진 온실가스는 인위적인 활동에 의하여 발생하는 것으로 알려져 있다. 또한 이들은 지구 대기 중에 *p*mol/mol 수준으로 상당히 낮은 수준에 머물고 있지만 그럼에도 불구하고 장기간 대기 중에 존재하기 때문에 시간이 지남에 따라 지구 온난화에 점점 더 큰 영향력을 미치게 된다. 각 기체가 대기 중에 배출되었을 경우 평균 수명은 수백 년에서 수만 년이며 이들 중 SF_6의 평균수명이 3,200년으로 매우 긴 편이다. 지구 온난화에 미치는 영향정도는 온난화 지수로 나타낼 수 있다. 각 물질의 구조 및 물성에 따라 열을 축적할 수 있는 능력 및 수명의 차이가 있고, 이로 인해 온실효과를 일으키는 세기가 달라지기 때문이다.

대기 중의 SF_6는 대부분 인간의 산업 활동에 의해 방출된 가스이며(Harnish and Eisenhauer, 1998), 1970년대 이후 본격적으로 전기산업의 절연가스(insulated gas)로 널리 이용한 이래 대기 중 SF_6의 농도는 급격히 증가하고 있다(Lee and Kim, 2008). 최근 SF_6 가스는 반도체 생산, LCD모니터 제작, 금속산업, 방음창, 자동차 타이어 산업 및 자동차 생산 공정에서 주로 발생되며 그 외에도 가스차단기, 소화기, 폭발 방지물 등 많은 분야에서 사용되고 있다. SF_6는 물리적, 화학적 반응성이 거의 없고 용해도 또한 매우 낮은 안정한 물질이다. 따라서 한 번 대기 중으로 방출되면 오랫동안 대기 중에 머무르기 때문에 약 100년을 기준으로 보면 22,200의 온난화지수를 가지고 있다(IPCC, 2001).

이러한 국제적인 추세 속에서 한반도 배경대기 중에서의 주요 온실가스들에 대한 체계적인 모니터링의 필요성이 인식되어 기후변화감시센터(KGAWC; Korea GAW Center)에서는 1999년 1월부터 CO_2, CH_4, N_2O, 염화불화탄소(CFC; Chlorofluorocarbon)류 중 CFC-11, CFC-12를 측정해 왔으며 2007년 1월 1일부터는 CFC-113과 SF_6 측정 자료도 생산하고 있다. 특히 SF_6의 대기 중 농도는 전 지구적으로 6 *p*mol/mol을 약간 초과하는 수준으로 극미량이기 때문에 측정하기가 쉽지 않다. 이를 극복하기 위하여 기상청(KMA; Korea Meteorological Administration)은 한국표준과학연구원(KRISS; Korea Research Institute of Standards and Science)과 공동으로 분석 장치를 개발하였다(김정식 등, 2007a; 기상청 2006).

이 연구에서는 안면도 KGAWC에서 측정된 SF_6 자동 연속 분석 시스템을 본문의 서두에 소개하고, 이어서 2007년 한 해 동안의 측정 결과 및 시간별 농도 변화, 배경대기농도 산출 결과를 보고하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 관측지점

우리나라는 온실가스 측정을 위하여 KMA에서는 1996년도에 충청남도 태안군 안면도에 KGAWC(36° 32′N, 126° 19′E, 45.7 m)를 설치하고 1998년 8월부터 무안의 연속 측정 시설을 옮겨 1999년 1월부터 측정을 실시하여 현재까지 운영하고 있다(기상청 2008; 그림 1).

측정이 수행된 KGAWC는 안면도 서해안과 북서

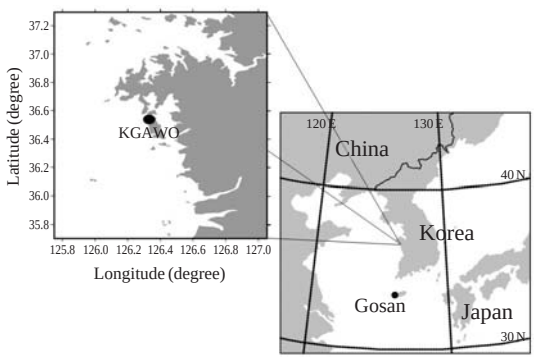


Fig. 1. Location of KGAWC in Anmyeondo.

쪽 지역의 태안군 해안 국립공원 지구에 위치해 있다. 측정지점을 중심으로 반경 40 km이내 지점에는 큰 산업 시설이 없는 농경지로 구성되어 있으며, 주풍(prevailing wind)이 서풍이기 때문에 우리나라의 배경대기농도 측정과 중국에서 오는 배출물질의 감시에 효과적인 곳으로 평가되고 있다. 현재 KGAWC는 WMO/GAW에 지역급 관측소(Regional Station)로 등록(번호 47132)되어 있으며 이곳에서 측정된 자료는 GAW 세계온실가스자료센터(WDCGG; World Data Centre for Greenhouse Gases, http://gaw.kishou.go.jp)에 송부되어 활용되고 있다.

2. 2 장치의 구성

2. 2. 1 SF_6 표준가스의 비교분석 방법 평가

가. 내용

배경대기 중 3～10 *p*mol/mol 농도 수준으로 존재하는 SF_6를 측정하는데 있어서 WMO에서 지구대기 측정망에 요구하는 측정 정확도는 상대확장불확도 ±1.0% (k=2) 수준이다. 따라서 이런 수준을 만족시키기 위해서는 일차적으로 정확한 농도값 및 적은 불확도를 가진 표준가스와 적절한 특성 값을 가진 기기 및 최고 수준의 비교분석 방법이 요구된다.

일반적으로 할로겐족 원소를 포함하는 화합물은 선택적 검출기인 가스크로마토그래프-전자포획형검출기(GC; Gas Chromatograph-ECD; Electron Capture Detector)를 사용하여 분석하는데 수 *p*mol/mol 수준의 SF_6는 검출한계 이하의 농도이므로 농축시스템을 이용해 기기 감도를 증가시켜야 분석이 가능하다. 따라서 본 실험에서는 GC-ECD를 사용하여 대기 중 *p*mol/mol 수준의 농도로 존재하는 SF_6 표준가스의 분석 재현성을 조사하기 위하여 농축시스템을 이용한 비교분석 방법을 확립하였다.

나. GC-ECD에 의한 10 *n*mol/mol SF_6 비교분석법

(1) 내용

대기 중에 극미량으로 존재하는 SF_6의 정확한 분석을 위한 분석조건 설정 및 시스템 구축을 위한 예비실험을 하였다. *p*mol/mol 수준의 표준가스를 direct 제조할 수 없으므로, 희석단계를 거쳐 10 *n*mol/mol 수준의 SF_6 표준가스를 두 병 제조한 뒤 GC-ECD로 유효성 평가를 하였고, 최종 목표 농도의 제조 scale을 알아보기 위해, Dilutor를 이용하여 분석 재현성과 직선성을 살펴보았다.

(2) 유효성 평가

중량법으로 제조한 10 *n*mol/mol 수준의 표준가스 두 병을 상대비교 한 결과와 그때의 Chromatogram은 표 2, 그림 2와 같다.

측정결과 한 병을 반복적으로 측정할 때 감도의 변화는 ±0.1% 이내였고, 서로 간에 감도 차이는 ±0.2% 이내에서 일치하였다. 또한 A-B-A 순서로 측정하면서 측정시간에 따른 drift에 따른 감도 변화는 ±0.1% 이내였다. 따라서 SF_6 10 *n*mol/mol 수준을 ECD로 측정할 때 ±0.5% 이내의 측정불확도(k=1)를 가짐을 알 수 있었다.

그리고 이때의 분석 조건은 분리관은 Packed Column인 Activated Alumina F1 Column을 사용하였고, Sample Loop는 2 cc Loop, Oven 온도는 70°C isothermal, Detector 온도는 250°C, Flow는 28 mL/min 이었다.

그리고 SF_6의 최종 제조 목표농도인 *p*mol/mol 수준을 ECD로 측정할 때의 감도와 분석재현성, 직선성 등을 미리 살펴보기 위해 MK0714 가스를 이용해 Dilutor로 농도를 점차 희석시키면서 측정하였는데, 이때의 검량선 결과는 그림 3에 나타내었다.

9.47 *n*mol/mol의 MK0714를 200～1000 *p*mol/mol로 단계별로 희석하여 측정하였다. 분석조건은 위의 10 *n*mol/mol 수준을 측정했을 때의 조건과 동일하게 하였고, sample loop의 크기만 5 cc로 다르게 하여 더 많은 시료가 유입하게 하였다. 측정결과 낮은 농도(200 *p*mol/mol)로 내려갈수록 background의 영향과 적은 감도로 인해 variation이 심해져 ±2% 정도의 분석불확도(k=1)를 유발하는 것을 확인하였다. 그리고 이때의 검출한계는 20 *p*mol/mol 수준이었다. 따라

Table 2. Efficiency evaluation of 10 *n*mol/mol SF_6 standard gas by GC-ECD.

No.	MK0714	MK0722	MK0714
1	10626.6	10852.8	10621.3
2	10622.9	10861.3	10638.8
3	10616.5	10852.1	10625.5
4	10607.0	10842.5	10620.9
5	10608.5	10841.3	10620.1
6	10608.1	10842.2	10618.4
Average	10618.0	10848.7	10624.2
Standard deviation	5.6	8.0	7.5
%RSD	0.05	0.07	0.07
Sensitivity	1121.2	1120.7	1121.9
Concentration	9.47	9.68	9.47

서 GC-ECD를 사용하여 대기 중 존재농도 수준인 6 *p*mol/mol의 SF_6를 측정하기 위해서는 부적합하여, 농축시스템을 장착해 감도를 높이고 목표농도인 6 *p*mol/mol을 포함하는 아래위의 근접한 농도의 표준가스가 필요함을 확인할 수 있었다.

2.2.2 시료채취

KGAWC에서는 온실가스 측정을 위해 40 m 관측탑을 설치하여 상단(해발 86 m, 그림 4)에서 공기를 흡입하여 측정을 수행하고 있다. 온실가스 시료 채취를 위하여 내경 9 mm 데카본(Dekabon)관과, 흡입펌프(Diaphragm Oilless Pump)를 이용하였다(Song *et al*., 2005). 흡입구에 50 μm의 먼지필터를 설치하여 큰 먼지의 유입을 제거한 후 약 8 lpm으로 유입된 공기의 수분을 제거하기 위하여 3단계 제습장치를 개발하여 제거하였다(특허출원번호; 10-2008-0055080). 1단계 pre-cooler를 이용하여 시료의 온도를 1°C까지

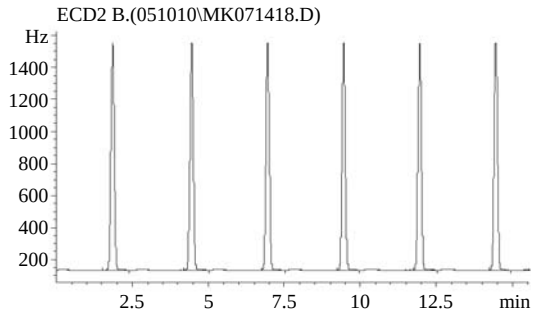


Fig. 2. Chromatogram of 10 *n*mol/mol SF_6 by GC-ECD.

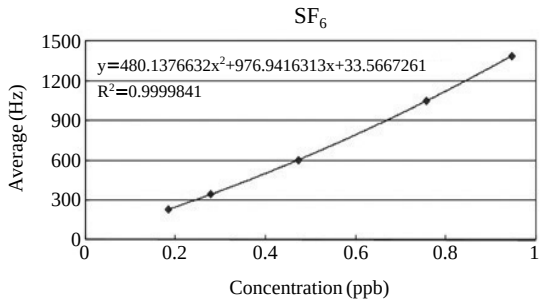


Fig. 3. Calibration curve of SF_6 concentration dilution using Dilutor by GC/ECD.

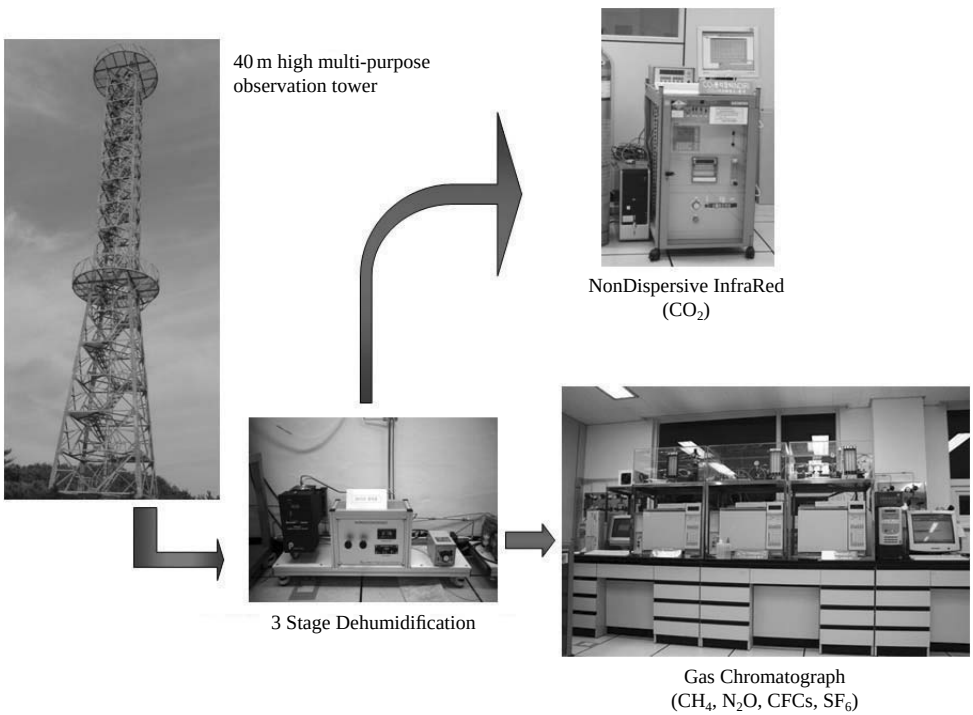


Fig. 4. Analysis Diagram of the monitoring greenhouse gases at KGAWC (The inlet height is 86 m MSL).

내려 수분을 제거한 후 2단계에서 nafion dryer를 이용하여 수분을 제거 3단계에서 Chemical trap (Magnesium perchloride; $Mg(ClO_4)_2$)을 사용하여 수분을 제거하도록 설계하여 최종적으로 분석기기에 유입되는 시료에는 수분의 양이 수 μmol/mol 수준의 건조공기가 될 수 있도록 하였다.

2.2.3 저온농축장치

SF_6의 농축 전처리 시스템의 원리는 SF_6의 끓는점 −63.7°C를 이용하여 공기 중의 SF_6를 저온 흡·탈착하는 것이다. 간단히 설명하자면, (1) absorption trap (Polapak-Q)의 온도를 −80°C의 저온상태로 유지하여 SF_6를 액체상태로 만들어 흡착시킨 후 (2) absorp-

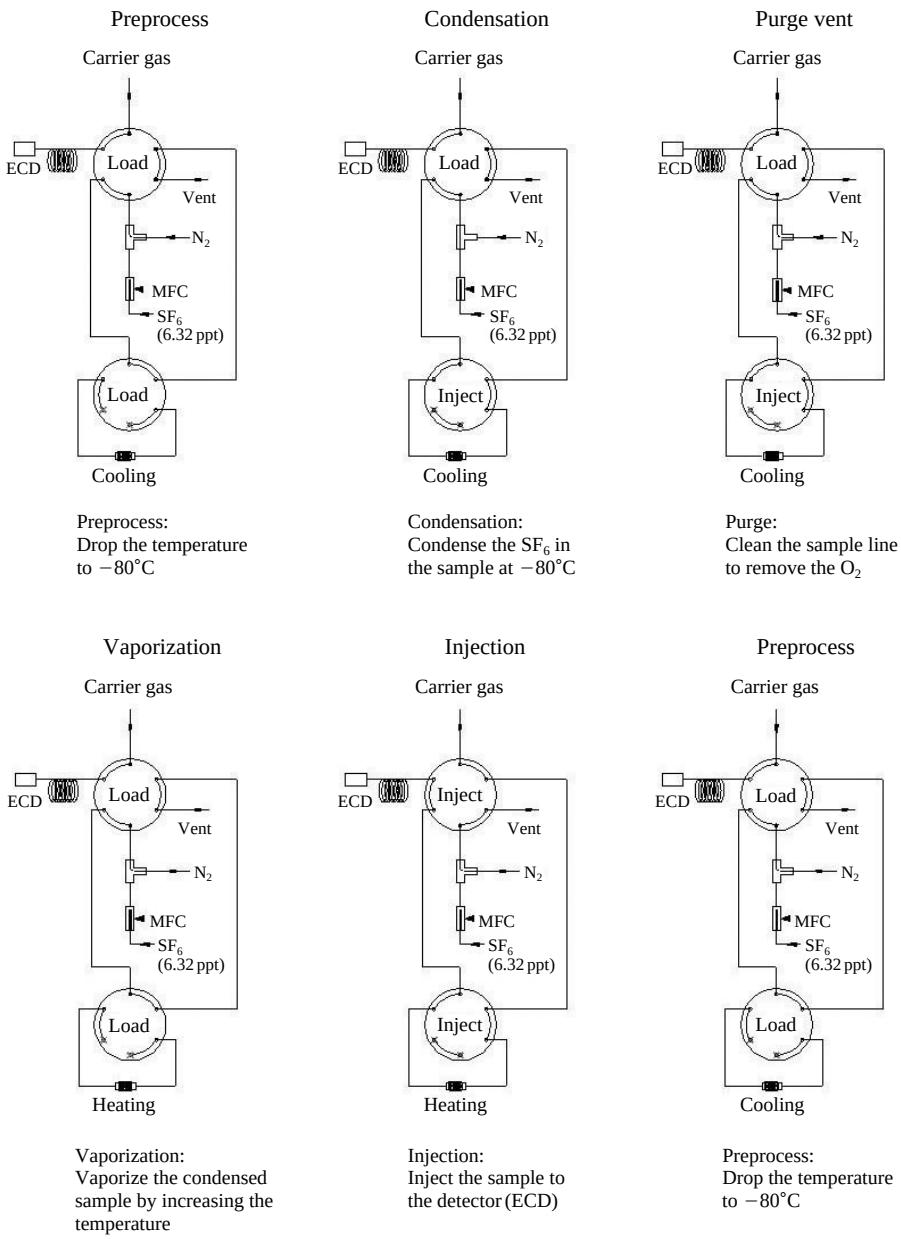


Fig. 5. Operating procedure of SF_6 monitoring system.

tion trap의 온도를 순간적으로 180°C의 고온으로 올려주어 액체상태의 SF_6를 기체화 시켜 (3) 분석장치인 GC-ECD에 많은 시료를 한꺼번에 흘려주는 방식이다. 이와 같은 과정이 진행되는 동안 대상 SF_6 이외의 다른 기체들이 응결될 수 있기 때문에 purge gas (He gas)를 이용하여 다른 가스들을 제거하였다.

농축장치에 시료가 유입되어 분석 장치인 GC-ECD까지 시료를 주입하기까지 일련의 과정을 그림 5에 나타냈다. 그림 5에서 보는 바와 같이 본 전처리장치는 대상가스의 효과적인 농축을 실현하기 위하여 다음의 총 6단계를 거치도록 설계하였다(특허출원번호; 10-2007-0078530).

(1) 초기준비상태: −80°C에서 시료농축 준비 단계
(2) 시료농축단계: −80°C에서 시료농축 지정된 시간과 유량만큼 SF_6 농축
(3) 퍼지단계: 시료라인에 채워진 공기를 없애는 단계 (공기 중 산소를 제거)
(4) 시료탈착단계: 농축된 시료를 탈착하는 단계
(5) 시료주입단계: 탈착된 시료를 GC-ECD로 주입하는 단계
(6) 준비단계: 시료 주입이 완료된 뒤 다시 시료농축을 준비하는 단계

2.2.4 측정 재현성 및 토의

96.8 *p*mol/mol의 SF_6 standard gas와 Air sample, CMDL air standard gas를 사용하여 각각 측정 재현성을 조사하여 표 3에 나타내었다.

세 가지 모두 100 mL/min의 유량으로 10분간 농축하여 3분 동안 de-sorption 시킨 뒤 측정하였다. 측정결과 한 병을 반복적으로 측정할 때 측정 재현성의 변화는 86.8 *p*mol/mol 수준의 농도에서 ±0.16%를 가졌고, 대기 중 SF_6의 농도 수준인 약 6 *p*mol/mol에서도 최대 ±0.5%이내의 재현성을 보임을 알 수 있었다. 그리고 이때의 검출한계는 0.015 *p*mol/mol 이었다. 따라서 대기농도 수준의 SF_6를 농축시스템을 사용하여 GC-ECD로 측정할 때 ±0.5% 이내의 측정불확도(k=1)를 가짐을 알 수 있었다.

농축장치를 이용하게 되면 SF_6 분석 시 약 0.02 *p*mol/mol의 검출한계를 나타내었다. 따라서 농축장치를 이용하지 않을 경우에 비하여 약 200배 정도 검출하한의 감도가 개선되었다.

또한 농축비율에 따른 GC-ECD의 감도 변화를 살펴보기 위해 Cylinder Number PC6081을 사용하여 다른 조건은 동일하게 하고 농축시간만 5분, 10분, 15분, 20분, 30분으로 달리하여 측정한 결과를 그림 6에 나타내었다.

측정결과 GC-ECD에서 *p*mol/mol 수준의 SF_6는 농축시간에 따라서 감도의 변화가 R^2=0.999887의 상관관계를 가지는 비교적 직선적인 관계를 나타내었다. 하지만 농축시간이 길어질수록 더 높은 감도의 peak를 얻을 수는 있으나 긴 시간에 따른 기기의 drift가 발생할 수 있으므로, 최단시간 내에서 적절한 감도를 가지는 농축시간을 선택해야 하는데, 각 시간대의 감도와 그 때의 검출한계를 비교해 봤을 때 10분 정도 농축하여 분석한 결과가 가장 좋았다.

마지막으로 시료의 유입, 저온농축, 분석기주입, 분석, 결과 값의 저장 등의 작업은 자동으로 수행되도록 제어하여 대기 중 SF_6의 자동측정을 구현할 수 있었다.

2.2.5 가스 크로마토그래프의 분리 및 검출

GC-ECD를 이용하여 SF_6를 분석함에 있어서 효과

Table 3. The result of measurement reproducibility.

	KRISS standard gas	Sample	CMDL standard gas
1	56836.7	32487.9	25996.1
2	56755.1	32660.4	25801.5
3	56928.1	32414.6	25819.9
4	56946.6	32375.7	–
Average	56866.6	32484.7	25872.5
Standard deviation	88.52	126.1	107.4
%RSD	0.16	0.39	0.42
Concentration	96.8 *p*mol/mol	–	4.94 *p*mol/mol
Cylinder number	YAO01092	PC6081	ALMX067912

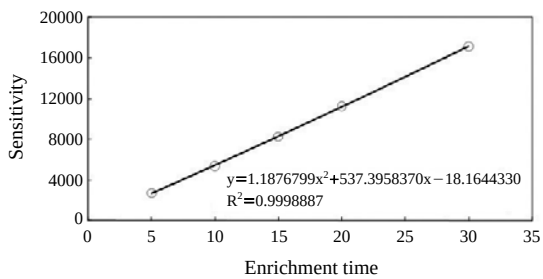


Fig. 6. The Sensitivity of SF_6 depended on the enrichment time by GC-ECD.

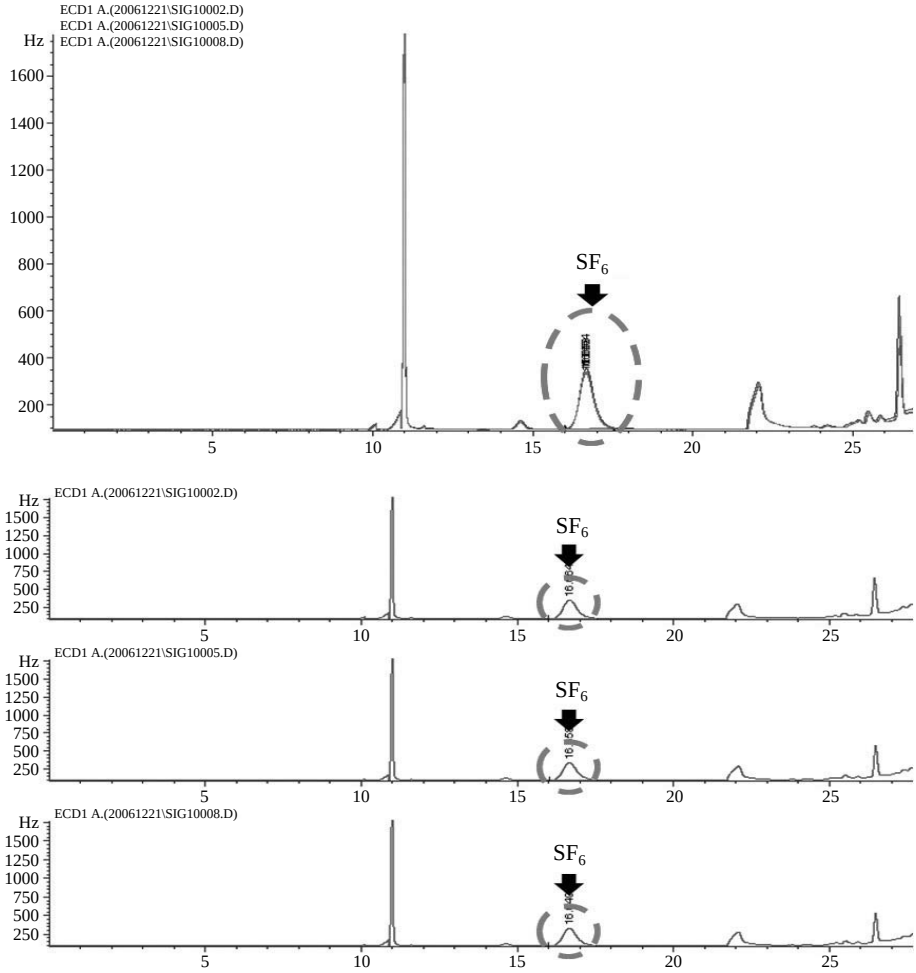


Fig. 7. Test of reproducibility.

Table 4. Analytical conditions of SF_6.

Item	Condition
Detector/Temp	ECD/375°C
Column	Activated alumina F1 4 m, 80/100, 1/8″ss
Oven temp	35°C → 180°C
Sample glow	100 mL/min
Valve temp	100°C
Carrier gas/Flow	CH_4 5%/Ar 95%/28 mL/min (aux4:39 psi)

적인 분리를 위하여 Column은 Activated Alumina F1 Column (4 m, 80/100, 1/8″ss)을 사용하였다. Oven의 온도는 초기 35°C에서 분석을 실시하여 SF_6의 peak가 나오고 난 후 점차적으로 oven의 온도를 180°C까지 상승시켜 나머지 성분들을 배출시켰다. 운반 가스는 초고순도 P-5gas (CH_4/Ar 5%/95%, N60)가스를 사용하였다. GC-ECD분리 조건은 표 4에 나타내었으며, 측정된 자료의 재현성을 검토하기 위해 1년간 측정된 자료 중 하루 동안 측정된 표준가스 데이터를 검토하였다 (그림 7).

2.2.6 측정값의 교정

SF_6의 측정은 2007년 1월부터 시작하였다. 측정 초기에는 자료를 3시간 간격으로 생산하였지만 2007년 3월 8일부터 1시간 간격으로 매 정시마다 생산하고 있다. 측정된 자료의 교정은 매일 4회 (05:00, 11:00, 17:00, 23:00) 실시하고 있으며, 교정에 사용되고 있는

표준가스로는 KRISS에서 제조한 6.32 *p*mol/mol 농도의 가스를 사용하고 있다.

3. 결과 및 토의

3.1 측정 결과

본 연구를 수행하기 위하여 사용된 자료는 2007년 1월 1일부터 12월 31일까지 KGAWC에서 1년간 측정된 자료이며, 기본적으로 장비의 오류로 인한 데이터를 제거한 후 5,518시간 자료(전체의 63%)를 사용하였다. 2007년 1년간 모아진 5,518시간의 자료 중 최댓값은 53.03 *p*mol/mol이었으며, 최솟값은 4.58 *p*mol/mol이었다. 동 기간 동안 모아진 측정 자료에 관한 통계적 요약 사항은 표 5에 나타내었다.

또한 2007년 동안의 측정된 자료의 농도별 빈도를 그림 8과 표 6에 나타내었다. 그림 8과 표 6을 살펴보면 측정된 자료의 최빈값은 6.156 *p*mol/mol이었지만 10 *p*mol/mol 이상의 고농도가 전체 자료의 10% 이상을 차지하는 것으로 나타났다.

SF_6가 10 *p*mol/mol 이상의 고농도발생 되는 사례의 특성을 알아보기 위하여 풍향에 따른 농도분포 그래프를 그려보았다. 비교에 사용된 풍향 데이터는 KGAWC의 40 m 관측탑 상단에 설치된 자동기상장치(AWS; Auto Weather System)의 시간평균 자료를 이용하였다(그림 9).

그림 9에서 보면 알 수 있듯이 전반적으로 풍향이 북동풍 혹은 동풍 계열의 풍계를 가질 때 SF_6의 고

Table 5. Statistics on the measurement.

Site	Factor	Data
Anmyeondo	Total number	5,518
	Hourly average	7.77 *p*mol/mol
	Standard deviation	4.09 *p*mol/mol
	Maximum	53.03 *p*mol/mol
	Minimum	4.58 *p*mol/mol

Table 6. Frequency of Atmospheric SF_6 concentration classified.

Condition	Number	Percent
6.700 under	3,028	54.89
6.7～9.999	1,889	34.25
10～14.999	355	6.44
15～19.999	138	2.50
20～24.999	48	0.87
25～29.999	30	0.54
30～34.999	9	0.16
35～39.999	7	0.13
40～44.999	4	0.07
45 over	8	0.15
Total	5,518	100
Mode		6.156 *p*mol/mol

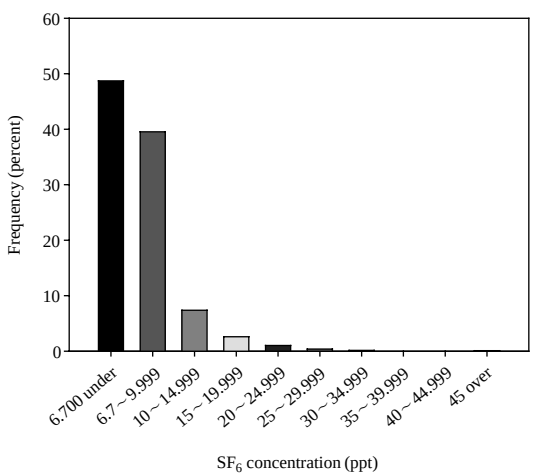


Fig. 8. Frequency of Atmospheric SF_6 concentration classified.

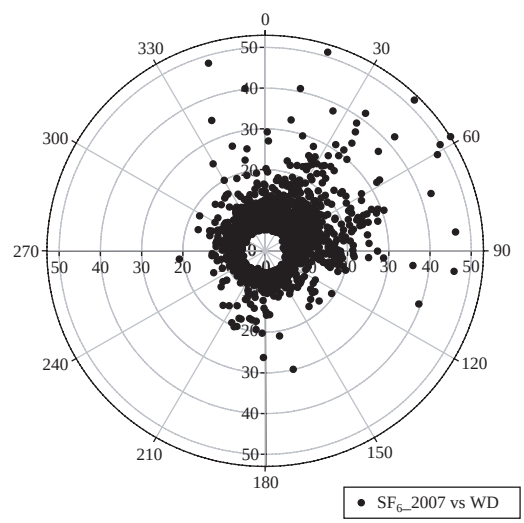


Fig. 9. Distribution of Atmospheric SF_6 concentration and Wind direction.

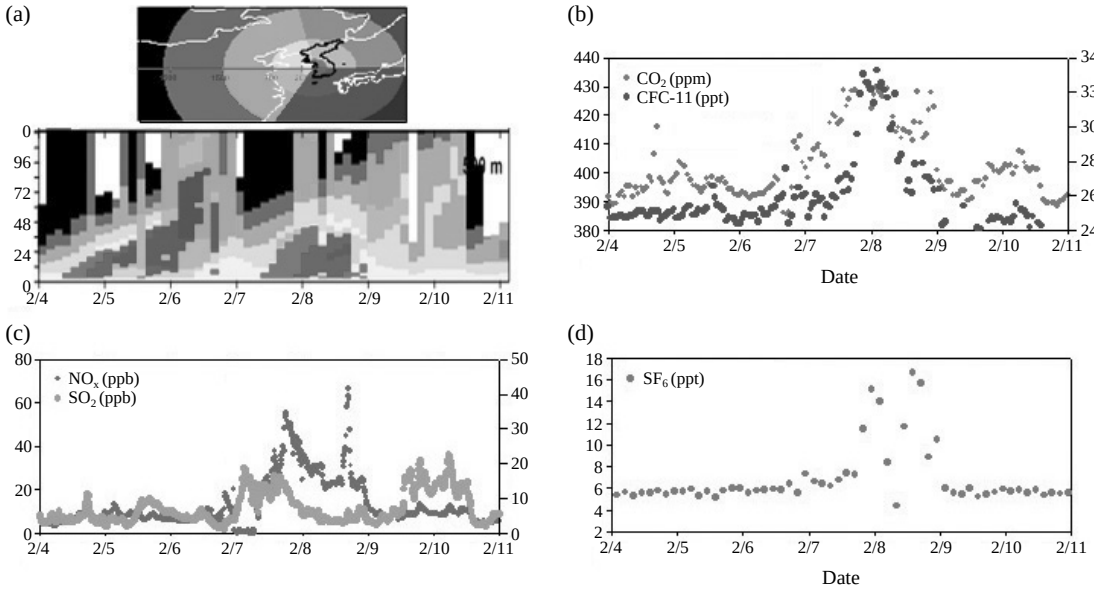


Fig. 10. The Backward Trajectory at 500 m msl (a) and Concentrations of CO_2, CFC-11 (b), NO_x, SO_x (c) and SF_6 (d) at KGAWC in 2007.

농도 발생빈도가 증가함을 볼 수 있다. 이는 KGAWC를 중심으로 북동쪽과 동쪽에 도시 및 산업단지들이 집중되어 있어 그 영향을 받는 것으로 사료된다.

3. 2 고농도 발생 특성사례 분석

SF_6가 고농도로 발생하는 사례를 자세히 고찰하기 위하여 대기의 유입경로를 분석하였다. 대기의 유입경로 분석은 미국 해양대기청(NOAA; National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 Hysplit Trajectory Model에서 생산된 GDAS자료를 이용하였다. 안면도 KGAWC 지점을 중심을 고도 500 m 지점에서 120시간 동안의 방위 및 고도 별 이동경로를 추적하였다(김영미 등, 2007). 그림 10은 고농도가 발생한 사례에 대하여 대기의 움직임과 함께 현재 KGAWC에서 측정하고 있는 SF_6 외 다른 가스들의 시간별 농도변화 움직임에 대한 그림을 함께 포함하고 있다. 제일 위의 그림은 고도별 방향별 대기의 유입상황, CO_2, CFC-11, NO_x, SO_2와 함께 SF_6의 시계열변화 그래프를 나타내고 있다. 2007년 2월 4일부터 10일 자료이며, 이 기간 중 2월 7～8일 사이에 수도권을 포함한 북동과 남동 기류가 유입되면서 5개의 요소들이 고농도 특성을 보임을 확인할 수 있다. 특히 자동차 등에서 많이 발생하는 NO_x는 도시의 대표적 오염원으로서 수도권을 통과한 공기가 유입되면서 고농도를 보였으며 같은 시기에 SF_6 또한 CO_2, CFC-11과 함께 높은 농도를 보이고 있다(김정식 등, 2007b).

이와 같이 SF_6도 온실가스 중 인위적인 요인에 의하여 많이 발생되는 CO_2, CFCs 등과 연동하며 농도값의 증가를 보이는 것으로 보아 동북부 지역에 위치한 도시와 산업단지들이 상당부분 기여하고 있음을 알 수 있었다.

3. 3 배경대기 자료를 얻기 위한 자료의 선별과정

3.3.1 배경대기 농도를 산출하기 위한 자료의 선별

배경대기 농도를 산출하기 위한 자료는 KGAWC에서 2007년 1월 1일부터 12월 31일까지 측정된 SF_6의 시간별 측정자료 5,518개를 사용하였고 그 결과를 그림 11에 나타내었다.

여기에서 시간별 측정자료란 장비의 점검(보정시간 포함), 고장 등을 제외하고 얻을 수 있는 모든 시간 자료이다. 일반적으로 배경대기 농도는 넓은 수평적 공간을 대표하고 경계층 내에서 잘 혼합된 평균적

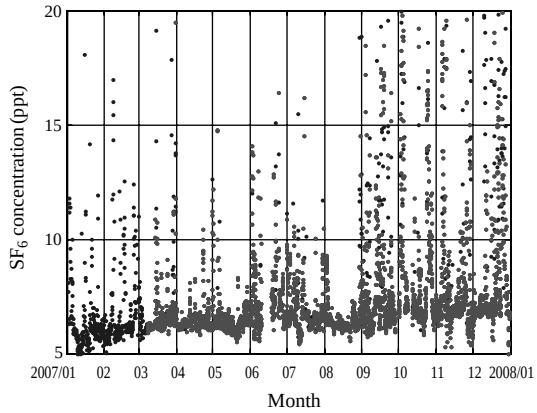


Fig. 11. Time series of hourly Atmospheric SF_6 concentration at KGAWC in 2007.

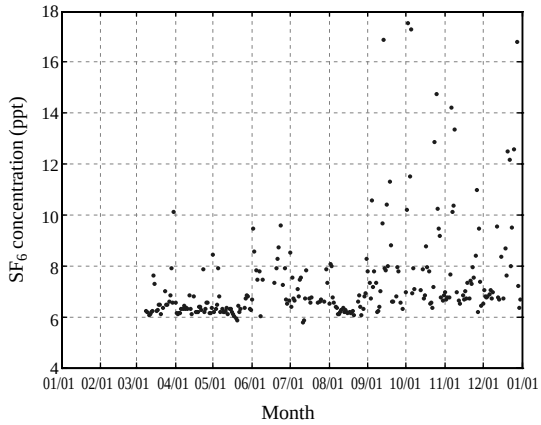


Fig. 12. Time series of daily mean Atmospheric SF_6 concentration at KGAWC in 2007.

인 농도라고 볼 수 있다. 국지적 영향을 받은 공기는 기상변화에 따라 접지경계층 내에서 인간의 활동이나 식물의 활동 등에 의하여 직접적인 영향을 받은 경우로 측정값의 시간적 변동이 크게 나타난다. 이 자료로부터 SF_6농도의 추세를 분석하기 위해서는 배경농도자료를 선택할 필요가 있으며 그 방법은 WDCGG에서 제시한 통계적인 방법을 따르고 있다. 배경대기 자료 선택 방법은 매시간 측정된 자료의 일평균 표준편차가 1.8 *p*mol/mol을 초과하는 경우 제거, 연속되는 매시간 평균 농도의 차이가 1.8 *p*mol/mol을 초과하는 경우 제거된다. 그림 11에서 붉은색으로 표시된 부분이 위의 조건을 만족하여 배경대기 자료로서 선택되어지는 부분이다(3월 8일 이전에 측정된 자료는 3시간 간격으로 자료를 생산하여 자료 처리방법에서 선택되어지지 않음). 그러나 유효한 자료로서 선별된 자료들임에도 불구하고 여전히 10 *p*mol/mol 이상의 고농도 자료가 상당히 많이 포함되어 있음을 볼 수 있다. 특히, KGAWC같이 지역급관측소의 경우 관측소의 지역적, 환경적 특성을 고려하여 조금 더 효과적인 방법으로 배경대기 측정 자료를 선별할 수 있는 기준의 설정과 이에 대한 유효성 검토 등의 과정을 통하여 배경대기 설정 및 자료처리 과정을 조정할 필요가 있는 것으로 판단된다(Cho *et al.*, 2007).

그림 12는 배경대기 자료로 선택된 시간 자료로부터 일평균 값을 구한 것이다. 또한 일평균 값에서 몇 주보다 긴 시간 스케일의 단주기 성분을 제거할 필요가 있다. 우선 Masarie and Tans (1995)가 제안한 curve-fitting method를 이용하여 자료를 선정하는데 기본 원리는 장기간의 추세를 2차방정식으로 표현할 수 있으며 또한 평균 계절 변동 주기는 2개의 조화급수로 표현이 가능하다.

$$f(t)=a_0+a_1+a_2t^2+\sum_{k=1}^{3}[b_{2k-1}\,\mathrm{Sin}(\omega_k t)+b_{2k}\cos(\omega_k t)] \quad (1)$$

t = the time in days
a_i = the inter-annual trend to be determined
b_k = the parameters of the annual cycle
$\omega_k = 2\pi k/T$ with $T=365.25$ days

그리고 계절 변동 성분에서 장기 변동 성분을 뺀 잔차를 산출하여 digital filtering을 수행하였다. 여기에서 계절 변동 성분으로 2~3개월 미만의 단파와 장기 변동 성분(7.3 cycles/yr (약 50일))으로부터의 단파를 제거하여 분석하였다(Thoning *et al.*, 1989).

$$S(t)=f(t)+\{r(t)\}_{50d} \quad (2)$$

마지막으로 추세선으로부터 3σ를 벗어나는 자료는 잘 혼합된 대기조건을 대표할 수 없다고 가정하여 제거하였으며 장주기 성분을 제거하기 위해서 low-pass 필터를 사용하여 0.55 cycle/yr (약 667일)의 성분을 제거하였다.

$$T(t)=a_0+a_1+a_2t^2+\{r(t)\}_{667d} \quad (3)$$

월별, 계절별 통계적 처리결과는 표 7, 8과 같다.

그림 13은 digital filtering 과정을 걸쳐 최종적으로 남은 대기 중 SF_6농도의 일평균 변동 값과 계절 변동 성분을 제외한 농도 변동(장기 변동 성분, 라인표시)을 나타낸다. 2007년의 농도 변화를 보면 증가하는 모습을 확실하게 나타내고 있으며, KGAWC에서의 배경대기 중 SF_6의 연평균 농도는 6.65 *p*mol/mol로 산출되었다.

Table 7. Monthly mean concentration of atmospheric SF_6 in 2007. (unit: *p*mol/mol)

Month	Before QA/QC	After QA/QC
Jan	6.77	–
Feb	7.01	–
Mar	6.99	6.37
Apr	6.39	6.34
May	6.46	6.34
Jun	7.68	6.80
Jul	7.04	6.66
Aug	6.66	6.39
Sep	9.13	6.78
Oct	9.09	7.06
Nov	8.42	6.86
Dec	10.31	6.91
Annual	7.77	6.65

QA/QC: Quality Assurance/Quality Control

Table 8. Seasonal mean concentration of atmospheric SF_6 in 2007. (unit : *p*mol/mol)

Season	Before QA/QC	After QA/QC
Winter	8.95	6.91
Spring	6.60	6.35
Summer	7.04	6.62
Autumn	8.86	6.90

3.3.2 선별된 자료의 타 GAW-관측소의 자료와 비교 분석

그림 14는 WDCGG에 측정 자료를 제공하고 있는 GAW 관측소 중 SF_6를 측정하고 있는 GAW 관측소의 위치를 나타낸 것으로 빨간 점은 현재 계속하여

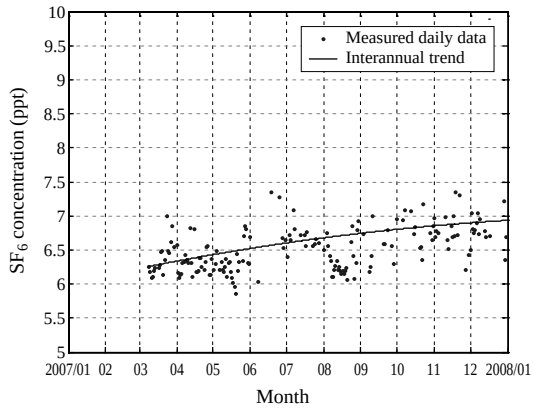
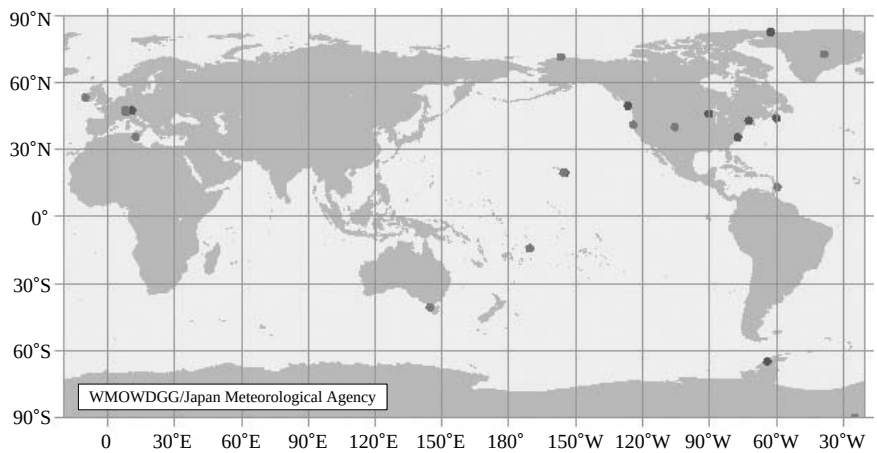


Fig. 13. Selected daily averages of Atmospheric SF_6 concentration at KGAWC.



The symbol "●" denotes that the data from the station has been updated in the last 365 days.

Fig. 14. Global atmosphere watch network of SF_6 observation (WDCGG).

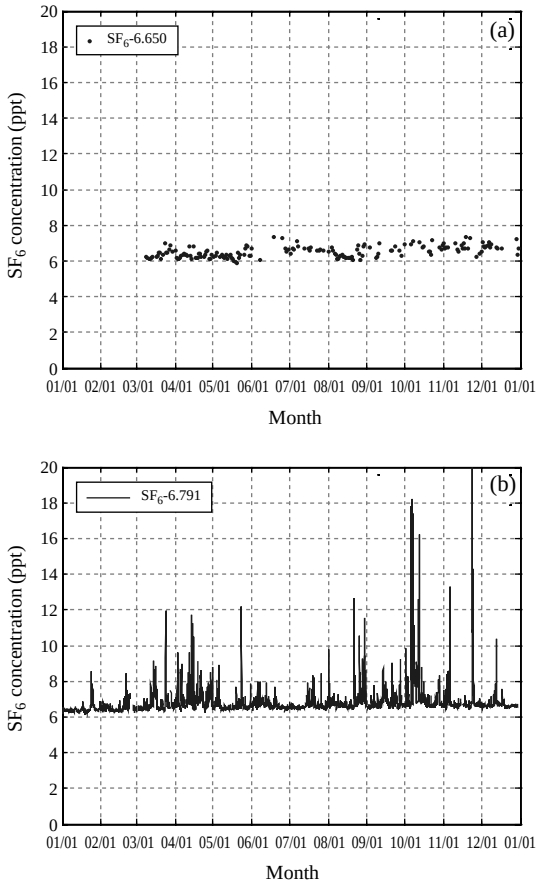


Fig. 15. Distribution of atmospheric SF_6 concentrations at anmyeondo in 2007 (a) and schauinland in Germany in 2007 (b) provided by WDCGG.

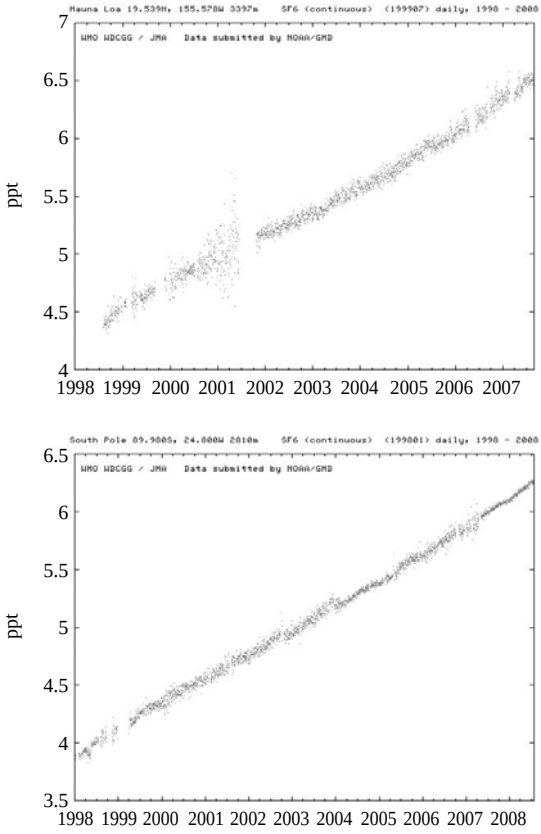


Fig. 16. Distribution of atmospheric SF_6 concentrations at Mauna Loa in Hawaii (a) and South Pole in Antarctica (b) (WDCGG).

SF_6측정을 수행하고 있는 관측소이다.

타 관측소에서 측정되는 SF_6의 농도 결과와 비교함으로써 우리나라 배경대기 SF_6 농도수준을 가늠하고자 하였다. 이를 위하여 KGAWC와 지리적인 조건이 비슷한 지역급 관측소인 독일의 Schauinsland (47° 92′N, 7° 92′E, 1,205 m) 관측소의 측정값과 전 지구급 관측소인 하와이 Mauna Loa (19° 54′N, 155° 58′W, 3,397 m)와, 남극에 위치한 South Pole (89° 98′S, 24° 80′W, 2,810 m)의 측정 결과를 비교하였다. 그림 15는 KGAWC에서 2007년 측정된 자료에서 배경농도로 산출한 결과 (a)와 독일의 Schauinsland 관측소의 2007년 측정자료 결과 (b)를 시계열로 나타낸 것이다. 이 기간 동안 KGAWC의 연평균 농도는 6.65 *p*mol/mol, Schauinsland 관측소는 6.79 *p*mol/mol로 나타나 두 관측소 모두 비슷한 농도 수준으로 나타났다. 하지만 Schauinsland 관측소의 관측 결과는 위와 같은 방식의 QA/QC 작업을 거치지 않은 자료이므로 같은 방식으로 자료를 처리한다면 농도는 더 낮아질 수 있을 것이다.

그림 16은 (a) Mauna Loa 관측소와 (b) South Pole의 측정결과를 plot한 것이다. 그림 16을 보면 알 수 있듯이 SF_6의 농도는 계속 증가하는 추세를 나타내고 있으며, 2007년 연평균 농도는 Mauna Loa 6.25 *p*mol/ mol, South Pole 5.98 *p*mol/mol로 전 지구적으로 6 *p*mol/mol를 약간 넘는 농도 수준을 나타내고 있다 (WMO, 2009). SF_6를 측정하고 있는 Schauins-

Table 9. Atmospheric SF_6 concentrations at mauna loa in Hawaii, South Pole in antarctica, schauinsland in Germany and KGAWC (WDCGG).

(Unit: *p*mol/mol)

Month	Regional station		Global station	
	KGAWC	Schauinsland	Mauna loa	South pole
Jan	–	6.43	6.10	5.86
Feb	–	6.50	6.13	5.87
Mar	6.37	6.74	6.10	5.90
Apr	6.34	7.10	–	5.93
May	6.34	6.65	6.17	5.94
Jun	6.80	6.67	6.19	5.97
Jul	6.66	6.63	6.21	6.00
Aug	6.39	6.94	6.27	6.02
Sep	6.78	6.81	6.34	6.04
Oct	7.06	7.42	6.40	6.07
Nov	6.86	6.91	6.38	6.08
Dec	6.91	6.69	6.42	6.10
Annual	6.65	6.79	6.25	5.98

land, Mauna Loa, South Pole 그리고 KGAWC에서 각각 측정한 SF_6 2007년도 농도를 표 9에 정리하였다.

4. 결 론

1997년 교토의정서(Kyoto Protocol) 채택과 함께 강력한 온실가스의 하나로 주목받기 시작한 SF_6의 체계적 모니터링의 필요성이 인식되었다. SF_6는 전 지구적 농도가 6 *p*mol/mol를 약간 초과하는 수준으로 나타나고 있는 극미량의 온실가스이기 때문에 관측하는데 어려움이 있어 KMA에서는 KRISS와 공동으로 −80℃ 이하의 저온에서 농축하는 방식의 저온농축분석법을 개발하였고, KGAWC에서 2007년 1월 1일부터 SF_6 농도의 정규측정을 수행하고 있다.

측정 결과 수도권을 포함한 북동 기류의 유입시 10 *p*mol/mol 이상되는 고농도 사례가 빈번하게 발생하여 SF_6의 공급원은 CO_2, CFCs 등과 마찬가지로 LCD 산업, 반도체 공장 등 산업단지 지역에 배출원이 집중되어 있는 것으로 나타났다. 배경대기 중 SF_6의 농도를 알기 위하여 수도권을 포함한 북동 기류의 영향인 단기변동 성분 및 장기변동 성분을 제거한 후 연평균 농도를 산출하였다. KGAWC에서의 배경대기 중 SF_6 연평균 농도는 6.65 *p*mol/mol로 산출되었다.

우리나라에서의 SF_6의 장기 변동 특성과 더욱 정확한 배경대기농도 값을 산출해 내기 위해서는 장기간 체계적이고 지속적인 모니터링이 필요한 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 기상청 기후변화감시센터 기본연구사업의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

기상청 (2006) 온실가스 (PFCs) 국가표준가스 개발 상시측정 시스템 구축.

기상청 (2008) 2007 지구대기감시 보고서.

김영미, 김상백, 조천호, 이영곤, 김진석, 김은실 (2007) 2006년도 안면도에서 관측한 반응가스/PM_{10}과 HYSPLIT을 이용한 역궤적 추적결과의 비교, 한국기상학회, 2007년 한국기상학회 봄 학술대회 논문집, 436-437.

김정식, 유희정, 김상백, 문동민, 이진복, 김명수 (2007a) 육불화황 연속관측시스템 구축 및 농도 변화 특성, 한국대기환경학회, 2007 추계학술대회 논문집, 281-282.

김정식, 유희정, 조천호, 김상백 (2007b) 안면도 대기 중 온실가스 고농도 사례 특성, 한국기상학회, 2007년 한국기상학회 봄 학술대회 논문집, 438-439.

Cho, C.H., J.S. Kim, and H.J. Yoo (2007) Atmospheric carbon dioxide variations at Korea GAW center from 1999 to 2006, Journal of the Korean Meteorological Society, 43(4), 359-365.

Harnish, J. and A. Eisenhauer (1998) Natural CF_4 and SF_6 on earth. Geophys. Res. Lett., 25(13), 2401-2404.

IPCC (2001) The Scientific Basis, Cambridge, England, Cambridge University Press. Chapter 4, pp. 244.

Keeling, C.D., R.B. Bacastow, A.W. Bainbridge, C.A. Ekdahl, P.R. Guenther, L.S. Waterman, and J.F.S. Chin (1976) Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa observatory, Hawaii. Tellus, 28, 538-551.

Kim, J.-S., J.-B. Lee, and J.-S. Lee (2008) The status and strategy of climate change watch, Korean Journal of Nature Conservation, 2(1), 24-31.

Kurylo, M.J. and J.M. Rodriguez (1999) Chapter 2, Short-lived Ozone-Related Compounds. In: Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998. Global Ozone

Research and Monitoring Project-Report No. 44, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, pp. 2.1-2.56.

Lee, J.-H. and K.-R. Kim (2008) Atmospheric Sulfur Hexafluoride (SF_6) near the Kwanak Mountain, Seoul, Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences, Atmosphere, 18(3), 255-235.

Masarie, K.A. and P.P. Tans (1995) Extension and integration of atmospheric carbon dioxide data into globally consistent measurement record. J. Geophys. Res., 100, 11593-11610.

Prather, M., R. Derwent, D. Ehhalt, P. Fraser, E. Sanhueza, and X. Zhou (1995) Other tracer gases and atmospheric chemistry. In: Climate Change 1994, (Houghton, J.T., L.G. Meria Filho, J. Bruce, Hoesung lee, B.A. Callander, E. Haites, N. Harris and K. Maskell (eds.)), Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 73-126.

Prinn, R.G. and R. Zander (1999) Chapter 1, Long-lived Ozone Related Compounds. In: Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998. Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 44, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, pp. 1.1-1.54.

Schimel, D., D. Alves, I. Enting, M. Heimann, F. Joos, D. Raynaud, T. Wigley, M. Prather, R. Derwent, D. Ehhalt, P. Fraser, E. Sanhueza, X. Zhou, P. Jonas, R. Charlson, H. Rodhe, S. Sadasivan, K.P. Shine, Y. Fouquart, V. Ramaswamy, S. Solomon, J. Srivinasan, D. Albritton, R. Derwent, I. Isaksen, M. Lal, and D. Wuebbles (1996) Chapter 2, Radiative Forcing of Climate Changr. In: Climate Change 1995: The Science of Climate Change. Contribution of Working Group I to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Houghton, J.T., L.G. Meira Filho, B.A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg, and K. Maskell (eds.)). Cambridge University Press, pp. 65-131.

Song, B.-H., K.-J. Park, H.-J. Yoo, and B.-C. Choi (2005) A comparative study on two consecutive years' CO_2 and CH_4 measurement from the different height of air sample inlet at KGAWO, Journal of the Korea Meteorological Society, 41(5), 851-859.

Thoning, K.W., P.P. Tans, and W.D. Komhyr (1989) Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa observatory. 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974-1985. J. Geophys. Res., 94, 8549-8565.

WMO (2009) DATA SUMMARY WDCGG No.33, http://gaw.kishou.go.jp