

2차원 광화학수송모델을 이용한 포항지역의 1995-1996년 기간동안 오존의 연직 프로파일 및 전량 추정

Estimation of Vertical Profiles and Total Amount of Ozone Using Two-Dimensional Photochemical Transfer Model During the Period of 1995-1996 at Pohang

문 윤 섭*

한국교원대 환경교육과

(2005년 9월 19일 접수, 2006년 6월 2일 채택)

Yun-Seob Moon*

Department of Environmental Education, Korea National University of Education

(Received 19 September 2005, accepted 2 June 2006)

Abstract

A two-dimensional photochemical transport model (2D PTM) is simulated to describe the transport and chemical reaction of ozone related to aerosols in the troposphere and stratosphere. The vertical profiles and total amounts of ozone, which are advected by both residual Eulerian circulation and the adiabatic circulation under certain circumstance, have been compared with the observation data such as ozonesondes, Brewer spectrometer, the Upper Atmosphere Research Satellite (UARS), and the Total Ozone Mapping Spectrophotometer (TOMS).

As a result, we find that the observed distribution of ozone is adequately reproduced in the model at middle and high latitude in the Northern Hemisphere as well as at Phang (36° 02'N, 129° 23'E) in South Korea. In particular, the 2D PTM is well simulated in the ozone decrease due to the Pinatubo volcanic eruption in 1991. However, ozone mixing ratio are more underestimated than those of UARS and ozonesondes, because are very sensitive to the latitude of transport across the tropopause associated with both Rummukainen errors and off-line model. Relative mean bias errors and relative root mean square errors of ozone calculations using the 2D PTM are shown within $\pm 10\%$, respectively.

Key words : Two-dimensional photochemical transport model, Vertical profiles and total amounts of ozone, Residual Eulerian circulation, Pinatubo volcanic eruption, Transport across the tropopause

1. 서 론

대기 중 오존은 지상 22 km 근처에서 최대 분자

농도를, 35 km 근처에서는 최대 혼합비를 가지며, 파장이 300 nm 이하인 태양 복사의 흡수로 성층권계면과 대류권계면 사이 지구평균기온의 상승과 관련된 열원을 제공할 뿐 아니라, 유해한 자외선 복사를 흡수함으로써 인간과 동·식물의 보호막 역할을 하고

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)43-230-3769, E-mail: ysmoon@knue.ac.kr

있다. 더구나 오존층의 형성, 유지 및 안정도에 관한 연구는 중층 대기환경의 측면에서도 매우 중요한 분야이다.

이러한 오존의 수송은 오존층에서 태양 자외선 복사의 흡수와 관련된 가열에 영향을 받게되며, 상대적으로 고도, 위도 및 계절에 의존하게 된다. 동시에 오존의 복잡한 광화학반응에 참여하는 모든 종 역시 역학적 수송에 의해 영향을 받고 있다. 따라서 오존의 분포와 시간적 변화를 이해하기 위해서는 광화학, 복사 그리고 역학적 수송의 상호작용이 필수적으로 고려되어야 한다.

최근 수년 동안 인간 활동과 관련된 오존층의 감소로 인해 전 지구의 오존 분포를 3차원으로 표출하기 시작하였는데, 오존의 광화학 생성 및 소멸의 계산이 HO_x , NO_x , 및 Cl_x 군 등의 화학순환과 관련하여 복잡하고 많은 계산시간을 요하기 때문에 모델 향상을 위한 기초단계로서 1차원 내지 2차원 모형을 이용하여 모델의 민감도 및 미래 오존변화를 진단하게 되었다. 1차원 모형은 동서 내지 연간 평균된 연직 프로파일에 관한 정보를 제공할 수 있는데, 모든 수송을 연직 확산의 관점에서 모수화함으로써 계산할 수 있다. 하지만 1차원 모형에서 광화학적 과정을 완전히 표현하기 위해서는 장시간의 수치모의가 요구된다. 반면 2차원 모형은 위도와 계절을 포함하는 남북 및 연직수송 뿐만 아니라 광화학 반응에 있어 남북변화를 수치 모의할 수 있다. 이 때, 수치모의의 결과는 동서로 평균된 에디 수송의 정확성에 의존하며 3차원 수치모의의 초기 값으로 이용하게 된다.

오존층의 초기 2차원모형은 전통적인 오일러 평균 방정식에 기반을 두고 있다. 모든 경우에 있어 이러한 모형들은 관측자료와 경험적으로 모수화된 오일러 평균 남북순환과 함께 미량기체 연속방정식을 포함하고 있다 (Vupputuri, 1979; Brasseur and Bertin, 1978). 하지만 실제적으로 에디(eddy)를 포함하는 순환과 이러한 오일러 평균(mean) 남북순환사이에는 통계(평균)치리에 따른 큰 정도의 상쇄(cancellation)가 존재하기 때문에 대부분의 모형 수행자들은 이들 상쇄를 최소화 할 수 있는 Brewer-Dobson 순환모형을 선호하게 되었다. 즉, 수증기 및 오존 등의 관측된 분포에 근거하자면, 미량기체 수송은 열대 대류권계면을 통한 상승운동과 고위도 하부 성층권에서의 침

강운동(열적으로 직접세포)을 통한 비단열순환에 의해 야기된다는 것이다.

이들 2차원 모형의 이론적 연구는 세 가지 접근법으로 분류되는데, 동서평균이 공기 입자 궤적을 따라 수행되는 라그랑지모형 (Andrew and McIntyre, 1978; Dunkerton, 1978), 등온위면을 따라 동서로 평균한 등온위면모형 (Tung, 1982), 그리고 에디에 의해 2차원으로 발생하는 이류 효과를 완전히 제거하지는 못하지만 등고도면 혹은 등압면을 따라 평균하는 잔류 오일러순환모형 (Garcia and Solomon, 1983; Holton, 1981)이 있다.

여기서, 잔류순환모형은 열역학적 에너지방정식과 질량연속방정식에 근거를 둔 비단열순환에 의해 근사된 것으로, 바람장을 얻기 위해 위도, 고도 및 계절의 함수로서 관측된 기온을 사용하며, 비단열가열율의 이론적 계산을 이용하게 된다. 따라서 이 모형에서는 긴 수명의 미량기체 수송이 계절적으로 변화하는 기온 및 오존분포에 적합하도록 비교적 작은 에디 확산과 합하여진 동서 평균 비단열가열 및 순환과정을 해결하는 것이 필요하다. 오존 분포를 모의하기 위한 최근의 비단열순환모형에서는 지표에서 방출된 N_2O 및 CH_4 등 장기간 체류하는 미량기체의 분포와 확산계수 등을 성공적으로 묘사하고 있다 (Solomon *et al.*, 1985; Garcia and Solomon, 1983).

본 연구에서 사용된 2차원 잔류순환모형인 2D PTM (two dimensional photochemical transport model)은 3차원 지구광화학수송모형의 입력자료 생성뿐만 아니라, 북반구에 있어서 오존을 포함한 미래 온실기체의 변동을 추정하기 위한 기초 모델이다 (Stordal *et al.*, 1985). 따라서 본 연구에서는 현재 노르웨이 오슬로대학의 3차원 지구광화학수송모델 (oslo-3D Global PTM)의 초기자료 생성에 활용되고 있는 2차원 잔류순환모형 (oslo-2D PTM)을 이용하여, 1979년 이후의 몇 가지 원천 미량기체의 새로운 경계 시나리오 조건과 1991년 Pinatubo 화산 폭발에 의한 에어러솔 효과를 직접 적용함과 동시에 1995년의 연직 오존 및 오존전량의 실측치 검증을 시도함으로써, 추후 3차원 화학수송모델의 입력자료 향상과 미래 오존 및 온실기체의 변동량을 추정하는데 활용코자 한다.

2. 2차원 광화학 수송 모형

2.1 미량기체의 2차원 잔류 순환 모형

성층권에서 일어나는 오존과 관련된 광화학반응들은 크게 HO_x 순환, ClO_x 순환, BrO_x 순환, NO_x 순환, CF₃O_x 순환 그리고 FO_x 순환으로 나눌 수 있고, 각 순환마다 다시 1~5개의 순환으로 나누어진다. 각각의 순환은 고도에 따라 반응속도와 변화시키는 오존의 양이 다르므로 이를 모형에 적용시켜 오존의 연직 분포와 오존전량을 구하게 된다. 본 모형은 온위와 비단열가열율에 대한 규정된 값들을 사용하는 다음 식(1)의 열역학방정식과 식(2)의 연속방정식으로부터 잔류 연직 순환(\bar{v}^* , \bar{w}^*)을 계산하게 된다.

$$\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial t} + \bar{v}^* \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial y} + \bar{w}^* \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} = \bar{Q} \quad (1)$$

$$\frac{1}{\rho \cos \phi} \frac{\partial}{\partial y} (\rho \bar{v}^* \cos \phi) + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} (\rho \bar{w}^*) = 0 \quad (2)$$

$$\bar{v}^* = \bar{v} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho \bar{v}' \theta' / \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \right) \quad (3)$$

$$\bar{w}^* = \bar{w} + \frac{1}{\rho \cos \phi} \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho \cos \phi \bar{v}' \theta' / \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \right) \quad (4)$$

여기서 $\bar{\theta}$ 와 θ' 는 평균 온위 및 그 변동성분, \bar{Q} 는 평균 비단열열처리 과정, \bar{v}^* 와 \bar{w}^* 는 평균 남북 및 연직 잔류속도, \bar{v} 와 v' 는 평균 남북 속도 및 그 변동성분, \bar{w} 는 연직 평균 속도, ϕ 는 위도, ρ 는 밀도 그리고 t 와 z 는 시간과 연직 고도를 나타낸다.

또한 잔류 연직 순환(\bar{v}^* , \bar{w}^*)으로부터 대기 미량기체의 확산에 의한 에디(eddy) 효과를 포함하는 미량기체 연속방정식의 형태는 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial t} + \bar{v}^* \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial y} + \bar{w}^* \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial z} = \bar{S} \\ + \frac{1}{\rho \cos \phi} \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho K_{yy} \cos \phi \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial z} \right) + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho K_{zz} \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

여기서, $\bar{\mu}_i$ 는 미량기체 i 의 평균 혼합비, \bar{S} 는 순수 화학적 기원과 침적율, 그리고 K_{yy} 와 K_{zz} 는 남북 및 연직 확산계수를 나타낸다. Kida(1983)는 간단화된 3차원 대기대순환모형에서 공기덩이를 추적하였는

데, K_{yy} 와 K_{zz} 가 각각 3×10^9 과 $1 \times 10^3 \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 의 최대 값을 가질 것이라고 추론하였다. 그의 3차원 경험으로부터 하부 성층권에서의 미량기체의 수송은 라그랑지 평균순환(잔류순환과 같은 환경)과 수평 확산으로 묘사되며, 대부분 상황에서 연직 확산은 그다지 중요하지 않다는 것을 밝혀내었다. 유사한 결론이 Tung(1984, 1982)에 의해 제시되었는데, 그는 불활성 미량기체의 수송은 비단열적인 평균 순환과 등온면(대기권에서는 주로 수평적)을 따른 확산에 의해 발생한다고 언급하였다. 이는 잔류순환 이론과 일치하는 것이다.

대류권은 비정상파로부터 미량기체 수송에 중요한 영향을 준다. 그곳에서 일어나는 비가역 전이과정은 미량기체의 중요한 확산혼합을 유도하게 된다. Mahlman과 Moxin(1978)의 3차원 미량기체 연구는 에디 과정이 중위도와 고위도 대류권을 지배한다는 것과 평균과 에디 효과 사이의 상쇄가 없다는 것을 보였다. 이것은 대류권에서 더 높은 확산계수를 사용하는 동기가 되었다.

2.2 2차원 광화학 수송 모형의 초기 및 경계 조건

광화학적 생성 및 소멸 반응과 관련하여 본 2차원 광화학 수송모형(oslo 2-D PTM, Stordal *et al.*, 1985)은 오존 광화학의 상세한 기작들과 광해리율의 최근 자료를 포함하여 개선된 모델로, 온위와 비단열 가열비에 대한 규정된 값들을 사용하는 열역학 방정식(1)과 연속방정식(2)으로부터 잔류 연직순환을 계산하게 된다. 결과적으로 잔류속력들은 대기의 미량기체의 연속방정식(5)의 적분에 사용된다.

이때 잔류 속력들의 계산들은 진단적(diagnostic)인데, 그 이유는 온도와 가열율이 규정되어 있고 화학과 역학에 이르기까지 아무런 피드백이 없기 때문이다. 계산은 남극에서 북극까지 확장된 수평적인 분석으로 위도 10°의 격자로 수행되었다. 연직 격자간격은 2km이고 모형은 지표에서 50km까지이다.

2.2.1 잔류 순환의 계산

잔류평균순환의 계산에 있어서 Louis(1974)에 의해 제시된 온도와 밀도를 가지고 Murgatroyd와 Singleton(1961)에 의해 수행된 결과를 반복하였다. 이들 자료는 Nimbus 4 위성과 기상 로켓 네트워크

측정장비로 수신한 복사계에 의한 관측값에 기초를 두었다. 이 때 온도와 밀도 뿐만 아니라 가열비도 계절평균을 나타낸다. 30 km 아래에서는 복사의 생성과 소멸 (Rodhe and Isaksen, 1980) 뿐만 아니라 대기권에서의 현열과 잠열의 기원은 Newell *et al.* (1974)이 제시한 비단열 가열비를 적용시켰고, 30 km 이상에서는 Murgatroyd와 Singleton (1961) 가열비의 수정값들을 적용시켰다. 즉, Dunkerton (1978)과 Miller *et al.* (1981)에 의해 추천된 것으로 자료에 0.4의 인자가 곱해졌다. 이것은 성층권 하부층과 중간층의 새로운 순환에 가장 적절한 값을 주기 위해서였다. 그리고 본 모형의 30 km에 대해서는 Dopplick (1972)의 자료와 더불어 적합한 변수를 심도 있게 맞추어 왔는데 이 지점은 상기 두 자료가 혼합된 곳이다. 이 높이 이상의 조정은 50 km에서 0이 되도록 선형적으로 감소시켰다. 모형에 사용된 열 감율의 민감도 분석 결과 불안정이 발견되어, 잔류 속도의 계산에 있어서 Murgatroyd와 Singleton (1961)의 반복된 계산 결과를 이용하였다. 즉 \bar{u}^* 와 \bar{v}^* 은 열역학 방정식 (1)과 연속방정식 (2)로부터 계산되었다. 연직 속도 \bar{w}^* 는 각각의 높이에 대해 필요한 질량평형상태를 충족시키도록 다음과 같이 교정되었다.

$$\int \rho \bar{w}^* \cos\phi dy = 0 \tag{6}$$

이것은 남극에서 북극까지의 적분에 의해 얻어졌고 적용되는 경계조건은 지면과 성층권계면에서 \bar{w}^* 은 0으로 놓았고, \bar{v}^* 은 양극에서 0으로 놓았다.

2.2.2 미량기체 연속 방정식의 적분

시간 수명이 긴 화학종의 전지구 규모적 분산을 얻어내기 위해 계산을 두 부분으로 분리하였다. 첫째, 산소(O, O (¹D), O₃), 수소(H, OH, HO₂, H₂O₂), 탄소(CH₂O, CH₃O₂, CH₃O₂H), 질소(NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, HNO₂, HO₂NO₂, HNO₃) 그리고 염소(Cl, ClO, HCl, OHCl, ClONO₂)군에서 단명하는 화학종(수명 ≤10⁵s)에 대해 모든 화학적 일 순환이 계산되었는데, 이 때 광분해율의 일변동도 포함된다. 이는 시간 수명이 긴 종과 매일 평균되는 화학적 항의 계산과 관련하여 매일의 다양한 생성(P)항과 손실(Lc)항을 고려한 것이다.

$$\rho[\bar{S}] = [\bar{P}] - [\bar{L}] \tag{7}$$

여기서, []는 24시간주기의 평균을 표시하고 $c = \rho u_i$ 는 미량기체 농도를 나타낸다. 본 절차는 매년 4번 반복된다. 즉 매 계절마다 화학적 생성항 $[\bar{P}]$ 과 손실항 $[\bar{L}]$ 이 전 계절을 통해 사용된다.

두번째 단계에 있어 미량기체의 연속 방정식은 매일 평균된 형태로 사용되었다. $[\bar{S}]$ 에 대한 표현은 식 (7)에서 식 (5)로 치환되어졌는데 이는 시간 수명이 긴 화학종 즉 N₂O, HNO₃, CH₄, CO, CCl₄, CH₃Cl, CFCl₃, CF₂Cl₂, CH₃CCl₃와 O_x (O+O (¹D)+O₃-NO-Cl), NO_x (NO+NO₂+NO₃+2×N₂O₅+HNO₂+HO₂NO₂+ClONO₂), Cl_x (Cl+ClO+HCl+OHCl+ClONO₂)의 군에 대해 매일 평균 혼합비의 분포를 계산하는데 사용되고 있다. 식 (3)은 Rodhe와 Isaksen (1980)에 의해 적용되었는데 시간항 미분에 대해서는 중앙차분을, 이류항에 대해서는 중앙점의 값에서 공간적으로 중앙차분에 의해 간략화되는 leap frog법을, 그리고 확산항에 대해서는 Dufort-Frankel법을 사용하였다. 이때 시간 간격이 24시간으로 적용되었다.

화학종의 계산에 있어서 채택된 절차는 다음의 연구에 의하며 (Stordal, 1983; Isaksen, 1980), 매일의 계산이 매월 반복된다. 표 1은 본 모형에 사용된 미량기체의 광화학적 반응식 및 광해리 반응식을 나타낸다. 미량기체의 광해리율은 대류권내의 화학을 이해 하는데 매우 중요하다. 미량기체 i의 광해리율은 화학물질 자신의 특성에 의하여 결정되는데, 흡수 단면적 (absorption cross section: σ_i), 광양자량 (quantum yield: ψ_i) 그리고 광화학 복사속 (actinic flux: F) 곱의 적분으로 산정된다.

$$J_i = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_i(\lambda, T_{\lambda_1}) \psi_i(\lambda, T) F(\lambda) d\lambda \tag{8}$$

여기서, λ_1 은 대류권에서 약 290 nm이며, λ_2 는 해리 되는데 필요한 최소 에너지의 파장이다. 온도와 파장의 함수인 흡수 단면적 (σ_i), 광양자량 (ψ_i)은 Moorgat *et al.* (1993)의 연구결과를 채택하였고, 오존의 광양자량은 Michelsen *et al.* (1994)에 의한 최근의 자료를 사용하였다. 광화학복사속 $F(\lambda)$ 는 파장별 복사속에 의해 결정되므로 두 유선 근사(two stream approximation)를 채택한 간편화된 단파복사모형을 사용함으로써 계산되었다 (Johnston *et al.*, 1984).

미량기체의 확산계수는 Kida (1983)와 Tung (1984)의 조사에 의하여 $K_{yy} = 3 \times 10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 과 $K_{zz} = 1 \times 10^3$

Table 1. Reaction scheme.

Reaction	Rate coefficient	Reaction	Rate coefficient
Chemical reactions		Chemical reactions	
$O+O_2+M \rightarrow O_3+M$	k_1	$Cl+HO_2 \rightarrow HCl+O_2$	$k_{48}=1.8 \times 10^{-11} \exp(170/T)$
$O+O_3 \rightarrow O_2+O_2$	$k_2=8.0 \times 10^{-12} \exp(-2060/T)$	$ClO+NO_2+M \rightarrow ClONO_2+M$	k_{49}
$O_3+NO \rightarrow NO_2+O_2$	$k_3=18.0 \times 10^{-12} \exp(-1370/T)$	$O+ClONO_2 \rightarrow ClO+NO_3$	$k_{50}=3.0 \times 10^{-12} \exp(-808/T)$
$OH+NO_2+M \rightarrow HNO_3+M$	k_4	$OH+ClONO_2 \rightarrow HCl+NO_2+O_2$	$k_{51}=1.2 \times 10^{-12} \exp(-333/T)$
$O+NO_2 \rightarrow NO+O_2$	$k_5=9.3 \times 10^{-12}$	$O+HCl \rightarrow OH+Cl$	$k_{52}=1.0 \times 10^{-11} \exp(-3340/T)$
$O+HNO_3 \rightarrow OH+NO_3$	$k_6=3.0 \times 10^{-17}$	$Cl+H_2 \rightarrow HCl+H$	$k_{53}=3.7 \times 10^{-11} \exp(-2300/T)$
$N+O_2 \rightarrow NO+O$	$k_7=4.4 \times 10^{-12} \exp(-3220/T)$	$Cl+H_2O_2 \rightarrow HCl+HO_2$	$k_{54}=1.1 \times 10^{-11} \exp(-980/T)$
$N+NO \rightarrow N_2+O$	$k_8=3.4 \times 10^{-11}$	$ClO+HO_2 \rightarrow OHCl+O_2$	$k_{55}=4.6 \times 10^{-13} \exp(710/T)$
$OH+HNO_3 \rightarrow NO_3+N_2O$	$k_9=9.4 \times 10^{-15} \exp(778/T)$	$OH+OHCl \rightarrow ClO+H_2O$	$k_{56}=3.0 \times 10^{-12} \exp(-150/T)$
$OH+HO_2NO_3 \rightarrow NO_2+H_2O+O_2$	$k_{10}=1.3 \times 10^{-12} \exp(380/T)$	$Cl+CH_2O \rightarrow HCl+CHO$	$k_{57}=8.2 \times 10^{-11} \exp(-34/T)$
$NO_2+O_3 \rightarrow NO_3+O_2$	$k_{11}=1.2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$	$OH+CH_3Cl \rightarrow Cl_x+\dots$	$k_{58}=1.8 \times 10^{-12} \exp(-1112/T)$
$NO_3+N_2O+M \rightarrow N_2O_5+M$	k_{12}	$OH+CH_3CCl_3 \rightarrow Cl_x+\dots$	$k_{59}=5.4 \times 10^{-12} \exp(-1820/T)$
$N_2O_5+M \rightarrow NO_2+NO_3+M$	k_{13}	$CH_3O_2+NO \rightarrow CH_3O+NO_2$	$k_{60}=4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$
$O+NO_2+M \rightarrow NO_3+M$	k_{14}	$CH_3O_2+HO_2 \rightarrow CH_3OOH+O_2$	$k_{61}=7.7 \times 10^{-14} \exp(1300/T)$
$HO_2+NO_2+M \rightarrow HO_2NO_2+M$	k_{15}	$CH_2O+OH \rightarrow CHO+H_2O$	$k_{62}=1.0 \times 10^{-11}$
$HO_2NO_2+M \rightarrow HO_2+NO_2+M$	k_{16}	$CH_2O+O \rightarrow CHO+O_2$	$k_{63}=3.0 \times 10^{-11} \exp(-1550/T)$
$NO+NO_3 \rightarrow NO_2+NO_2$	$k_{17}=2.0 \times 10^{-11}$	$CH_3OOH+OH \rightarrow CH_3O_2+H_2O$	$k_{64}=1.0 \times 10^{-11}$
$O(^1D)+N_2O \rightarrow N_2+O_2$	$k_{18}=4.9 \times 10^{-11}$	$CHO+O_2 \rightarrow CO+HO_2$	instantaneously
$O(^1D)+N_2O \rightarrow NO+NO$	$k_{19}=6.7 \times 10^{-11}$	$CH_3+O_2 \rightarrow CH_3O_2$	instantaneously
$O(^1D)+H_2O \rightarrow OH+OH$	$k_{20}=2.2 \times 10^{-10}$	$CH_3O+O_2 \rightarrow CH_2O+HO_2$	instantaneously
$O(^1D)+CH_4 \rightarrow CH_3+OH$	$k_{21}=1.4 \times 10^{-10}$	Photodissociation process	
$O(^1D)+CH_4 \rightarrow H_2+CH_2O$	$k_{22}=1.4 \times 10^{-11}$	$O_2+h\nu \rightarrow O+O$	J_{O_2}
$O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$	$k_{23}=1.0 \times 10^{-10}$	$O_3+h\nu \rightarrow O_2+O$	J_{O_3A}
$O(^1D)+N_2 \rightarrow O+N_2$	$k_{24}=1.8 \times 10^{-11} \exp(107/T)$	$O_3+h\nu \rightarrow O+O(^1D)$	J_{O_3B}
$O(^1D)+O_2 \rightarrow O+O_2$	$k_{25}=3.2 \times 10^{-11} \exp(67/T)$	$NO+h\nu \rightarrow N+O$	J_{NO}
$O(^1D)+CFCl_3 \rightarrow Cl_x+\dots$	$k_{26}=2.3 \times 10^{-10}$	$NO_2+h\nu \rightarrow NO+O$	J_{NO_2}
$O(^1D)+CF_2Cl_2 \rightarrow Cl_x+\dots$	$k_{27}=1.4 \times 10^{-10}$	$NO_3+h\nu \rightarrow NO_2+O$	J_{NO_3A}
$OH+HO_2 \rightarrow H_2O+O_2$	$k_{28}=(7+4P_{atm}) \times 10^{-11}$ $2.3 \times 10^{-13} \exp(590/T)$	$NO_3+h\nu \rightarrow NO+O_2$	J_{NO_3B}
$HO_2+HO_2 \rightarrow H_2O_2+O_2$	$k_{29}=+1.7 \times 10^{-33}$ $\exp(1000/T)[M]$	$N_2O_3+h\nu \rightarrow NO+O_2$	$J_{N_2O_3}$
$NO+HNO_2 \rightarrow NO_2+OH$	$k_{30}=3.7 \times 10^{-12} \exp(240/T)$	$HNO_2+h\nu \rightarrow NO+OH$	J_{HNO_2}
$HO_2+O_3 \rightarrow OH+2O_2$	$k_{31}=1.4 \times 10^{-14} \exp(-580/T)$	$HNO_3+h\nu \rightarrow NO_2+OH$	J_{HNO_3}
$OH+O_3 \rightarrow HO_2+O_2$	$k_{32}=1.6 \times 10^{-12} \exp(-940/T)$	$HNO_2NO_2+h\nu \rightarrow NO_2+HO_2$	$J_{HO_2NO_2}$
$O+OH \rightarrow H+O_2$	$k_{33}=2.2 \times 10^{-11} \exp(117/T)$	$N_2O+h\nu \rightarrow N_2+O$	J_{N_2O}
$O+HO_2 \rightarrow OH+O_2$	$k_{34}=3.0 \times 10^{-11} \exp(200/T)$	$H_2O_2+h\nu \rightarrow OH+OH$	$J_{H_2O_2}$
$H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$	k_{35}	$H_2O+h\nu \rightarrow OH+H$	J_{H_2O}
$OH+OH \rightarrow H_2O+O$	$k_{36}=1.4 \times 10^{-10} \exp(-470/T)$	$CH_2O+h\nu \rightarrow H+HCO$	J_{CH_2OA}
$H+O_3 \rightarrow OH+O_2$	$k_{37}=4.2 \times 10^{-12} \exp(-242/T)$	$CH_2O+h\nu \rightarrow H_2+CO$	J_{CH_2OB}
$OH+OH+M \rightarrow H_2O_2+M$	k_{38}	$CH_3OOH+h\nu \rightarrow CH_3O+OH$	J_{CH_3OOH}
$OH+H_2O_2 \rightarrow HO_2+H_2O$	$k_{39}=3.1 \times 10^{-12} \exp(-187/T)$	$ClO+h\nu \rightarrow Cl+O$	J_{ClO}
$OH+CO \rightarrow H+CO_2$	$k_{40}=1.5 \times 10^{-13} (1+0.6P_{atm})$	$OHCl+h\nu \rightarrow Cl+OH$	J_{OHCl}
$OH+CH_4 \rightarrow CH_3+H_2O$	$k_{41}=2.4 \times 10^{-12} \exp(-1710/T)$	$ClONO_2+h\nu \rightarrow Cl+NO_3$	J_{ClONO_2}
$OH+H_2 \rightarrow H+H_2O$	$k_{42}=6.1 \times 10^{-12} \exp(-2030/T)$	$HCl+h\nu \rightarrow Cl+H$	J_{HCl}
$Cl+O_3 \rightarrow ClO+O_2$	$k_{43}=2.8 \times 10^{-11} \exp(-257/T)$	$CH_3Cl_4+h\nu \rightarrow Cl+\dots$	J_{CH_3Cl}
$ClO+O \rightarrow Cl+O_2$	$k_{44}=7.7 \times 10^{-11} \exp(-130/T)$	$CCl_4+h\nu \rightarrow Cl_x+\dots$	J_{CCl_4}
$ClO+NO \rightarrow Cl+NO_2$	$k_{45}=6.2 \times 10^{-12} \exp(294/T)$	$CFCl_3+h\nu \rightarrow Cl+\dots$	J_{CFCl_3}
$OH+HCl \rightarrow Cl+H_2O$	$k_{46}=2.8 \times 10^{-12} \exp(-425/T)$	$CF_2Cl_2+h\nu \rightarrow Cl_x+\dots$	$J_{CF_2Cl_2}$
$Cl+CH_4 \rightarrow HCl+CH_3$	$k_{47}=9.6 \times 10^{-12} \exp(-1350/T)$	$CH_3CCl_3+h\nu \rightarrow Cl_x+\dots$	$J_{CH_3CCl_3}$

Table 2. Trace gas boundary conditions (pptv).

Year	CFC-11	CFC-12	CFC-113	CFC-114	CFC-115	CCl ₄	MCF	HCFC-22	HCFC-141b	HCFC-142b
1970	50.47	108.88	4.80	6.06	0.00	60.75	13.48	12.29	0.00	0.00
1975	105.99	198.59	10.04	7.76	0.65	83.75	36.79	23.13	0.00	0.00
1980	164.46	289.90	20.51	9.81	1.30	100.40	75.92	38.79	0.00	0.00
1985	206.79	373.37	37.89	12.07	2.84	108.47	103.37	59.91	0.00	0.26
1990	257.67	467.43	70.96	14.71	4.95	111.07	126.92	84.91	0.00	1.31
1995	268.90	522.89	89.25	15.52	7.32	106.94	112.40	115.48	2.59	6.82
2000	264.34	553.71	90.71	15.76	8.63	99.19	57.28	154.26	13.30	14.15
2005	258.18	570.48	93.12	15.79	8.85	92.50	35.07	226.98	20.37	22.92
2010	250.64	579.20	93.62	15.67	8.86	85.16	26.87	268.43	22.37	30.32
2015	239.88	564.22	89.28	15.47	8.84	75.60	23.66	269.64	20.88	34.31
2020	225.69	538.06	84.18	15.24	88.82	67.11	8.53	228.90	16.86	34.24
2025	209.90	512.38	79.37	15.01	8.79	59.58	3.07	176.71	12.37	31.23
2030	193.68	487.87	74.83	14.77	8.77	52.89	1.11	135.47	9.07	27.30
2035	177.72	464.53	70.56	14.52	8.74	46.96	0.40	107.37	6.96	23.53
2040	162.43	442.31	66.53	14.29	8.72	41.69	0.14	88.53	5.66	20.28
2045	148.05	421.15	62.73	14.05	8.69	37.01	0.05	66.65	4.13	17.09
2050	134.67	401.00	59.14	13.82	8.67	32.86	0.02	44.96	2.56	13.74

Year	HCFC-123	H-1211	H-1301	H-2402	CH ₃ Br	CH ₃ Cl	N ₂ O	CH ₄	CO ₂
1970	0.00	0.06	0.00	0.01	9.06	550.00	295	1420	325
1975	0.00	0.29	0.06	0.05	9.06	550.00	298	1495	331
1980	0.00	0.76	0.30	0.12	9.06	550.00	302	1570	337
1985	0.00	1.48	0.94	0.23	9.06	550.00	306	1650	345
1990	0.00	2.77	1.64	0.37	9.06	550.00	310	1700	354
1995	0.00	3.68	2.22	0.47	9.06	550.00	315	1725	363
2000	4.80	3.94	2.58	0.47	8.88	550.00	320	1750	372
2005	5.80	4.09	2.90	0.40	8.31	550.00	325	1775	382
2010	5.14	4.09	3.17	0.33	7.97	550.00	330	1800	393
2015	3.33	3.81	3.35	0.26	7.97	550.00	335	1825	405
2020	1.44	3.31	3.44	0.20	7.34	550.00	340	1850	418
2025	0.88	2.77	3.46	0.16	7.34	550.00	345	1875	432
2030	0.88	2.77	3.43	0.12	7.34	550.00	350	1900	446
2035	0.85	1.83	3.35	0.10	7.34	550.00	355	1925	461
2040	0.85	1.46	3.25	0.07	7.34	550.00	360	1950	477
2045	0.02	1.15	3.14	0.06	7.34	550.00	365	1975	493
2050	0.00	0.91	3.00	0.05	7.34	550.00	370	2000	509

$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 이 성층권에서의 값으로 채택되었고, 비가역으로부터 생긴 대류권 에디 플럭스에 있어서 확산 계수는 고도와 계절에 따라 $K_{yy}=4 \times 10^9 \sim 4 \times 10^{10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 의 값들을 사용하였다 (Rodhe and Isaksen, 1980). 화학적 에디 플럭스에 기인하는 종의 수송은 본 모형에서 제외되었는데, 대기의 어떤 지역에서 미량기체 분포에 영향을 끼칠 수 있다. Garcia와 Solomon (1983)은 이러한 플럭스의 역할을 조사하였고, 그들은 화학적 에디 플럭스의 수렴이 겨울동안 성층권 중·상부의 높은 고도를 제외하고는 오존의 분포에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 알아내었다. 게다가 오존의 대부분이 성층권 하부에 위치해 있기 때

문에 오존전량에 대한 영향은 5% 이하로 제한된다고 하였다.

미량기체에 적용된 상부 경계조건의 플럭스는 영(0)으로 가정하였는데, 모형에 포함된 대부분의 미량기체 요소들이 성층권 상부에서 광화학적으로 다루어진다는 사실에 근거를 두었다. 본 연구에 사용된 원천 미량기체의 경계조건에 대한 시나리오를 표 2에 제시하였는데, 염소족(Cl_y)과 브롬족(Br_y)에 대해서는 1995년까지 증가추세를 보이다가 그 후 약 20년간 일정한 수준을 유지하며 2015년 이후 감소한다고 가정하였고, 산화이질소(N_2O), 메탄(CH_4), 이산화탄소(CO_2) 등에 대해서는 점차적으로 증가한다고 가

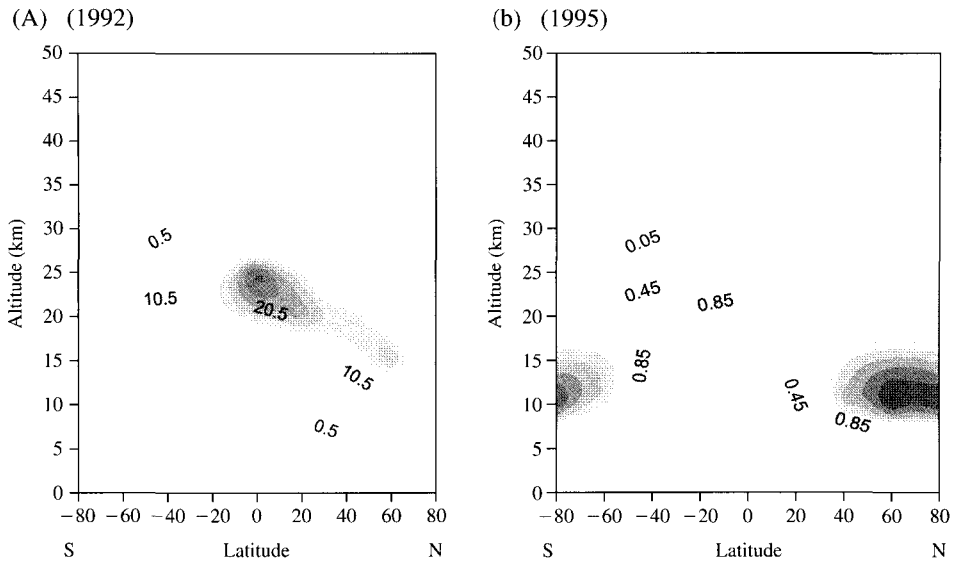


Fig. 1. Global aerosol area density (cm^2/cm^3) (a) in 1992, and (b) in 1995.

정하였다(WMO, 1998). 이때 O_3 , NO_2 , HNO_3 는 지면에 전성 침적하고, HNO_3 , NO_x , HCl 은 습성침적과정에 의해 제거되어진다. 이런 과정을 묘사하기 위해 사용되어진 매개변수화 자료는 Rodhe와 Isaksen (1980)을 따른 것이다.

3. 결과 및 토의

성층권에서 오존의 주요 생성 과정은 UV-C에 의해 산소분자의 광해리로부터 발생된 산소원자 라디칼이 주의의 풍부한 산소분자와 충돌함으로써 열의 방출과 함께 오존을 생성하게 된다. 저위도 상공에서 주로 광화학 반응에 의해 생성된 이들 오존은 대기 순환에 의해 고위도로 수송되어진다. 하지만 이러한 오존의 생성은 화산의 폭발에 의한 에어로솔과 대기 대순환에 의한 미량기체 (예, Cl_y 와 Br_y)의 성층권 진입에 따라 직·간접적 또는 지속적으로 영향을 받게 된다. 따라서 본 연구에서는 상기 제시된 잔류순환의 계산과 미량기체 연속 방정식의 적분을 통하여 1991년에 발생한 Pinatubo 화산에 의한 에어로솔 효과뿐만 아니라 오존파괴와 관련된 미량기체의 시나리오를 근거하여 전구 오존전량과 2차원 연직오존프로파

일을 수치모의 하였다. 이 때 모델내 에어로솔의 민감도 분석을 위해 1982년 발생한 El Chichon 멕시코 화산의 에어로솔 효과는 모델에서 제외하였다.

그림 1(a)는 Pinatubo 화산 직후의 1992년 전지구적 에어로솔 면적밀도(cm^2/cm^3)를, 그림 1(b)는 1995년의 에어로솔에 대한 배경농도를 나타내고 있다. 화산 직후 생성된 에어로솔은 수송 및 제거과정을 거쳐 양극으로 이동하였음을 알 수 있다. 특히 그림 2의 오존전량의 연변동 중 1985년과 1993년의 오존전량 급격감소는 이와 같이 화산폭발에 따른 에어로솔의 영향으로 가정될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 오존에 대한 이들 에어로솔 효과를 모델에 적절히 고려함으로써 오존변화의 원인을 추정코자 하였다.

그림 2는 본 연구에 사용된 표 2의 원천 미량기체의 경계조건 및 그림 1의 에어로솔 효과 등을 고려하여 2차원 광화학 수송을 수치모의 한 결과로 TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) 인공위성의 연평균 오존전량 자료와 비교하였다. TOMS 연평균 오존전량의 관측을 통하여 1979년 이후로 오존전량은 계속하여 감소추세에 있고, 특히 1985년과 1993년의 경우는 평균 약 4%와 6%의 감소를 나타내었는데, 이는 화산 폭발에 의한 에어로솔의 효과로 가정하였다. 본 연구에서는 이들의 효과를 수치모의

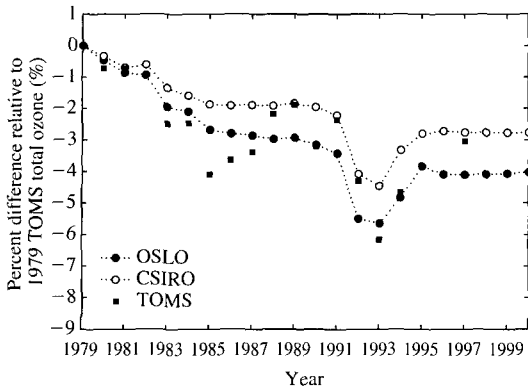


Fig. 2. Percent difference of 2 dimensional PTM (photochemical transfer model) associated with TOMS total ozone data from 1979 to 2000.

하기 위해 1985년은 화산폭발에 대한 에어러솔 효과 (1982년의 El Chichon 멕시코 화산)를 무시하였고 1992년의 경우에는 그림 1(a)와 같이 1991년 Pinatubo 화산의 에어러솔 효과를 고려하였다. 그 결과 1993년의 경우 관측치와 유사하게 나타나 화산 폭발에 의한 에어러솔 효과가 오존전량에 큰 영향을 미치게 되었다는 것을 알 수 있었다. 즉 그림 1(a)와 같이 오존이 형성되는 적도 상공에 에어러솔이 존재하게 되면 태양광(UV-C)을 차단하여 산소분자의 광해리를 방해할 뿐만 아니라 산소원자와 산소분자의 충돌도 방해하게 됨으로써 오존전량의 생성이 감소하게 되고, 지구 대기 대순환에 의한 수송도 원만하지 못하여 오존전량은 전체적으로 감소되었다고 볼 수 있다. 실제 1982년 El Chichon 멕시코 화산의 대량 분출시에도 몇 년 동안 상당한 오존파괴가 진행되었고 1985년 그 결과가 위성자료에서 관찰되고 있다. 또한 최근 일부과학자들에 의한 오존 손실 수치모의 결과는 북반구 중위도 지역에서 오존감소의 약 반정도가 화산으로부터 성층권으로 유입된 황산 액체 입자에서의 반응에 기인하고 절반에 약간 못 미치는 정도가 북극에서 봄철기간의 염소 및 브롬 등에 의한 오존층 파괴메커니즘의 화학반응에 기인하는 것으로 보고하고 있다(Baird, 1995). 즉 성층권에서 황산 액체입자가 존재시 NO₂, 라디칼은 질산(HNO₃)으로 전환하게 됨으로써, 오존 파괴 메커니즘의 최후 화학반응체인 NO₂, 라디칼과 ClO* 라디칼의 반응에 의해 생성되는 불활성기체인 염소질산염(ClONO₂) 생

성을 방해하게 되고, 이 때 대기중에 존재하는 ClO* 라디칼은 활성기체로 그대로 남게 되어 오존 파괴 메커니즘의 화학과정에 계속해서 참여를 한다는 것이다.

또한 그림 2에서는 오존전량의 모델간 비교 및 개선을 위하여 본 연구에 사용된 2차원 모델(oslo-2D PTM)과 기타 2차원 광화학 수송모델(CSIRO: 기상연구소, 1998)을 이용하여 TOMS 인공위성자료와 동시에 비교하였다. Oslo-2D PTM 모형은 화산 분출에 따른 에어러솔 효과를 어느 정도 잘 묘사하고 있었으나 2000년의 경우 관측치 및 CSIRO 모델에 비해 다소 낮게 추정하는 경향이 있었다. 이는 기 체시된 모델내 WMO 경제조건에 따른 시나리오 설정에 다소 문제가 있는 것으로 판단되어진다(표 2). 따라서 본 연구에서는 모델의 연직프로파일을 관측값과 비교하기 위해 1995년 2월부터 1996년 1월까지 1년간을 대상으로 oslo-2D PTM의 24시간 평균 수치모의 자료를 사용하였다.

그림 3은 oslo 2D-PTM 모델을 이용한 1995년 연직 오존혼합비를, 그림 4는 1995년의 UARS(Upper Atmosphere Research Satellite)에 탑재된 HALOE(Halogen Occultation Experiment)로 관측된 오존혼합비를 나타낸 것이다. 비교 결과, 오존혼합비의 최대값은 HALOE의 경우 적도 상공 약 33km에서 나타났지만 본 모형의 수치모의 결과는 약 30km로 약간 낮게 추정되었고, 그 중심 분포는 과소평가되어 나타났다. 이러한 이유로는 2차원의 동서 평균에 따른 모형 분해능과 광해리율의 모수화 그리고 화학반응물들의 오차 등을 들 수 있다(Rummukainen, 1996). 이때 오존혼합비는 공기에 대한 오존의 상대적 비로 동서 평균된 남북 분포를 나타낸다. 광화학 생성지역인 열대 지역에서 오존혼합비는 최대가 되지만 오존전량은 오존분자의 절대수와 관계되므로 오존 수밀도가 낮아 최소가 된다.

따라서, 오존은 오존혼합비의 상대적 단위보다 그림 5와 같이 절대적 단위인 단위 부피당 오존 수밀도를 통해 남북 분포의 차이를 표현할 수 있다. 즉, 오존층의 형태와 계절적 변화를 명확히 이해할 수 있는데, 그림 3의 오존혼합비 분포와는 달리 겨울과 봄은 북반구의 고위도에, 여름과 가을의 경우는 남반구 고위도에서 오존 수밀도가 높게 분포하였다. 이는 오존전량 값을 계산하기 위해 오존혼합비(μ , ppmv)

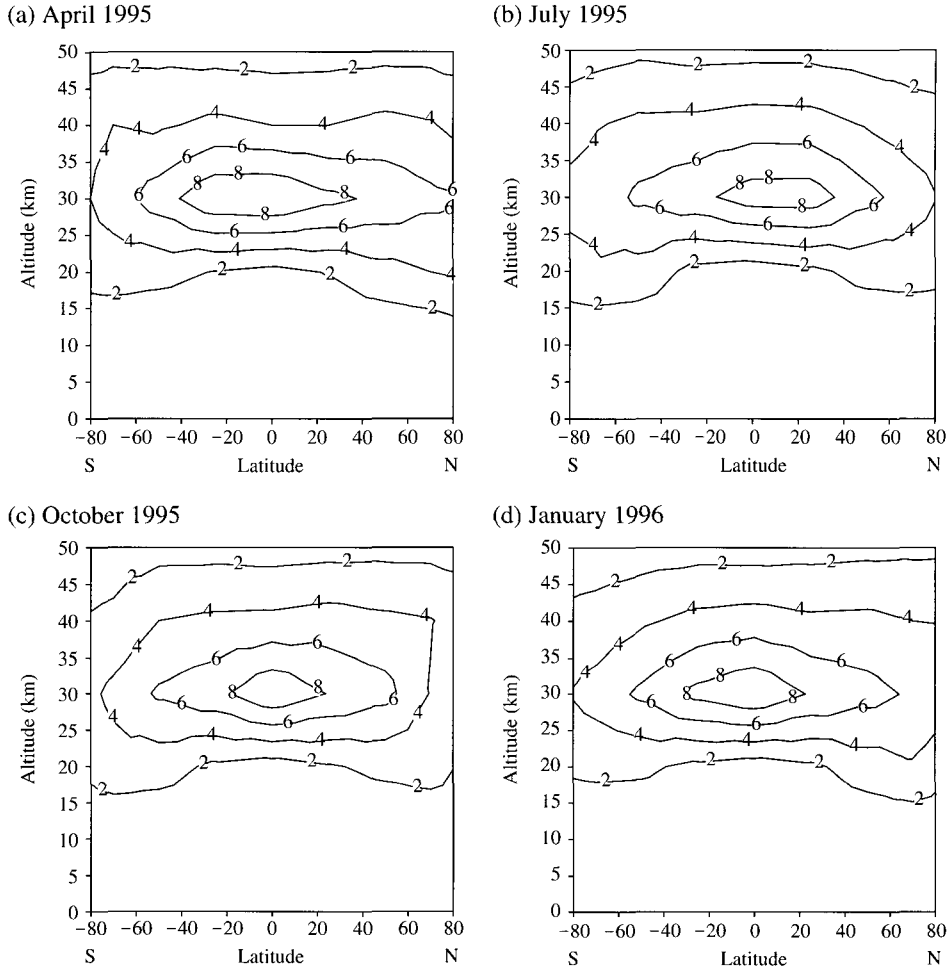


Fig. 3. Zonally-averaged ozone mixing ratio (ppm) from PTM for a) April, b) July, and c) October 1995 and d) January 1996.

를 각 지역의 온도와 압력자료를 이용하여 오존수밀도(N_q , Molecular/cm³)로 단위를 환산하였기 때문이지만 근본적으로는 대기수송에 따른 고위도 지역에서의 오존 수의 축적과 함께 단위부피당 절대수가 극쪽으로 갈수록 공기밀도와 비례하여 증가하기 때문으로 해석할 수 있다. 또한 연직의 경우 오존혼합비의 최대가 저위도 약 33 km 고도에서, 오존 수밀도가 약 27 km 고도에서 최대값을 나타낸 것도 고도별 공기의 희박정도에 따른 오존의 상대 분자비와 단위 부피당 절대수의 차이에서 기인한다는 것을 알 수 있다. 즉 대류권에서 오존혼합비는 공기중의 다른 분

자수 증가로 오존농도가 상대적으로 감소하여 낮게 나타나지만 공기단위체적당 오존 수밀도는 증가하게 되며, 약 27 km 고도 이상에서는 단위부피당 오존수가 일정하여도 공기분자가 희박하게 되면 오존혼합비는 상대적으로 증가하게 된다.

포항 오존 존재의 오존 분압(p_q , nb) 역시 오존 수 밀도와 비교하기 위하여 단위를 환산하였다. 다음의 관계식을 이용하여 이들 값을 계산할 수 있다.

$$\mu = N_q / N_d = p_q / p_d \quad (9)$$

$$p_q = N_q k_B T \quad (10)$$

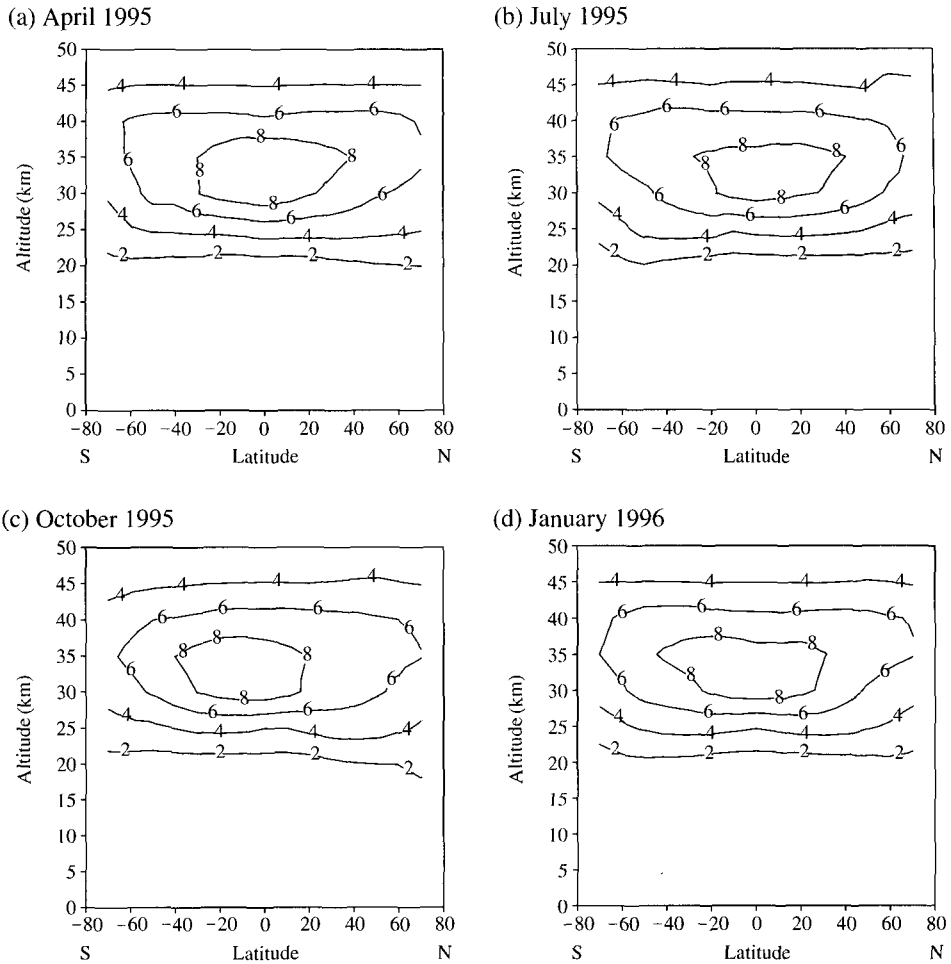


Fig. 4. Same as Fig. 3, except for UARS (Upper Atmosphere Research satellite).

여기서 N_d 와 N_q 는 공기 및 오존 수밀도, k_B 는 Boltzmann 상수 ($1.3807 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ nb K}^{-1}$), p_d 는 기압, T 는 온도를 나타낸다.

오존의 연직 분포의 정확도를 확인하기 위해 북위 35° 지점에서의 오존 수밀도의 예측치와 포항 오존존대의 오존 수밀도 월 평균 관측치를 그림 6에 비교하였다. 관측치와 비교한 결과 오존의 2차 정점이 발생하는 봄의 경우를 제외하곤 대류권에서 어느 정도 일치치를 보였으나 전체적으로 관측치에 비해 높게 추정하는 경향이 있었다. 상관계수는 5% 유의수준에서 0.85 이상으로 높게 나타났으나, 표 3에서 모델의 상대적인 구조적 오차 및 정밀도 오차를 나타내는

Table 3. Difference between calculated by PTM and observed seasonal vertical profiles of ozone concentration ($\times 10^{12}$ molecular cm^{-3}) at Pohang from 1995 to 1996.

Time	MBE	RMSE	RMBE (%)	RRMSE (%)	Correlation coefficient (R)
April	-0.35	0.72	20	41	0.86
July	0.53	0.79	75	100	0.91
October	0.67	0.82	79	43	0.91
January	0.61	0.81	44	59	0.93

상대편의오차(RMBE: Relative Mean Bias Error) 및 상대평균제곱근오차(RRMSE: Relative Root Mean

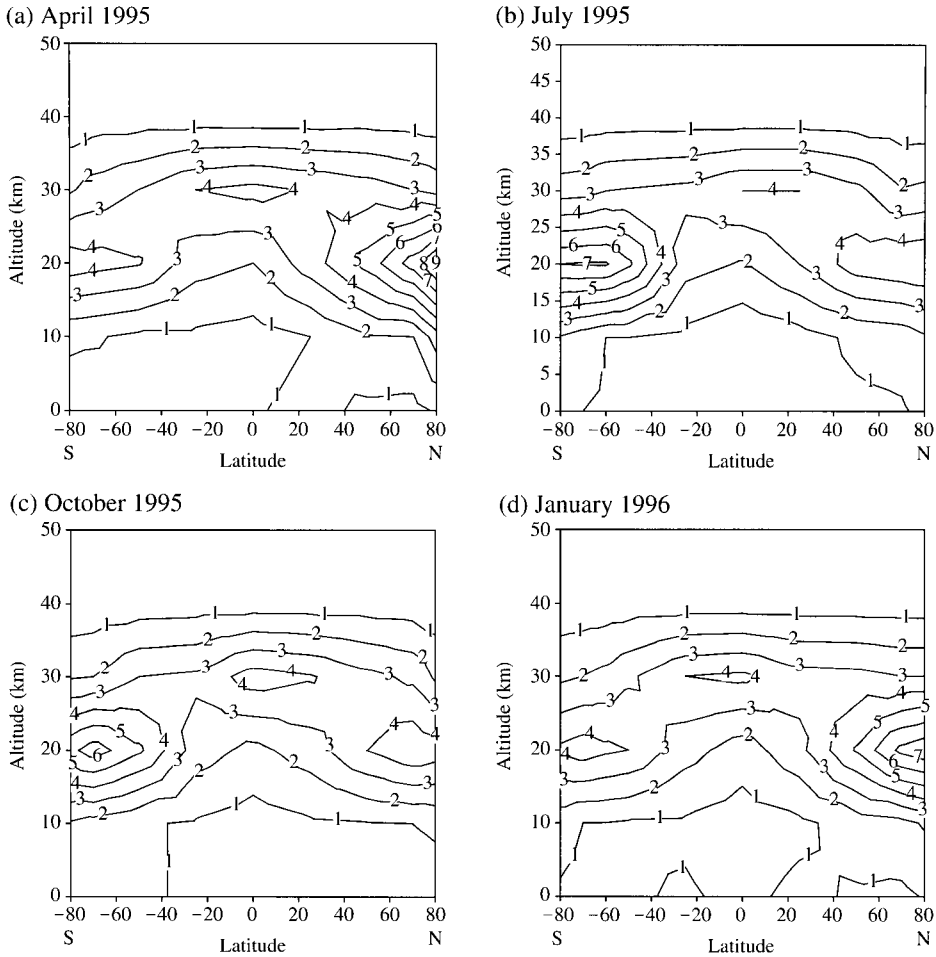


Fig. 5. Same as Fig. 3, except for zonally-averaged ozone concentration ($\times 10^{12}$ molecular cm^{-3}).

Square Error)를 분석한 결과 모델의 정밀도가 매우 낮게 나타났다. 이 때 계산값과 측정값 사이의 구조적 오차 및 정밀도 오차는 다음에 정의된 평균편의 오차 (MBE; Mean Bias Error)와 평균제곱근오차 (RMSE; Root Mean Square Error)로 평가되며, 상대오차 백분율은 상대편의오차 (RMBE) 그리고 상대 평균 제곱근 오차 (RRMSE)로 표현되며, 이들은 각각 다음과 같이 정의된다.

$$MBE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - M_i) \quad (11)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - M_i)^2} \quad (12)$$

$$RMBE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(P_i - M_i)}{M_i} \quad (13)$$

$$RRMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(P_i - M_i)^2}{M_i^2}} \quad (14)$$

여기서 P_i 와 M_i 는 계산값과 관측값을 나타낸다.

이러한 모델의 오차에 대해서는 Rummukainen (1996)의 연구 결과처럼 성층권의 복사과정 즉 광화학 소실율의 부정확성과 대류권계면 부근에서의 Jet stream과 관련된 공기의 역학적 수송관계 및 화학종들 사이의 상호 피드백 효과의 기여와 동서 평균된 2차원의 공간분해능 때문으로 간주할 수 있다. 특히

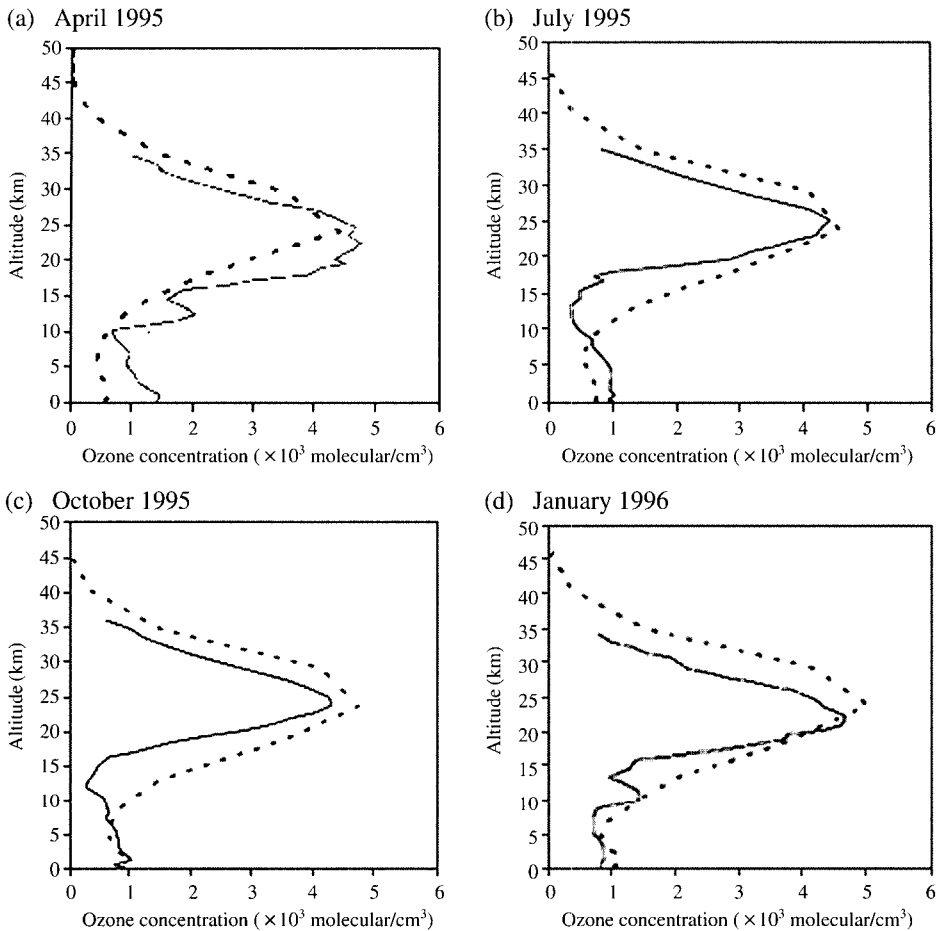


Fig. 6. Calculated (dashed line) and measured (solid line) vertical profiles of ozone concentration ($\times 10^{12}$ molecular cm^{-3}) at Pohang from 1995 to 1996.

봄 및 겨울철 대류권계면 부근의 오존의 2차 정점 (10~12 km)은 상층 Jet stream의 강한 풍속과 관련이 있고 봄철 대류권에서의 오존 증가는 중국으로부터의 장거리 수송과 대류권계면 접힘 (tropopause folding)에 기인한 성층권-대류권 오존교환으로부터의 직접 침입과 관련이 있는데 (Kim *et al.*, 2002), 봄철에 모델 계산과 측정값의 편차가 큰 이유도 이러한 과정을 모델이 제대로 반영하지 못하였기 때문으로 나타났다. 따라서 추후 연구에서는 본 모델에 이들 대기역학-복사-화학 상호간의 물리식에 피드백 효과를 충분히 고려할 수 있도록 off-line 상태의 모델들을 향상시킨 후 on-line 상태의 접합모델로 접근하는 것이 필요한 것으로 나타났다.

비록 본 모델의 정밀도 및 구조적 오차가 높게 나타났지만 수치모의 결과가 주로 화학반응에 기인하였다고 간주한다면 봄철의 경우, 대류권에서 순수 광화학 반응에 기인한 오존량(모델값)과 장거리 수송 및 성층권-대류권 교환에 따른 오존 유입량(관측값-모델값)을 어느 정도 정량화 할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 상기결과로부터 대류권계면 근처에서의 오존의 2차 정점과 관련하여 봄철의 광화학 수치모의 결과는 오존 증가가 장거리 수송 및 성층권-대류권 교환에 기인하였다는 것을 간접적으로 제시하고 있다.

오존전량(Total Ozone: TO)의 지구 분포는 오존수 밀도 값(n)을 각 층마다 적산한 총 오존량으로 다음

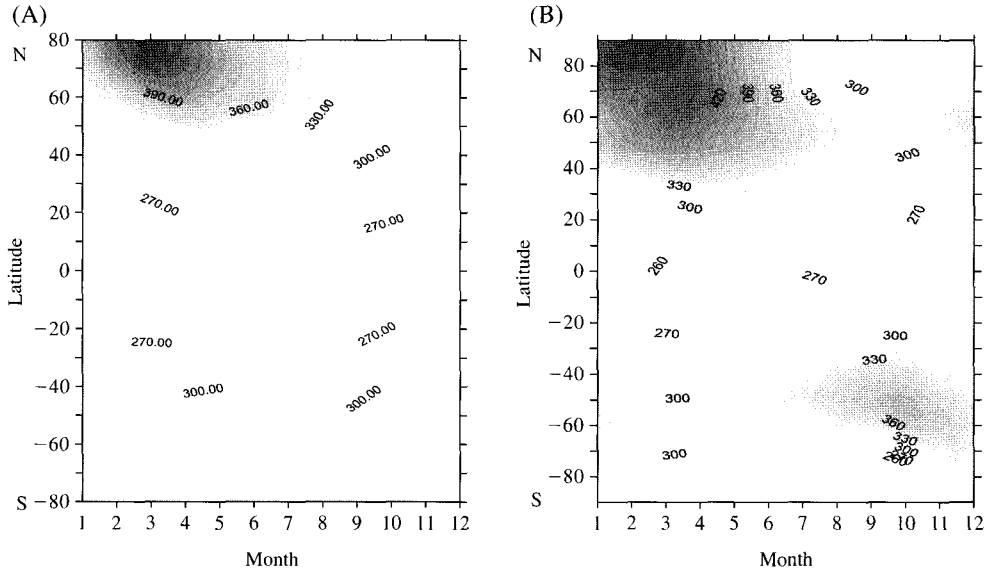


Fig. 7. Latitudinal and monthly distribution of total ozone columns calculated in 1995 (a), and observed from 1979 to 1994 (b) (Dobson Units; after Cho, 1995).

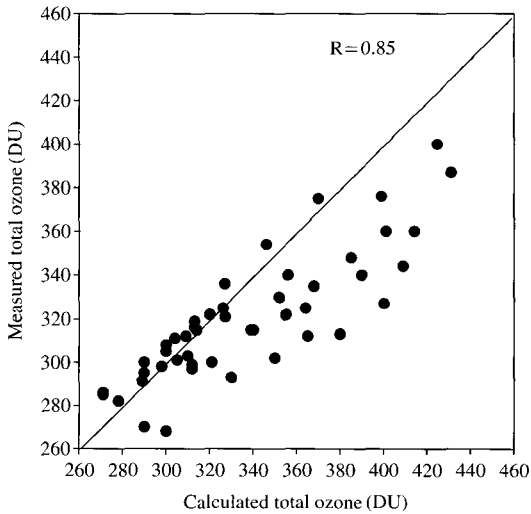


Fig. 8. Correlation of total ozone amounts between calculated by PTM and observed from 30°N to 60°N in 1995.

식을 각 층에 적용하게 된다(기상연구소, 1998).

$$TO \approx \sqrt{n_1 n_2} \frac{R(T_1 + T_2)}{2g} \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (15)$$

Table 4. Difference between calculated by PTM and observed monthly total ozone amount (DU) from 30°N to 60°N in 1995.

Time	MBE	RMSE	RMBE (%)	RRMSE (%)
Month	17.5	29.4	5.3	9.0

여기서 첨자 1과 2는 각 상·하층을 나타내고 R은 이상기체상수, p는 기압, g는 중력가속도를 나타낸다. 단위는 DU (Dobson Unit, 1 DU=0.01 mm)로 표시된다.

이렇게 계산한 오존전량은 그림 7에 제시되었고, 양 고위도 지역에서 최대를 나타내었다. 대체로 북반구에서는 관측값과 유사한 경향을 보였으나 남반구의 경우 다소 큰 오차를 나타내었다. 하지만 그림 8에서 한반도가 위치하는 북반구 30~60°N의 오존전량의 전체 상관도는 5%로 유의수준에서 0.85의 높은 상관관을 보였다. 표 4에서 모형의 구조적 오차를 표현하는 평균편의오차 (MBE)와 평균제곱근오차 (RMSE)는 각각 17.5와 29.4로 계산값이 관측값 보다 높게 나타났으며, 이 때의 RMBE 및 RRMSE는 각각 5.3% 및 9.0%로 모형의 구조 및 정밀도의 상대오차가 10% 이내로 발생하였다. 이를 토대로 본

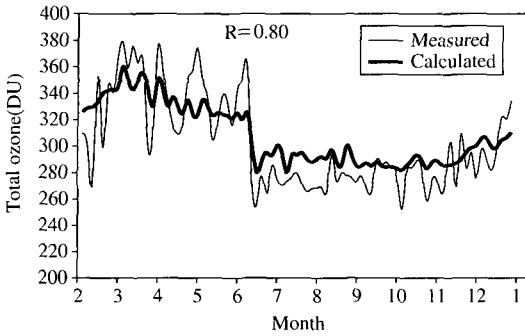


Fig. 9. Intercomparison between calculated and measured daily total ozone amount at Pohang in 1995.

Table 5. Difference between calculated by PTM and observed daily total ozone amount (DU) at Pohang in 1995.

Time	MBE	RMSE	RMBE (%)	RRMSE (%)
Day	5.5	20.1	2.4	6.7

연구에 사용된 광화학 수치모의는 북반구 30~60°N의 경우 10% 이내의 정밀도 오차 범위를 가지면서 미래 오존전량을 예측할 수 있는 것으로 나타났다. 또한 1995년 포항 기상대의 Brewer 오존분광계의 오존전량 관측자료를 사용하여 동위도에서 얻어진 모형의 일별 평균 계산치를 그림 9에 제시하였다. 광화학 수치모의의 결과는 동서평균의 영향으로 겨울과 초여름 사이에서는 오존전량의 평균 관측값과 유사하였고, 여름과 가을의 경우는 관측값과 유사한 패턴과 함께 다소 과대평가 되었는데, 이들의 상관 계수는 5% 유의수준에서 0.80으로 나타났고, RMBE 및 RRMSE는 각각 2.4% 및 6.7%로 계산값과 관측값간의 구조 및 정밀도에 관한 상대오차가 10% 이내로 나타났다(표 5). 참고로 오존전량의 일 예측값의 경우 결측값은 제외시켰다. 이와 같은 오차에는 한반도 겨울과 봄의 상공에 발생하는 Jet 류와 관련된 성층권/대류권 오존 교환에 따른 유출입량이 포함되어 있다(Kim et al., 2002). 따라서 본 2차원의 광화학모형은 오존전량을 평균하는 경향이 있으므로 지역의 특수성과 Rummukainen (1996)의 연구 결과를 고려할 때 추후 연구에는 3차원 수치모의와 함께 대류권 계면 부근의 복사/화학/역학의 되먹임작용의 향상이 절실히 요구되고 있다.

4. 결 론

본 연구에 사용된 모형은 잔류오일려순환을 이용한 대류권 및 성층권의 2차원 광화학 오존 수송모델로, 경계조건이 설정된 원천 미량기체와 Pinatubo 화산 분출에 기인한 에어러솔 효과를 통해 TOMS 인공위성의 연평균 오존전량을 성공적으로 묘사하였다는데 의의가 있다. 하지만 연직 오존혼합비 및 오존수밀도의 수치모의 결과는 UARS 인공위성 및 포항 오존존데의 관측치에 비해 중심농도와 모델의 정밀도가 다소 낮게 평가되었는데, 이는 2차원 모델이 가지는 위도별 대상평균과 대류권계면 부근 대기역학, 복사 및 화학의 되먹임 효과의 결여 때문으로 간주되었다. 특히 모델에서는 상층 Jet류의 영향을 고려하지 못하였지만 포항 오존존데의 오존수밀도 관측치와의 상관계수가 0.85 이상으로 높은 상관관을 나타냄으로써, 추후 북반구의 경우에 경계시나리오 및 배출량 입력 등의 보다 향상된 자료를 통하여 3차원 화학수송모델의 초기 입력자료로 활용할 수 있게 되었다. 또한 대류권계면 근처에서의 오존의 2차 정점과 관련하여 봄철의 광화학 수치모의 결과는 오존증가가 장거리 수송 및 성층권-대류권 교환에 기인하였다는 가능성을 제시하였다.

2차원 광화학수송모형을 이용하여 오존전량을 수치모의한 결과, 북반구 30~60°N의 TOMS 오존전량과 포항 Brewer 오존분광계의 오존전량 관측치에 대한 상관계수가 각각 0.85와 0.80으로 나타났고, RMBE 및 RRMSE에 대해서는 각각 ±10% 이내의 낮은 구조 및 정밀도 오차를 나타내었다.

본 2차원 광화학수송모델은 오존층과 에어러솔 복사강제를 추정하는 3차원 화학수송모델의 초기 입력자료를 구성하는데 직접 활용되고 있다. 하지만 본 2차원 모델의 진단 결과 오존혼합비의 연직분포를 추정함에 있어 구조적 오차 및 정밀도 오차를 포함하고 있으므로, 본 모형의 질적인 향상을 위해서는 성층권 및 대류권에서 오존 및 에어러솔 뿐만 아니라 온실기체 등의 생성·수송·소멸과 관련된 성층권 기온, 복사 및 광화학적 메커니즘과 역학적 수송의 상호 되먹임작용을 묘사할 수 있는 on-line의 접합형 모형 연구가 필요한 것으로 나타났다.

참고 문헌

- 기상연구소(1998) 지구대기조성변화 감시(III), 환경부 선도 기술개발사업 보고서, 579pp.
- Andrew, D.G. and E. Molnityre (1978) An exact theory of nonlinear waves in a Lagrangian-mean flow, *J. Fluid. Mech.*, 89, 609-646.
- Baird C. (1995) *Environmental Chemistry*, W.H. Freeman and Company, 432pp.
- Brasseur G. and M. Bertin (1978) The action of chlorine on the ozone layer as given by a zonally averaged two-dimensional model, *Pure Appl. Geophys.*, 117, 437-447.
- Dopplick, T.G. (1972) Radiative heating of the global atmosphere, *J. Atmos. Sci.*, 29, 1278.
- Dunkerton, T. (1978) On the mean meridional mass motions of the stratosphere and mesosphere, *J. Atmos. Sci.*, 35, 2325-2333.
- Garcia, R.R. and S. Solomon (1983) A numerical model of the zonally averaged dynamic and chemical structure of the middle atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 88, 1379-1400.
- Holton, J.R. (1981) An advective model for two-dimensional transport of stratospheric trace species, *J. Geophys. Res.*, 86, 11989-11994.
- Isaksen, I.S.A. (1980) The tropospheric ozone budget and possible man-made effects, in proceedings of the quadrennial ozone symposium edited by J. London, International Association of Meteorology and Atmospheric Physics, 845-852.
- Johnston, H.S., M. Paige, and F. Yao (1984) Oxygen absorption cross sections in the Herzberg continuum and between 206 and 327 K, *J. Geophys. Res.*, 89, 11661-11665.
- Kida H. (1983) General circulation of air parcels and transport in the stratosphere and troposphere derived from CCM, 1, Mean mass flow in the lower stratosphere, *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, 61, 171-186.
- Kim, Y.K., H.W. Lee, J.K. Park, and Y.S. Moon (2002) The stratosphere-troposphere exchange of ozone and aerosols over Korea, *Atmospheric Environment*, 36, 449-463.
- Louis J.F. (1974) A two-dimensional transport model of the atmosphere, Ph. D. thesis, Univ. of Colo., Boulder.
- Mahlman, J.D. and W.J. Moxin (1978) Tracer simulation using a global general circulation model: Results from a mid-latitude instantaneous source experiment, *J. Atmos. Sci.*, 35, 1340-1374.
- Michelsen, H.A., R.J. Salawitch, P.O. Wennberg, and J.G. Anderson (1994) Production of O(1D) from photolysis of O₃, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2227-2230.
- Miller, C., D.L. Filkin, A.J. Owens, J.M. Steed, and J.P. Jenson (1981) A two-dimensional model of stratospheric chemistry and transport, *J. Geophys. Res.*, 76, 202.
- Moortgat, G.K., R. Meller, and W. Schneider (1993) Temperature dependence (256~296 K) of the absorption cross-sections of bromoform in the wavelength range of 285~360 nm, the tropospheric chemistry of ozone in the polar regions, Springer-verlag, Berlin, 359-369.
- Murgratroyd, R.J. and F. Singleton (1961) Possible meridional circulation in the stratosphere and mesosphere, *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, 87, 125.
- Newell, R.E., J.W. Kidson, D.G. Vincent, and G.J. Boer (1974) The general circulation of the tropical atmosphere and interactions with extratropical latitudes, 2, MIT Press, Cambridge, Mass, 235pp.
- Rodhe, H. and I.S.A. Isaksen (1980) Global distribution of sulphur compounds in the troposphere estimated in a height/latitude transport model, *J. Geophys. Res.*, 85, 7401-7409.
- Rummukainen, M. (1996) Modeling stratospheric chemistry in a global three-dimensional chemical transport model, SCTM-1 model development, Finnish Meteorological Institute Contribution, 258pp.
- Stordal, F. (1983) Numerical model investigations of human influences, Ph. D. thesis, Univ. of Oslo, Norway.
- Solomon, S., R.R. Garcia, and F. Stordal (1985) Transport processes and ozone perturbations, *J. Geophys. Res.*, 90, 12981-12989.
- Stordal, F., I.S.A. Isaksen, and K. Horntveth (1985) A diabatic circulation two-dimensional model with photochemistry: simulations of ozone and ground released tracers, *J. Geophys. Res.*, 90, 5757-5776.
- Tung, K.K. (1982) On the two-dimensional transport of stratospheric trace gases in isentropic coordinates, *J. Atmos. Sci.*, 39, 2330.
- Tung, K.K. (1984) Modeling of tracer transport in the middle atmosphere in dynamics of the middle atmosphere, Terra Scientific, Tokyo, Japan, 412-444.
- Vupputuri, R.K.R. (1979) The structure of the natural stratosphere and the impact of chlorofluoromethanes on the ozone layer investigated in a 2-D time dependent model, *Pure Appl. Geophys.*, 117, 448-485.
- WMO (1998) Scientific assesment of ozone depletion, EPA, 495pp.