

PS35(GE12) 이론적 수치계산 모델(TUV)과 Eppley radiometer를 이용한 J_{NO_2} 의 산정에 관한 비교연구

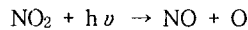
A study on comparison of two methods for determination of J_{NO_2} between theoretical and semi-empirical radiometric method.

김세웅, *이강웅, 김경렬

서울대학교 해양학과, *한국의대 환경학과

1. 서론

잘 알려져 있듯 광화학 오존 생성의 첫 단계는 NO_2 가 자외선을 받아 NO 와 O 로 해리되는 과정이다.



일반적으로 이러한 광해리 반응을 정량화하기 위하여 아래의 식과 같이 광해리 상수, J_{NO_2} 를 정의한다.

$$J_{NO_2} = \int_{202nm}^{422nm} \sigma_{NO_2}(\lambda) \phi_{NO_2}(\lambda) I(\lambda) d\lambda$$

여기서 $\sigma(\lambda)$ 는 absorption cross section을 $\phi(\lambda)$ 는 quantum yield를 $I(\lambda)$ 는 irradiance density이다. 전통적으로 광해리 상수를 구하는 방법은 2가지인데 - 그 중 하나는 chemical actinometer를 이용하여 실측을 하는 방법이고, 다른 하나는 실측된 여러 가지 대기화학, 대기물리적 변수를 이용 $I(\lambda)$ 를 계산 이를 기존의 연구에 의해 알려진 $\sigma_{NO_2}(\lambda)$, $\phi_{NO_2}(\lambda)$ 를 이용하여 반응 유효 파장대에 걸쳐 적분을 하는 방법이다. 그러나 Chemical Actinometer에 의한 방법은 장비가 고가이고 설치 및 관리가 까다로워 측정에 어려움이 있고, 모델에 의한 방법은 $\sigma_{NO_2}(\lambda)$, $\phi_{NO_2}(\lambda)$ 의 오차의 곱만 30%가 넘고 (Madronich, 1987) $I(\lambda)$ 계산에 필요한 여러 가지 변수를 모두 관측하기가 매우 어렵다는 단점이 있다.

각각의 방법의 단점의 극복을 위해 Madronich(1987)은 chemical actinometer의 결과와의 비교 연구를 통해 Eppley Lab. Inc의 TUV UV radiometer를 이용하여 관측한 295 - 385 nm 사이의 UV 강도와 solar zenith angle만을 변수로 하여 J_{NO_2} 값을 구해내는 실험식을 개발하였다.

본 연구에서는 실험식에서 구해진 J_{NO_2} (이하 $J_{NO_2 EPP}$)와 Madronich에 의해 개발된 모델(TUV)에 의해 구해진 J_{NO_2} (이하 $J_{NO_2 TUV}$)의 비교를 통하여 우리나라의 대기 상태에서 다른 나라에서 개발한 모델의 적용 가능성을 타진해 보고자 하였다. 또한 오염지역인 서울(서울대학교)과 청정지역인 동해(서울대학교 동해해양연구센터)에서 연구를 진행하여 지역에 따라 나타날 수 있는 차이 - 에어로졸, 오염물질의 수직 분포의 차이 - 에 대해 알아보았다.

2. 본론

우선 모델 TUV의 연산과정을 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다. 기본적인 변수로 날짜, haze(aerosol optical depth), UV albedo, O_3 column(D.U.), 위 경도를 넣어주고 대기 상태의 변수로서 O_2 , NO_2 , O_3 , 수증기 등의 수직 분포 그리고 에어로졸의 수직분포를 이용하여 $I(\lambda)$ 를 계산하고 JPL(1994), NCAR 등의 $\sigma_{NO_2}(\lambda)$, $\phi_{NO_2}(\lambda)$ 자료를 이용하여 광해리 상수를 계산하는 알고리즘이다.

위에서 언급하였듯 Madronich(1987)은 chemical actinometer를 이용 J_{NO_2} 를 측정하고 UV의 광량을 Eppley Lab Inc.의 TUV로 측정 UV광량과 J_{NO_2} 와의 관계의 실험식을 유도하였다. actinometer를 이용한 J_{NO_2} 의 측정과 UV 광량의 측정은 이 연구 이전에도 많은 연구자들에 의하여 행해졌는데 Madronich(1987)은 이러한 자료를 자신의 계산식의 검증 자료로 이용하였다.

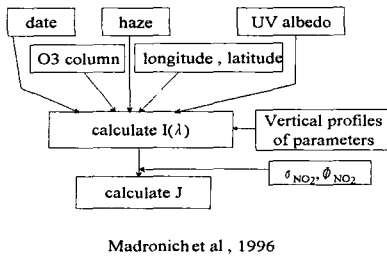


Fig. 1. The algorithm of TUV which calculate J_{NO_2} developed by Madronich et al. (1996)

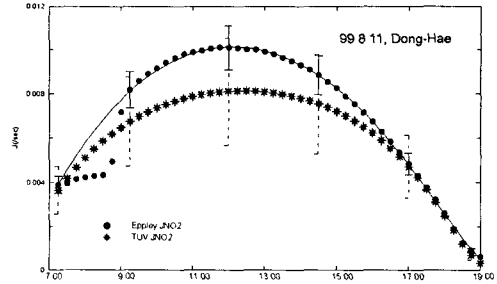


Fig. 2. The typical daily variation of J_{NO_2} EPP and J_{NO_2} TUV. It is a result from Dong-Hae station, August 11th 1999.

이러한 비교를 바탕으로 아래의 실험식을 유도하였다.

$$J = \frac{k \times E}{(0.56 + 0.03z) \cos \chi_0 + 0.21}$$

where, χ_0 is solar zenith angle, z is altitude, k is constant, E is measured UV intensity (Wcm^{-2})

여기서 상수 K 는 운량에 따라 달라지는 상수인데 구름이 없는 화창한 날의 경우는 $1.35 \pm 0.05 \text{ cm}^2 J^{-1}$ 를 구름이 하늘을 완전히 가린 경우는 $1.14 \pm 0.08 \text{ cm}^2 J^{-1}$ 의 값을 이용한다. Madronich(1987)에 의하면 일반적인 albedo를 가지면 지역적인 특성에는 크게 영향을 받지 않고 위의 식을 이용할 수 있다고 하였고, 그 오차는 맑은 곳에서는 일반적으로 $\pm 5\%$, 기기의 상태가 좋지 않거나 albedo가 매우 크거나 작은 값을 갖는 지역에서도 $\pm 10\%$ 의 불확도는 쉽게 얻을 수 있다고 하였다. 또 구름이 하늘을 완전히 가린 경우에 있어서는 오차를 $\pm 20\%$ 는 얻을 수 있다고 하였다. 실제로 이 실험식은 MLOPEX 1,2 에 걸친 현장 조사를 통하여 실험식이 인정하는 오차 범위내에서 실측값과 일치함을 확인한 바 있다(Shetter et al., 1992, Lantz et al., 1996).

서울에서는 겨울 봄 여름철 에서의 자료가 동해에서는 여름철의 자료가 관측되었지만 여기서는 동해에서 얻어진 전형적인 두 방법에 의한 J_{NO_2} 의 일변화를 Fig. 2.에 나타내었다. J_{NO_2} TUV의 불확도인 5%안에 모델의 결과가 들어오지는 못하지만 J_{NO_2} TUV의 불확도인 30%내에는 J_{NO_2} TUV의 관측치가 전 시간대에 걸쳐 들어와 있음을 확인할 수 있다. 그러나 두 방법의 시간에 따른 변화 곡선은 다르게 나타나는데 - 정오 부근에서는 J_{NO_2} EPP의 값의 증가율이 J_{NO_2} TUV의 증가율에 비해 매우 커지고 이후 감소를 또한 커 약 16시 부근에서는 J_{NO_2} EPP가 오히려 작은 값을 보인다.

이러한 차이는 Lantz et al.(1996)에 의하여 지적 된 바와 같이 에어로졸의 J_{NO_2} 에 대한 영향을 정확히 모델에 반영시키지 못한 이유로 사료되며 이에 대한 정량적인 논의 및 계절적 변동 양상 및 지역에 따른 차이에 대한 논의는 발표시간에 더욱 토의할 예정이다.

참고문헌

Lantz et al., 1996, Theoretical and actinometric and radiometric determinations of the photolysis rate coefficient of NO_2 during Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2, Jour. of Geophys. Res., Vol 101, 14,613 - 14,629.

Madronich, S., 1987, Intercomparison of NO_2 Photodissociation and UV Radiometer Measurement, Atmospheric Environment, Vol 21, 569 - 578.

Shetter et al. 1992, Actinometer and Eppley Radiometer Measurements of the NO_2 photolysis rate Coefficient during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment, Jour. of Geophys. Res., Vol 97, 10,349 - 10,359.