발 간 등 록 번 호
11-1360620-000262

ISBN
979-11-92280-09-7

연직오존 분석을 위한 오존존데 관측원리 및 표준운영절차

Standard Operation Procedure for ECC Ozonesonde

2022. 6.



책임운영기관
국립기상과학원 적극성 | 도전성 | 창의 | 고객상생

서 문

오존존데는 지표에서 30 km 이상의 고도까지 연직 오존을 관측하기 위해 설계된 풍선비양 장비이다. ECC(electrochemical concentration cell) 타입의 오존존데는 가장 안정적이고 높은 정확도를 갖는 것으로 알려져 있으며, 전 세계 100개 이상의 지점에서 50년 이전부터 널리 사용되고 있다. 오존존데는 자료는 오존의 경향성 분석, 위성 알고리즘에 사용되는 기후값 산출 및 위성 관측값의 교정 등에 널리 활용된다.

본 보고서는 국제 오존존데 전문가 그룹, ASOPOS(Assessment of Standard Operating Procedures of Ozonesondes)에 의해 발간된 최신의 오존존데 표준운영절차(WMO GAW Report No. 268, 2021)를 토대로 작성되었다. ASOPOS 전문가 그룹은 2004년부터 WMO/GAW의 후원을 받아 주기적으로 오존존데 자료를 평가하고 ECC 오존존데의 국제 비교 실험을 수행하고 있다. ASOPOS의 오존존데 운영 가이드북은 2014년에 처음 발간되었으며(GAW Report No. 201, 2014), 2015년부터 수행된 재사용된 오존존데 자료 분석 및 2017년의 오존존데 국제비교실험(JOSIE; Thompson et al., 2019) 결과들을 바탕으로 최근 새로운 오존존데 표준운영절차를 발간하였다(WMO GAW Report No. 268, 2021).

기상청에서는 포항 기후변화감시소에서 1994년부터 현재까지 ECC 오존존데를 이용한 연직오존 관측을 수행해오고 있다. 오존존데의 준비 및 비양은 2021년까지 최초의 매뉴얼을 준수하였으나, 최신의 표준운영절차와 일부 차이가 있어 기존 오존존데 운영절차의 개정이 필요하게 되었다. 본 보고서는 다양한 실험과 경험을 토대로 작성된 ASOPOS 전문가 그룹의 WMO 오존존데 표준운영절차에 따라 현장에서 사용하는 오존존데 운영절차를 표준화하고 규격화하였다. 이를 통해 오존존데 자료의 품질을 개선하고 국제적으로 신뢰성을 확보하여 자료 활용을 활성화하고, 지구대기성분 감시 및 기후변화 대응에 기여하고자 한다.

목 차

제1장 오존존데를 이용한 연직오존 관측

1.1 지구대기의 오존 ····· 1
1.2 연직오존의 관측 ····· 2
1.3 오존존데 개요 ····· 3
1.4 오존존데 관측 원리 ····· 4
1.5 감지용액 농도에 따른 기기 특성 ····· 6

제2장 오존존데 성능 및 자료처리

2.1 개요 ····· 9
2.2 기기 편의 ····· 9
2.3 성층권 관측 성능 ····· 11
2.4 대류권 관측 성능 ····· 11
2.5 SO_2 등의 지역 오염으로 인한 영향 ····· 13
2.6 존데 성능에 영향을 미치는 요인 ····· 14
2.7 오존존데 자료처리 ····· 30

제3장 오존존데 관측 절차

3.1 오존존데 표준운영절차 ····· 32
3.2 ECC 감지용액 준비: Cathode와 Anode ····· 34
3.3 오존존데 및 테스트유닛 ····· 40
3.4 오존존데 사전준비 절차(비양 3일~30일 전) ····· 41
3.5 오존존데 당일 준비 절차 ····· 46
3.6 풍선꾸러미와 존데비양 ····· 52
3.7 장애 대응 ····· 53
3.8 ECC 오존존데 컨디셔닝 및 사전 준비를 위한 체크리스트 ····· 54

참고문헌 ····· 58

제 1 장

오존존데를 이용한 연직오존 관측

1.1 지구대기의 오존

지구 대기에서 오존은 성층권에 90%, 대류권에 10%가량이 존재하는 것으로 알려져 있다. 오존은 태양 성분 중 인체에 피부암, 백내장 등의 각종 질환을 일으킬 수 있는 자외선을 흡수하는 특성을 갖는데, 성층권의 오존은 지구로 들어오는 이 같은 유해 자외선을 차단하여 생태계를 보호하는 중요한 역할을 수행하고 있다. 이 밖에도 오존은 상당량의 태양에너지를 흡수하여 지구 복사에너지 균형 및 대기대순환과도 직접적인 연관성을 갖기 때문에 기후변화 감시를 위해 반드시 살펴야 할 대기조성성분이다(Williamson et al., 2014; WMO/UNEP, 2019).

성층권에서 오존이 형성되는 과정은 식 1.1.1과 같다. 오존은 산소분자(O_2)가 자외선으로 인한 광해리 작용을 통해 2개의 산소원자(O)로 분해되고, 이 산소원자가 다시 산소분자(O_2)와 결합하여 오존(O_3)을 생성한다. 한편, 오존은 자외선에 의한 광해리 작용을 통해 다시 산소분자와 산소원자로 분해되는데, 이러한 연속적인 과정을 오존-산소 사이클(Ozone-Oxygen cycle) 또는 챔프먼 사이클(Chapman cycle)이라 한다.

$$
\begin{aligned}
O_2 &\xrightarrow[\lambda < 242.5\ nm]{h\nu} 2\,O \\
O + O_2 &\longrightarrow O_3 \\
O_3 &\xrightarrow[\lambda < 308\ nm]{h\nu} O + O_2 + Energy \\
O_3 + O &\longrightarrow 2\,O_2
\end{aligned}
\qquad \text{(식 1.1.1)}
$$

오존전량의 전지구적 분포는 대기대순환에 기인한 전지구 오존순환(Brewer-Dobson circulation)의 영향을 크게 받는다. 이로 인하여 일반적으로 저위도 지역에서 작고 극지방으로 갈수록 높은 값을 보이며, 북반구의 경우 봄철에 가장 높은 값을, 가을철에 낮은 값을 나타낸다.

성층권의 오존은 산업화 과정에서 인위적으로 발생하는 염화불화탄소(CFCs)와 오존을 파괴하는 기타 할로겐화 물질들을 일컫는 오존고갈물질(Ozone Depleting Substances, ODS)들로 인해 급격히 파괴될 수 있다. 상대적으로 안정한 특성을 가진 오존고갈물질은 서서히 성층권까지 이동하여 자외선에 의해 염소, 또는 브롬 이온과 같은 자유라디칼 촉매를 배출하게 되며, 이들은 오존분자를 산소분자로 변화시키는 오존 파괴반응을 촉진시킨다.

이 중 가장 대표적인 반응이 염소분자의 오존 파괴 반응인데 이 반응에서 염소 원자는 반응 후에서도 여전히 살아남아 연쇄적으로 반응을 일으켜 성층권에 존재하는 오존을 심각하게 파괴한다(식 1.1.2). 특히, 온도가 매우 낮은 극 지역에서는 낮은 기온으로 인해 오존 파괴가 극대화되는데 1985년 남극 상공에서는 대기 중의 오존이 최대 70%까지 감소한 사실이 보고되었다. 이에 전세계적인 오존변화 대응협의체가 구성되었고, 오존고갈물질의 사용을 규제하기 위한 몬트리올 의정서가 1987년 채택되었다. 몬트리올 의정서를 통해 전세계적으로 오존고갈물질의 사용이 제한되었고, 그 결과 전지구적으로 오존은 점차 회복되는 추세를 보이고 있다.

$$\begin{aligned} Cl + O_3 &\longrightarrow ClO + O_2 \\ ClO + O &\longrightarrow Cl + O_2 \end{aligned} \qquad \text{(식 1.1.2)}$$

그러나 여전히 남극과 북극에서는 큰 오존홀이 나타나고 있으며, 이는 대기대순환을 통해 전지구적으로 영향을 미치고 있다. 또한 극 지역처럼 심각한 수준은 아니지만, 그 밖의 지역에서도 오존고갈물질들로 인한 오존 파괴가 일어날 수 있으며, 종관적인 기상 특성에 따라 오존의 농도가 급변하기도 한다. 따라서, 인류 생존과 직결되는 유해 자외선의 위협에 대응하기 위해 성층권 오존 농도의 지속적인 감시는 기후변화 감시의 필수 항목으로 여겨지고 있으며, 지상 관측망 또는 위성을 통한 전지구적 관측이 수행되고 있다.

1.2 연직오존의 관측

연직적으로 오존은 대부분이 성층권에 집중된 분포를 갖지만(그림 1.2.1), 대류권에 존재하는 10%가량의 오존 또한, 지구대기 및 인류에 지대한 영향을 미친다. 대류권의 오존은 주로 지표의 오염원에서 배출된 질소산화물의 광화학 반응을 통해 형성되며, 인체가 고농도 오존에 노출될 경우 눈이나 호흡기 손상뿐만 아니라 폐기능 저하를 유발하기도 한다. 그 밖에도 대류권의 오존은 식물 생장에도 영향을 미쳐 농작물 생산량을 감소키는 등 인간활동에 다양한 피해를 주기 때문에 주요 대기오염물질로 간주되어 감시 및 관리되고 있다. 한편 대기의 전지구적인 순환 및 종관적인 운동은 대류권계면 부근에서 성층권과 대류권의 오존이 상호 교환(Stratosphere-Troposphere Exchange, STE)되는 현상을 유발하며, 이는 예기치 못한 지상의 고농도오존 사례 또는 성층권 오존량의 급변 등을 발생시킨다. 따라서, 이러한 연직적인 오존의 이동, 그리고 성층권과 대류권 오존의 변화 등을 감시하기 위해 오존 수직분포의 관측 및 연구가 매우 중요하다(김지영 등, 2000).

오존의 수직분포는 오존존데, 라이다, Dobson과 Brewer 오존분광광도계(Umkehr 방법) 등의 지상관측 또는 인공위성 관측을 통해 얻어진다. 기상청은 1995년부터 현재까지 포항에서 매주 1회씩 오존존데를 통한 연직 오존을 관측을 실시하고 있다. 오존존데 관측 자료는 관측요원이 1차적으로 관측환경 및 특이사항을 검사하여 작성한 일지를 바탕으로 분석요원이 2차 품질관리를 수행하여 대외적으로 배포되며, 오존과 관련된 다양한 연구들에서 활용되고 있다(Shin et al., 2020; Baek et al., 2017; Park et al., 2012).

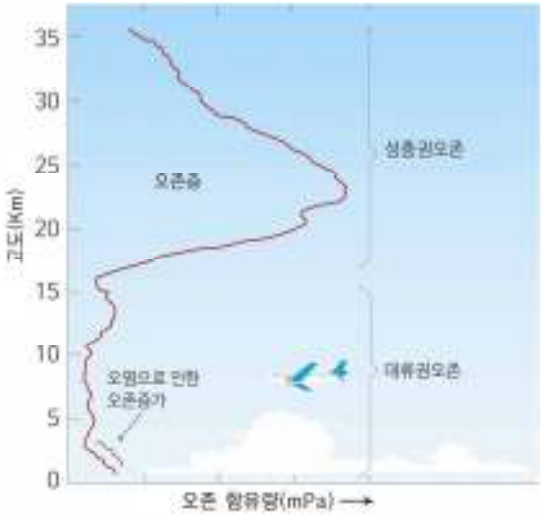


그림 1.2.1 지구대기의 연직오존 분포(기상청, 2017)



그림 1.2.2 포항 기후변화감시소

1.3 오존존데 개요(GAW Report No. 268, 2.1절 참조)

일반적인 연직오존의 관측 시스템은 그림 1.3.1과 같다. 정상적인 비행 중에 오존존데는 측정된 센서 전류, 펌프 온도, 그리고 표준 공기학적 매개변수들(압력, 온도, 습도 및 GPS로 유도된 압력과 바람 방향 및 속도를 포함한 GPS 위치 정보 등)의 실시간 전송을 위해 인터페이스 장치를 통해 라디오존데와 연결된다. 최신 라디오존데에는 GPS 위성항법을 기반으로 바람을 산출한다. 한편, 지상국으로 전송된 오존 자료는 추가적인 분석 및 품질관리 절차를 통해 처리된다.

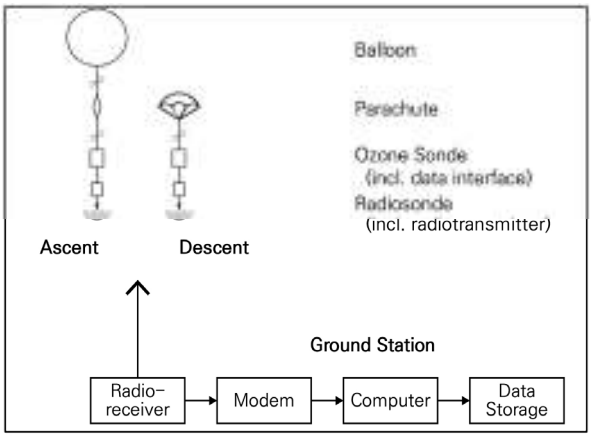


그림 1.3.1 오존존데 관측 시스템 구성

지난 50년 동안 전 세계 오존존데 관측소에서 사용된 오존존데는 전기화학 농도전지(the Electrochemical Concentration Cell, ECC), 브루어 매스트(the Brewer-Mast, BM), 그리고 탄소 요오드 전지(the carbon iodine cell, KC96) 세 가지 유형으로 구분되며(Smit, 2014), 이들은 모두 포집된 오존을 전류로 전환하는 전기화학적 방법을 기반으로 한다. 세 가지 존데 유형 모두 관측 원리는 비슷하지만 기기의 외형 및 설계방식에서 차이가 있으며, 현재는 ECC 유형의 오존존데가 전 세계적으로 가장 널리 사용되고 있다. KC96 존데는 2008년까지 일본

기상청(JMA)에서 사용하였으나 2008년 이후 ECC 존데로 전환되었고, BM 존데를 사용하던 대부분의 지점들 역시 1980년대 초(캐나다)와 1990년대(벨기에, 스위스, 호주 등)에 ECC로 각각 전환되었다. 독일의 Hohenpeißenberg 지점의 경우 유일하게 1967년 시작된 BM 오존존데로 여전히 관측 시계열을 이어가고 있는 것으로 알려져 있다.

1.4 오존존데 관측 원리(GAW Report No. 268, 2.2절 참조)

ECC 오존존데(Komhyr, 1969)는 전기화학 농도전지법을 통해 오존의 농도를 측정한다. 이 방법은 산화-환원 반응에 따른 요오드화칼륨(KI) 감지용액에서의 오존 적정(titration)을 기반으로 한다.

$$2\ KI + O_3 + H_2O \rightarrow I_2 + O_2 + 2\ KOH \qquad \text{(식 1.4.1)}$$

ECC 오존 센서는 음극(Cathode)과 양극(Anode) 챔버 역할을 하는 두 개의 단극 셀로 구성된 전기화학 전지를 사용한다. 테플론(또는 가공 플라스틱) 재질의 두 단극 셀에는 서로 다른 농도의 KI 용액에 백금 망으로 된 전극이 담겨 있다. 두 챔버는 Cathode와 Anode 전해질의 혼합을 방지하기 위해 이온브릿지를 통해 서로 이어져 있으며, 이것은 Cathode와 Anode 전해질이 서로 섞이지 않으면서 이온이 이동하는 경로를 제공한다.

ECC는 Cathode와 Anode 챔버에 각각 0.03~0.06 mole/L(= 0.5%~1.0% KI)와 약 8 mole/L (포화된 KI)의 서로 다른 농도를 가진 KI 용액으로부터 기전력을 얻기 때문에 별개의 외부 전위가 필요치 않다. ECC 오존 센서를 도식화하면 그림 1.4.1과 같다. 약 8×8×14 cm 크기의 센서는 스티로폼 상자(~19×19×25 cm)에 동봉된다. 테플론으로 제작되어 화학적으로 비활성인 가스 샘플링펌프는 더 낮은 농도의 KI 감지용액이 들어있는 Cathode 셀을 통해 대기 중의 오존을 기포로 만들어, 산화 환원 반응에 의해 "자유" 요오드분자(I_2)를 증가시킨다. 기포의 교반작용(stirring action)에 의해 운반된 "자유" I_2는 Cathode와 접촉하여, 2개의 전자를 받아 다시 $2I^-$로 변환된다. 반면, 백금-Anode 표면에서 I^-는 두 개의 전자를 방출해 I_2로 전환된다. 셀의 전체 반응은 다음 식과 같다.

$$3\ I^- + I_2 \rightarrow I_3^- + 2\ I^- \qquad \text{(식 1.4.2)}$$

원칙적으로는, 오존분자 하나가 두 개의 전자를 외부 전자회로로 흐르도록 유도한다. 즉, 배경전류 I_B [μA]가 보정된 이후, 전기화학 셀의 외부 회로에서 발생한 전류 I_M [μA]은 감지용액의 오존 흡수율과 직접적으로 연관된다. 결과적으로, 공기 샘플링펌프의 유량 Φ_{P0} [cm^3s^{-1}], 펌프온도 T_P [K], 오존센서의 총 효율 η_T 를 알 때, 관측된 오존분압 P_{O3} [mPa]은 다음 식과 같이 구해진다.

$$P_{O3} = \frac{R}{2F} * \frac{T_P}{(\eta_P * \eta_A * \eta_C * \Phi_{P0})} * (I_M - I_B) \qquad \text{(식 1.4.3)}$$
$$= 0.043085 * \frac{T_P}{(\eta_P * \eta_A * \eta_C * \Phi_{P0})} * (I_M - I_B)$$

상수 0.043085는 페러데이 상수의 2배수(두 개의 전자가 전기회로를 흐르기 때문에)에 대한 기체상수(R=8.314 J $K^{-1}mole^{-1}$) 비율로 결정된다. 센서의 총 효율 η_T 는 다음으로 구성된다.

η_P = 압력의 함수인 펌프 유량효율(flow efficiency)
η_A = 포집된 가스상 오존이 액체상으로 전환하는 흡수 효율
η_C = Cathode 감지용액에서 흡수된 오존이 요오드로 변환되고, 최종적으로 관측된 셀 전류 I_M 으로 전환되는 효율

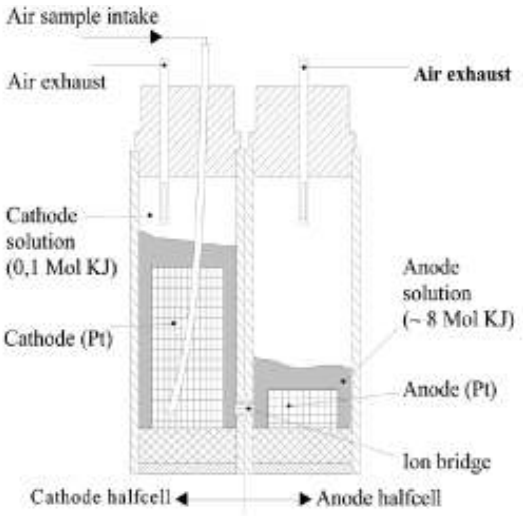


그림 1.4.1 전기화학 농도센서 셀 도식.

현재, 사용되고 있는 ECC 오존존데 센서는 대부분 SPC(Science Pump Corporation)와 ENSCI(Environmental Science Corporation) 사에서 생산되고 있으며, 각각 SPC-6A와 ENSCI-Z라는 모델명을 갖는다(그림 1.4.2, 표 1.4.1). 이들은 모두 ECC 타입으로 설계되었고 대체로 비슷하지만 세 가지 차이가 있다.

(a) 전기화학셀의 재질: SPC-6A는 테플론, ENSCI-Z는 합성 플라스틱
(b) 이온브릿지(두 제조사 모두 자세히는 알려져 있지 않음 [제조사특허(proprietary)])
(c) 철제 프레임 외형: SPC-6A의 전기화학셀은 존데 철제프레임에 고정만 되어 있는 ENSCI-Z에 비해 철제프레임과 기기적으로 더 결속되어 있음

이러한 작은 차이들은 동일한 조건에서 같은 감지용액으로 관측했을 때 약 4~5%가량의 성능 차이를 유발할 수 있다.



그림 1.4.2 SPC와 ENSCI 사에서 각각 생산된 SPA-6A(왼쪽)과 ENSCI-Z(오른쪽) 오존존데

표 1.4.1 ECC 오존존데 모델과 제조사[Johnson et al., 2002]

Manufacturer	Model Number	Years Manufactured	Design Changes
Science Pump	1A	1968	Initial ECC ozonesonde model
Science Pump	3A	1968–1981	Rectangular pump
Science Pump	4A	1978–1995	Switch to cylindrical piston pump
Science Pump	5A	1986–1997	Start of digital data acquisition
Science Pump	6A	1995-present	Drilled hole in Teflon base of the pump for thermistor to measure internal pump temperature
EN-SCI, DMT, EN-SCI[1]	1Z & 2Z	1993-present	Moulded plastic sensor cell & drilled hole in the Teflon base of the pump for a thermistor to measure internal pump temperature

[1] EN-SCI started production in 1993. In early 2011 the EN-SCI was bought by Droplet Measurement Technologies (DMT, Boulder, USA), who continued to manufacture this sonde model under their name. In 2016, EN-SCI was spun off by DMT. A new company continues manufacturing these sondes under the name EN-SCI.

1.5 감지용액 농도에 따른 기기 특성(GAW Report No. 268, 2.3절 참조)

오존존데를 비양하는 동안 전기화학 전지의 전류 I_M 과 펌프온도 T_P 는 각각 전류-전압 변환기(I/V)와 써미스터로 측정되며, 이들은 모두 ECC 존데와 라디오존데 사이의 인터페이스 전자장치에 통합되어 있다. 존데 기기별 "배경전류" I_B 와 가스 샘플링펌프의 초기 유량 Φ_{P0} 는 사전 준비절차 중에 실험실 환경에서 측정된다. I_B 의 특성은 수 년동안 매우 중요한 주제였으며, 아래 2.6.6절에서 더 자세히 다룰 것이다(Thornton and Niazy, 1982; 1983; Smit et al., 1994, Vömel et al., 2020, Tarasick et al., 2021).

펌프효율 η_P 는 압력이 감소함에 따라 떨어지게 되며, 이는 1000~3 hPa 압력의 펌프 유량 교정 실험들로부터 얻어진 경험적인 펌프효율 테이블로 설명할 수 있다. 대부분의 조건(완전 흡수)에서 액체상의 감지용액으로 포집되어 들어오는 기체상 오존의 흡수 효율, η_A 은 1.0에 가까우며,

O_3에서 I_2로의 전환효율(즉, O_3가 I_2로 화학적으로 모두 전환되는 화학양론에 해당함) 또한 중성의 pH 조건 하에서 약 1.0이기 때문에 식 1.4.1의 반응에서 $\eta_C \approx 1$ 이다. 대개 인산수소나트륨(sodium-hydrogen phosphate) 버퍼가 pH를 중성인 7.0으로 유지하기 위해 Cathode 감지 KI-용액에 첨가된다.

Johnson et al.(2002)의 연구에 의하면, Cathode 감지용액 농도에 따라, 오존이 요오드로 전환되는 화학양론 비율(Stoichiometric ratio)이 1.00에서 1.05-1.20까지 증가할 수 있다. 이러한 화학양론의 증가는 주로 인산염(phosphate) 버퍼에 의해 야기되며, KI 농도에 대해서는 의존성이 더 낮았다(그림 1.5.1). 한편, KBr-농도의 영향은 크지 않았으며, 그 역할은 잘 알려져 있지 않다.

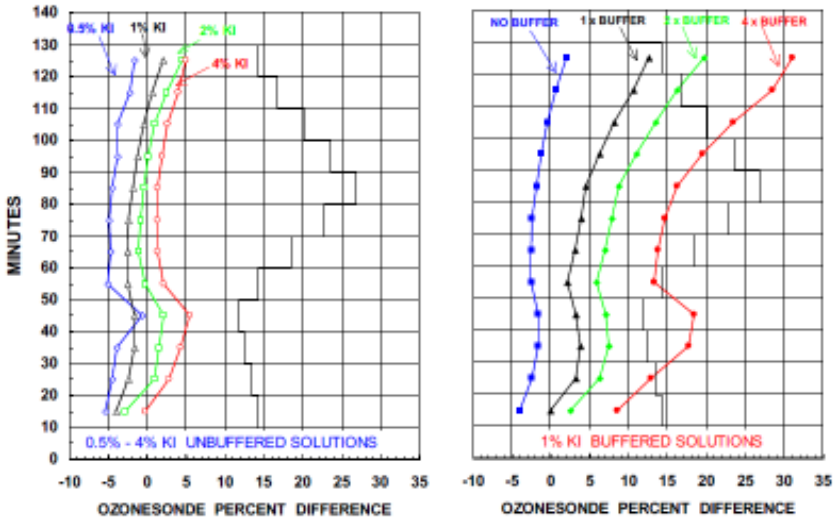


그림 1.5.1 (왼쪽) 다양한 unbuffered 요오드화칼륨(KI) 농도의 Cathode 감지용액에 대한 지상 오존존데 민감도 검사결과; (오른쪽) 1% KI 버퍼 감지용액에 대해서 버퍼 농도를 0에서 4배로 달리함에 따른 민감도 변화[Johnson et al., 2002]

표 1.5.1은 가장 널리 사용되는 세 가지 Cathode 감지용액 타입(SST)를 나타낸다. SST1.0 (1.0% KI and full pH-buffer)은 Komhyr (1986)에 제시된 가이드라인에 근거한 통상적인 감지용액이다. SST0.5 (0.5% KI and half pH-buffer)는 1996년 이후 EN-SCI Corporation (1996)이 그들이 제작한 오존존데 제품에 대해 권장하는 Cathode 감지용액이다. 세 번째인 SST0.1은 다른 두 SST에 비해 버퍼를 낮게 변화시켜 1.0%의 KI와 1/10의 buffer를 사용한다. SST0.1은 2005년 이후 모든 NOAA/GML 관측소들에서 사용되고 있다 (Sterling et al., 2018). NOAA/GML 관측소들에서는 1998년부터 2005년까지 pH-buffer와 KBr 없이, 2.0%의 KI를 사용한 용액을 Cathode 셀에 사용했었지만(Johnson et al., 2002) 그 이후로는 더 이상 사용하지 않고 있다.

표 1.5.1 ECC 오존존데의 Cathode 셀에 가장 일반적으로 사용되는 감지용액 종류(SST)별 시약 비율. Anode 감지용액으로는 KI가 포화된 Cathode 용액이 사용됨.

Sensing Solution Type (SST)	KI [g/L]	P_H-Buffer		KBr [g/L]
		$NaH_2PO_4.H_2O$ [g/L]	$Na_2HPO_4.12H_2O$ [g/L]	
SST1.0: 1.0% KI & full buffer [a]	10	1.250	5.0	25
SST0.5: 0.5% KI & half buffer [b]	5	0.625	2.5	12.5
SST0.1: 1.0% KI & 1/10th buffer [c]	10	0.1250	0.5	25

(a) *Komhyr [1986]*, SPC-6A instruction manual [*Science Pump Corporation*, 1996]
(b) ENSCI-Z instruction manual [*ENSCI Corporation*, 1996]
(c) *Sterling et al.* [2018]

제 2 장

오존존데 성능 및 자료처리

(GAW Report No. 268, 3.3절 참조)

2.1 개요

오존존데는 90~120분 동안 지상에서 풍선이 터지는 고도(~35 km)까지 상승하며, 오존센서와 가스 피스톤펌프는 굉장히 넓은 범위의 기온과(+40°C~-90°C) 기압(1000~5 hPa) 조건 하에서 작동하게 된다. 약 100 hPa 이상의 고도에서부터 오존존데 펌프효율은 고도에 따라 감소하기 시작한다. 또한 약 25 hPa 이상의 고도에서는 감지용액이 순간적으로 끓을 수도 있지만 용액의 급격한 증발과 냉각을 통해 다시 안정한 상태로 돌아오게 된다. 이러한 일련의 과정들 때문에, 수신된 자료의 신뢰도를 확보하기 위해서는 실제 대기와 모의된 조건들 하에서 표준운영절차의 성능에 대한 주기적인 평가가 매우 중요하다. 이러한 평가들은 오존 표준을 확립하기 위한 다수의 현장 캠페인과 환경 모의챔버 실험들을 통한 오존존데 상호 비교들로부터 얻어진다.

2.2 기기 편의

ECC 오존존데는 1970년대 초반 처음 개발된 이래로 기기와 활용 절차에 대한 몇 번의 변화를 겪었다(Johson et al., 2002). 이러한 변화들은 계통적 오차를 유발할 수 있으며, 경향성 추정에도 영향을 미칠 수 있다. 초기의 JOSIE (Jülich OzoneSonde Intercomparison Experiment)와 BESOS (Balloon Experiment on Standards for Ozonesondes) 실험들 (Smit et al., 2007; Deshler et al., 2008)은 ENSCI-Z와 SPC-6A 오존존데 간의 관측값 차이를 통해 존데 구조의 미세한 차이에 의해서 존데 반응이 달라질 수 있음을 입증했으며, 이 밖에도 제조사나 준비절차의 변화 또한 관측값에 영향을 줄 수 있음을 보였다.

이 두 가지 ECC 타입의 오존존데는 동일한 Cathode 감지용액을 사용했을 때 약 5%의 차이를 보였다. 두 존데 모두 0.5%의 KI와 half buffer를 사용했을 때에 비해 1.0%의 KI와 full buffer를 사용했을 때, 5% 더 높은 오존값을 나타냈다. 최근의 WCCOS 실험에서는 새로운 존데(JOSIE 2009, JOSIE-SHADOZ-2017)와 다시 컨디션을 수행한 존데(JOSIE 2010)를 통해 이러한 차이들을 확인하였고, 재사용된 존데들의 경우 약 5%의 다소 낮은 정확도를 보이긴 했지만, 새로운 존데와 1%~2% 내의 일치성을 보임을 확인했다. 이러한 발견들은 이중풍선(dual balloon)을 활용한 현장 관측과도 일치했다(e.g. Deshler et al., 2017). 비록 이러한 차이의 원인들은 아직 정확히 규명되진 않았지만, 이 편의들은 합리적으로 일치했고, Deshler et al., (2017)에 제시된 전환함수(transfer function)를 통해 제거될 수 있다 (단, 식 2.6.1의 추가적인 전환효율(conversion efficiency) 불확실성 ±5%가 발생).

열대 지역의 연직 환경만을 모의했던 JOSIE-SHADOZ-2017은 대류권계면 부근의 민감한 오차가 NOAA에서 채택한 1.0% KI와 0.1 buffer(SST0.1)의 low-buffer 용액을 사용하여 크게 감소될 수 있음을 보였다. 여기서 큰 오차는 아래 2.6.6절에서 설명하게 될 Cathode 셀에서의 보조 화학반응과 관련된 더 긴 시간 상수들로 인한 복합적인 시간반응에 기인한다. 이 오차는 준비절차의 변화를 통해 자료처리에서 크게 개선될 수 있다(2.6.6절: Tarasick et al., 2021; Vömel et al., 2020).

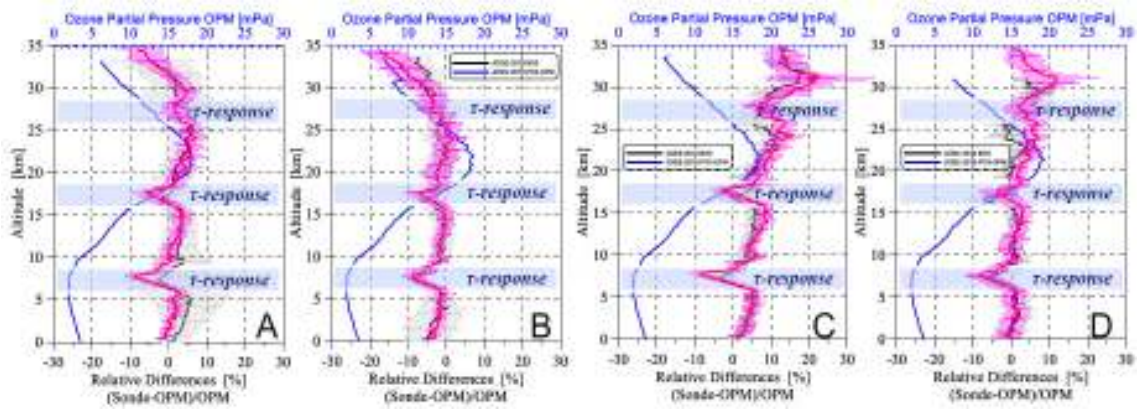


그림 2.2.1 JOSIE-2009/2010. WCCOS에서 수행된 SST1.0과 SST0.5 감지용액들에 대한 각각 18개 SPC-6A와 ENSCI 오존존데와 오존 UV-광도계 (OPM)의 비교 결과(A: OPM과 SPC-6A/SST1.0, B: SPC-6A/SST0.5, C: ENSCI/SST1.0, D:ENSCI/SST0.5). 붉은 실선은 새 오존존데로, 검은 실선은 재사용한 존데로 각각 분석.

최근의 오존존데-위성 비교결과들은 ENSCI 오존존데를 사용한 다수의 지점들에서 2013년부터 반응에 확연한 차이가 있었으며(Stauffer et al., 2020), 그 원인은 현재 조사 중에 있다. 이러한 특징이 규명되면 이 편의는 이와 관련된 추가가적인 불확실성과 함께 전환효율을 정량화하는 전환함수(transfer function)에 의해 보정될 수 있을 것이다. 편의의 변화는 인위적 조작이나 드리프트가 없는 신뢰할 수 있는 오존존데 자료를 유지하기 위해 존데협의체에 의해 정확히 기록되어야 한다. 이처럼 오존존데에 대한 지속적인 감시와 검토가 있어야만 이 기기가 위성 시계열자료와 비교 및 병합되거나 장기간 경향성 분석을 위한 전환기준값(transfer standards)으로 사용될 수 있다. Hubert et al.(2016)은 존데 관측결과를 총 14개의 경사면-관측 위성들 및 라이다와 비교하는 종합적인 분석을 수행하였다. 또한, IAGOS 항공기 자료와의 비교연구(Staufer et al., 2013; 2014; Zbinden et al., 2013; Tanimoto et al., 2015; Tarasick et al., 2019b)는 대류권의 편의를 독자적으로 조사할 수 있었다. 이처럼 존데 비교실험들을 정기적으로 이어가고, 현대식 UV-흡수 표준(BIPM, 2019; Hodges et al., 2019)에 대해 적절히 교정된 UV 광도계 기준값을 통해 존데 관측값을 평가하는 것은 매우 중요하다(e.g. Tarasick et al., 2019b).

2.3 성층권 관측 성능

다수의 현장 비교실험들이 1970년 이래로 수행되어 오고 있다(e.g. SPARC-IOC-GAW, 1998). 초기의 많은 비교실험들은 독립적인 기준 프로파일 없이 오존존데들끼리만 비교를 수행했지만(Attmanspacher and Dütsch, 1970; 1981; Kerr et al., 1994), 이후의 비교실험들은 오존존데와 다른 기술로 얻어진 기준 프로파일들을 사용하였다(e.g. Hilsenrath et al., 1986; Aimedieu et al., 1987; McDermid et al., 1990; Komhyr et al., 1995; Beekmann et al., 1994; 1995). JOSIE 실험실 연구에서는 모의된 상승 환경에서 관측된 존데를 OPM(고속응답 이중빔 UV 흡수 광도계)과 비교하였다(Smit et al., 2007). 1990년대 이전에는 부족한 자료로 인해 확실치 않지만, 최소한 1990년 이후부터는 적절하게 준비된 ECC 오존존데가 28 km 이하의 고도에서 전반적으로 3%~5%의 정확도를 보였다(Smit et al., 2007; Kerr et al., 1994; Deshler et al., 2008; Liu et al. 2009). ECC 존데의 반응은 기기 모델의 변화에도 불구하고, 앞서 언급했던 ENSCI와 SPC 모델들 간의 차이를 제외하면 지난 50년에 걸쳐 안정적으로 유지되었다. 장기 관측 지점들에서 시공간 일치된 오존전량 분광광도계 측정값들에 대해 어떠한 경향성도 나타내지 않는다는 사실은 오존존데가 안정적인 관측값을 갖는다는 사실을 뒷받침한다.

게다가 오존존데 평가 캠페인들에서도 볼 수 있듯이, 지상기반 오존전량 관측기기들(Dobson spectrophotometer, Brewer, or Pandora) 또는 위성기반 기기들과의 상호비교를 통해 다수의 관측소들에서 주기적으로 오존존데의 성층권 관측 성능을 감시해오고 있다. 오존존데로 추정된 오존전량으로 계산되는 표준화비율(normalization ratio) 또는 표준화지수(normalization factor)는 연직오존 관측값을 오존전량 관측값에 대응시키기 위해 과거에는 반드시 곱해져야만 했었다. 그러나 이것은 현재 더이상 권장되지 않으며, 오존존데의 오존전량을 지상-기반 장비와 비교하여, 자료 품질을 평가하거나 의심스러운 자료를 찾아내는데 효과적으로 활용되고 있다.

2.4 대류권 관측 성능

수십 년 동안, 다양한 실험실 연구들이 오존존데 기기의 신뢰성을 평가하기 위해 수행되어 왔다(Powell and Simmons, 1969; Reid et al., 1996; Tarasick et al., 2002; Smit et al., 2007; Thompson et al., 2007b; Vömel and Diaz, 2010). 수많은 현장 캠페인들은 오존관측에 영향을 주는 심각한 수준의 가스들이 없다면 ECC 오존존데가 3%~5%의 정확도를 가지는 것으로 보고 있다. 또한, 대류권에서는 전반적으로 약 5%~10%의 불확실성을 갖는 동시에 존데 제조사나 준비절차에 의해 대류권에서 ±5% 가량의 편의를 가질 수 있다고 결론내리고 있다(Attmannspacher and Dütsch, 1970, 1981; Hilsenrath et al., 1986; Beekmann et al., 1994; Kerr et al., 1994; Margitan et al., 1995; Deshler et al., 2008).

Tarasick et al.(2019)는 1960년대 후반부터 얻어진 자료들을 상호 비교하였고, ECC 오존존데가 하부 대류권에서 UV-광도계와 비교했을 때 전 기간에 대해서 평균적으로 1%~5%의 낮은 양의 편의와 함께 높은 일치성을 보임을 확인하였다. 또한 SST1.0 용액과 ENSCI 존데를 사용한 지점들에 대해서 대류권 하부에서 4%~8%, 대류권 상부에서 2%~6%의 추가적인 양의

편의를 보임을 확인하였다. 대류권은 성층권보다 오존 농도가 낮아서 기기오차와 변동성의 영향이 더욱 커진다. 그 결과, 역사적으로 WOUDC의 자료들은 지표에서 대류권계면 근처까지 상당히 큰 불확실성을 보이고 있으며(Liu et al., 2009), 이는 현장 실험에서도 동일하게 나타났다(Kerr et al, 1994; Deshler et al., 2008).

관측소의 시계열 자료들을 조사해 보면, 지면 근처의 관측에서 일 변동에 따라 지표 경계층의 오존 농도가 상당히 크게 변화하기 때문에 오존존데를 비양하는 시간은 매우 중요하다. 특히 NO_X가 충분하고 오존 적정(titration)이 거의 완전히 일어나는 도시 지역에서는 아침에 얇은 경계층 내에서 연직적으로 급격한 오존 농도의 변화가 종종 나타난다. 그 예로, Clain et al. (2009)은 남아프리카 이레네 지역에서 일 중 점차적으로 늦은 시간에 오존존데를 띄웠을 때 지면 근처에서 나타난 인위적인 오존의 경향성을 보고한 바 있다(Thompson et al., 2014). 지면 근처의 급격한 오존농도 변화의 또 다른 중요한 원인은 건성 침적과 연직 혼합이 있다(Tang et al., 2011; Galbally, 1968). 만약 오존 파괴필터 제거 이후 오존존데가 비양하기 전 수 분 동안 가동되지 않는다면, 오존존데 반응 시간의 한계로 인해 지면 근처에서 급격한 오존 농도의 변화가 발생할 수 있으며, 이는 자료의 인위적인 특성을 부여한다.

오존존데 프로파일은 BIPM-traceable UV 이중 빔 광도계를 상업용 항공기에 탑재하여 미량기체 농도를 측정한 MOZAIC (measuremets of ozone and water vapour by the in-service Airbus and aircraft) 프로젝트 자료와 비교되었고(Thouret et al., 1998), 2005년 이후 MOZAIC 프로그램은 IAGOS (In-service Aircraft for a Global Observing System)에 의해 이어졌다. MOZAIC/IAGOS 자료는 현재 6대륙을 아우르는 수 만 번의 비행을 통해 얻어졌다. Staufer et al.(2013)은 MOZAIC 오존 관측값을 1994년부터 2009년까지의 Payerne 지점의 오존존데와 궤적매칭 기술을 사용하여 비교하였고, 그 결과 ECC 오존존데와 MOZAIC/IAGOS 프로파일이 5% 이내로 일치함을 보였다. Staufer et al.(2014)는 이 연구를 28개 지점의 오존존데로 확장하였고, 1990년대 중반에는 MOZAIC과 오존존데 자료 사이에 큰 차이가 있었으나 1998년 이후로 중위도와 고위도 지점들에서 이 차이가 5%~10% 이내로 감소하였음을 보였다.

Tarasick et al.(2019b)은 이러한 연구들과 전반적인 오존존데 자료들을 평가한 결과, UV-기준값에 비해 ECC 오존존데가 대류권 하부에서 5±1%, 대류권 상부에서 8±1%의 일치성을 보였으며, 각각 1±5%와 5±5%의 양의 편의를 보임을 보고하였다. 반면, 대류권 상부에서는 오존존데에 의해 보고된 오존농도는 5% 가량 높을 수 있으며, 서태평양의 열대 지역에서는 거의 0에 가까운 오존이 보고되었다(Kley et al., 1996; Rex et al., 2014). 이처럼 매우 낮은 오존값들은 해상의 저농도 오존 급상승 등의 다양한 요인들이 복합적으로 작용한 결과일 수 있다. 이러한 경우, 자료 처리 과정에서 배경 전류를 제거하는 것이 매우 중요해지며, 배경 전류로 인한 불확실성이 상당히 커지게 된다. 이는 자료 처리과정에서 오존에 미리 노출되어 발생한 배경 전류를 처리하는 절차를 통해 보정할 수도 있지만 이에 대한 실질적인 기준은 아직 제시되지 않고 있다.

2.5 SO_2 등의 지역 오염으로 인한 영향

오존존데는 주변 오염으로 인한 Cathode 셀에서의 다양한 간섭 반응들이 보고되고 있다. 이산화황(SO_2)은 오존의 몰 비율을 상쇄시켜 셀 화학반응에서 역효과를 일으키지만, 이산화질소(NO_2), 과산화수소(H_2O_2)와 같은 다른 산화제들은 오존(O_3)이 반응하는 것처럼 KI와 반응해 요오드를 생성할 수 있다. 이러한 양의 간섭 효과는 대개 큰 영향을 미치지 않으며, NO_2의 경우 이 반응이 오존의 약 5%~10%에 불과하다. 한편, NO_2는 오염물질인 일산화질소(NO)가 오존과 반응하여 생성됨에 따라 오존을 제거한다. 일반적으로 이러한 작용은 도시 지역 부근이나 높은 지역 배출원이 있는 지점에서 나타나며, 실제 지표 경계층에서 오존의 손실을 일으킬 수 있다.

Morris et al. (2010)은 이중존데 페이로드에서 O_3와 SO_2를 동시에 측정하여 SO_2의 간섭 반응을 조사했다. 대부분의 지점들에서 거의 모든 시간 동안, SO_2 농도는 O_3에 비해 훨씬 낮았으며(2% 또는 그 이하), 이러한 간섭 반응을 무시하더라도 연직 프로파일 관측값에 큰 문제를 일으키지 않았고, 연직오존 양을 모두 더하는 전량농도에서는 그 영향이 더 적었다.

그림 2.5.1과 2.5.2는 심각한 간섭의 사례를 보여준다. 코스타리카의 산 호세 지점에서 2014년 11월 21일 얻어진 오존존데 프로파일은 이중 존데 비양의 일부를 나타내며, 이중존데로 얻어진 SO_2 농도는 주황색으로, 원시 오존 신호는 파란색으로 표시하였다. 지표의 낮은 오존값은 지역적 질소산화물(NO_X) 소스로 인한 오존 적정과 야간 오존침적의 결과로 볼 수 있다. 그러나 2.0~4.5 km의 급격한 연직오존 농도 변화는 오존존데 관측 지점에서 동쪽으로 30 km 떨어진 Turrialba 화산 분출물의 영향이다.

그림 2.5.2의 독일 율리히 지역 프로파일은 대기경계층(Z=0~2 km) 내의 도시 지역 SO_2와 NO 오염으로 인한 간섭 효과를 보여준다. 관측된 NO_2는 지역적으로 배출된 NO와 오존이 반응하여 생성된 많은 양의 NO_2를 포함했을 가능성이 크다. SO_2는 오존과 반응하지는 않지만 ECC 센서에 음의 오존값으로 작용한다. 경계층의 오존과 NO_X, 그리고 SO_2의 총 합이 경계층 바로 위쪽에서 관측된 오존 값과 필적할 만하다는 것은 주목할 만하다.

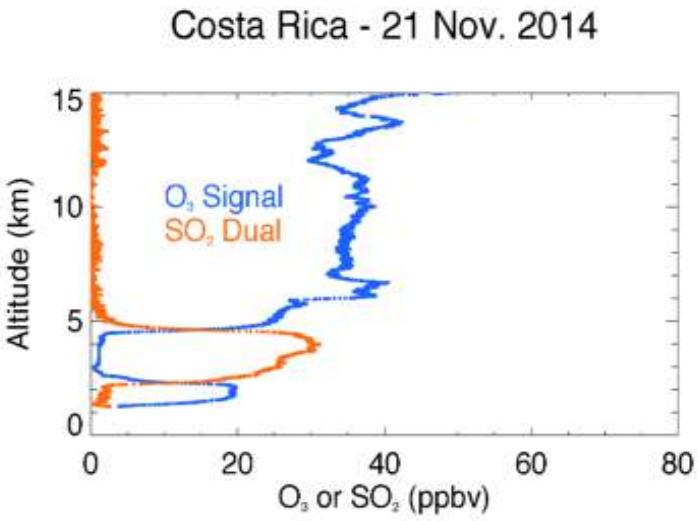


그림 2.5.1 코스타리카 대학의 이중-존데 프로파일. 오존과 SO_2 프로파일은 각각 파란색과 주황색으로 나타냄(Morris et al., 2010).

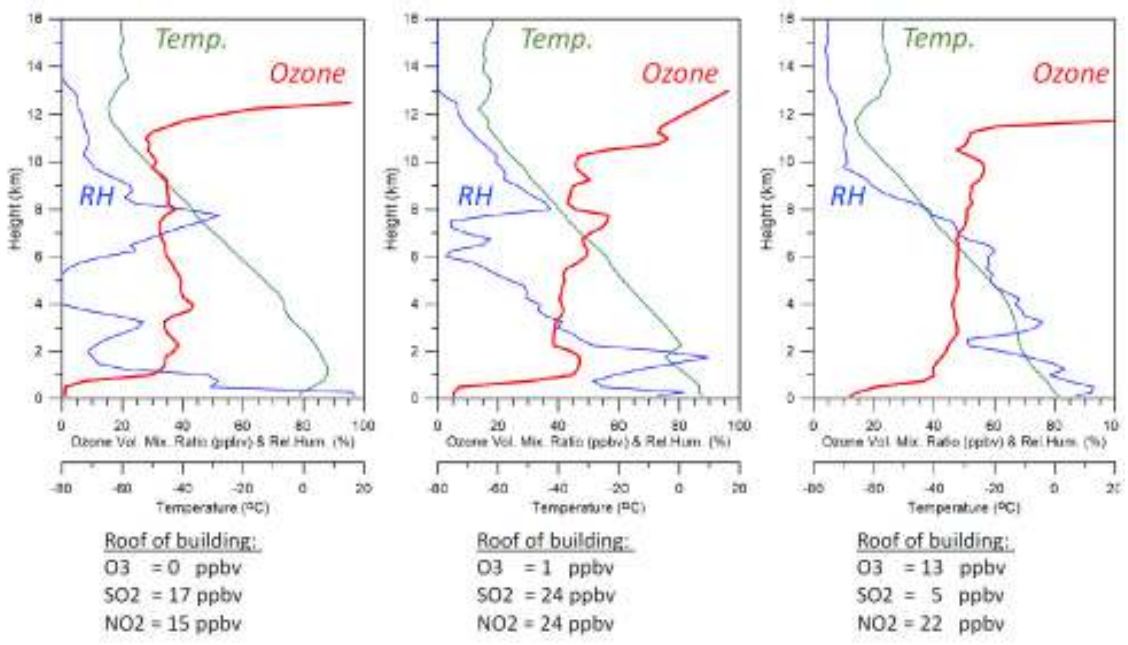


그림 2.5.2 FZ-율리히 지점에서 얻어진 연속된 프로파일. 지표 경계층 내(0~2 km)의 오존 관측값은 SO_2와 NO_2 간섭에 의한 영향을 받음.

2.6 존데 성능에 영향을 미치는 요인

2.6.1 기기 불확실성

측정된 오존 분압 P_{O3}는 1.4절에서 언급했던 몇 가지 요인들에 의해 영향을 받는다(식 1.4.3). 이들 각각의 매개변수들은 모두 불확실성과 연관되며, 이는 각각의 비양마다 변하지는 않는 계통적인 성분들 또는 편의, 그리고 각 비양 시마다 변하는 무작위의 성분들을 포함한다. 이러한 계통적인 성분들은 측정 또는 추정되거나 보정될 수 있지만, 이러한 보정들은 또다시 그들 고유의 불확실성을 유발한다.

첫 번째로, 불확실성들은 무작위의 상관성을 갖지 않는 정규 분포로 가정할 수 있으며, P_{O3}의 전반적인 상대 불확실성은 식 1.4.3에서 P_{O3}를 결정하는 변수들의 불확실성과 결합하여 표현할 수 있다.

$$\frac{\Delta P_{O3}}{P_{O3}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \eta_P}{\eta_P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \eta_A}{\eta_A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \eta_C}{\eta_C}\right)^2 + \frac{(\Delta I_M)^2 + (\Delta I_B)^2}{(I_M + I_B)^2} + \left(\frac{\Delta T_P}{T_P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \Phi_{P0}}{\Phi_{P0}}\right)^2 + \sum \varepsilon_i^2} \qquad \text{(식 2.6.1)}$$

여기서, ε_i항은 다른 요인들로 인한 추가적인 무작위 불확실성을 나타낸다. 실질적으로 오존 분압의 불확실성으로 표현되는 기타 매개변수들(e.g. Deshler et al.(2017)의 전환함수), 그리고 압력좌표계 또는 오존 신호에 대한 시간지연 등에 적용된 편의보정과 관련된 불확실성들

식 2.6.1에 설명된 불확실성들은 매 비양 시마다 무작위로 달라지지만 하나의 비양 내에서는 예측 가능한 방식으로 변화하거나, 변하지 않는 것으로 가정된다. 이러한 매개변수들 중 일부만이 비양 중 측정된 값들(T_P, I_M, η_A, 그리고 제한적으로 펌프 모터속도 등)과 관련하여 무작위의

불확실성을 마찬가지로 갖는다. 교정된(calibrated) 오존 소스를 사용한 실험실 비교 연구들로부터 이들은 전체적으로 1% 미만으로 추정될 수 있으며, 출력신호를 달리할 때(2.6.6절)를 제외하면 대개 무시될 수 있다.

이어서 우리는 이러한 다른 불확실성들과 준비절차 동안 수집된 메타데이터로부터 이들의 기여를 어떻게 얻을 수 있는지에 대해서 다룰 것이다.

2.6.2 지상에서의 펌프 유량 (Φ_{P0})

각 오존존데의 가스 샘플링펌프의 유량(cm^3s^{-1})은 비양 전 지상에서 결정되며, 이를 위해 감지 셀의 가스 배출구에서 거품유량계를 사용한 유량측정이 가장 널리 수행된다.

$$\Phi_{PM} = \frac{100}{t_{100}} \qquad \text{(식 2.6.2)}$$

이 때, t_{100}은 100 ml 체적을 비누거품이 통과하는 시간을 뜻한다.

유량측정의 불확실성 $\Delta\Phi_{PM}$은 측정값들의 표준편차로부터 약 0.1~0.3%(Tarasick et al., 2016)로 추정될 수 있다. 상용 유량 교정을 사용한 자동화된 $\Delta\Phi_{PM}$에 대해서, 표준편차는 대략 그 절반 정도지만, 기기가 깨끗하지 않거나 주기적으로 교정되지 않는다면 드리프트가 발생할 수 있다. 이 같은 실험실 측정과 존데 제조사에서 결정된 유량 사이의 차이는 이보다 더 큰 약 1%의 표준편차를 나타내며, 이는 펌프모터 속도변화 또는 운영자에 따른 편의가 이와 비슷한 크기를 가짐을 의미한다. 따라서, 습윤한 공기에 대해 연속적으로 추정된 $\Delta\Phi_{PM}$은 ±1% 전후이다(Tarasick et al., 2021).

포집된 공기는 감지용액을 통과하여 거품유량계로 주입되기 전에는 대개 포화되지 않는다. 감지용액 또는 거품유량계에서 증발한 물이 펌프에 의해 빨려 들어간 공기의 체적에 더해진다. 측정된 펌프유량에서 이 같은 "습윤 효과"는 C_{PH} 성분을 통해 보정된다(GAW Report No. 201, 2014; Tarasick et al., 2021). 이 보정이 무시할 만한 불확실성을 갖기 위해서 실험실 기온(T_{Lab}) 및 기압($P_{Lab,}$) 그리고 펌프 유입구의 포집공기 상대습도(RH_{Lab})가 측정된다. 만약 $RH_{Lab,}$ $P_{Lab,}$, 그리고 T_{Lab}을 잘 알지 못한다면, 추정값이 사용되며 이러한 경우 보정의 불확실성은 무시할 수 없게 된다.

포집된 공기 온도와 가장 근접한 추정치인 펌프 피스톤 온도 T_P는 외기 또는 T_{Lab}보다 2K 가량 더 높다. 이러한 차이는 ±3%의 추가적인 불확실성을 발생시킨다(Tarasick et al., 2021).

자료처리 권장사항

지상에서 보정된 펌프 유량 Φ_{P0}은 다음 식과 같다.

$$\Phi_{P0} = (1 + C_{PL} - C_{PH}) * \Phi_{PM} \qquad \text{(식 2.6.3)}$$

1) 습도 보정 C_{PH}

$$C_{PH} = (1 - \frac{RH_{in}}{100}) \cdot \frac{e_{sat}(T_{Lab})}{P_{Lab}} \quad \text{(식 2.6.4)}$$

P_{Lab} = 실험실 기압 [hPa]
T_{Lab} = 실험실 기온 [K]
$e_{sat}(T_{Lab})$ = T_{Lab}에서의 포화수증기압 [hPa]
RH_{in} = Cathode 셀 유입구 기류의 상대습도 [%]

공기유입구가 공기를 건조시키지 않는 단순 기체(오존파괴) 필터를 통과할 때, RH_{in}은 RH_{Lab}과 같다. 만약 "무오존"을 얻을 수 있는 더 진보된 가스 필터 기술이 사용된다면, 공기 역시 건조해질 것이다 (즉, RH_{in}=0).

포화 수증기압 $e_{sat}(T_{Lab})$에 대해서는 Magnus-Teten(Murray, 1967)과 같은 몇 가지 경험식을 사용할 수 있다.

$$T_V = T * (1 + 0.378 * \frac{\frac{RH}{100} * e_{sat}(T)}{P}) \quad \text{(식 2.6.5)}$$

$$Log_{10}(e_{sat}) = \frac{7.5 * t_{air}}{t_{air} + 237.3} + 0.7858 \quad \text{(식 2.6.6)}$$

T_{air} = 외기 온도 [°C]

만약 RH_{Lab}와 T_{Lab}가 기록되지 않았다면, RH_{Lab}(RH_{Low}에서 RH_{high}까지)와 T_{Lab}(T_{Low}에서 T_{high})의 범위를 통해 C_{PH}가 계산되며, 그 불확실성 ΔC_{PH}는 다음과 같다.

$$C_{PH,\,Average} = (C_{PH,\,High} + C_{PH,\,Low})/2 \quad \text{(식 2.6.7)}$$

$$\Delta C_{PH} = (C_{PH,\,High} - C_{PH,\,Low})/(2\sqrt{3}) \quad \text{(식 2.6.8)}$$

2) 펌프 온도 보정 C_{PL}과 그 불확실성 ΔC_{PL}

$$C_{PL} = \frac{T_P - T_{Lab}}{T_{Lab}},\ T_P - T_{Lab} \cong 2K \quad \text{(식 2.6.9)}$$

$$\Delta C_{PL} = \frac{\Delta T_{PI}}{T_{Lab}} \quad \text{(식 2.6.10)}$$

$\triangle T_{PI}$ 는 약 ±0.5 K 정도로 추정됨.

$C_{PH} \ll 1$, 그리고 $C_{PL} \ll 1$이기 때문에 식 2.5.3으로부터 Φ_{P0}의 상대적 불확실성은 다음과 같다.

$$\frac{\Delta \Phi_{P0}}{\Phi_{P0}} = \sqrt{(\frac{\Delta \Phi_{PM}}{\Phi_{PM}})^2 + (\Delta C_{PH})^2 + (\Delta C_{CL})^2} \qquad \text{(식 2.6.11)}$$

2.6.3 펌프효율 (η_P)

100 hPa 미만의 외기에서 가스 샘플링펌프의 효율은 외기의 압력에 따라 점차 떨어진다. 이러한 효율의 변화는 셀 용액에 의해 펌프로 가해진 배압(back pressure)과 펌프 피스톤의 불용체적(dead volume), 그리고 펌프누출 등에 의해 야기된다(Komhyr, 1967; Steinbrecht et al., 1998). Johnson et al. (2002)는 다수의 펌프교정 결과들을 요약하여 정리한 바 있다. 더 최근의 측정치들은 통계적 불확실성 내에서 대체로 일치했지만, Komhyr (1986)과 Komhyr et al. (1995)의 값들과는 크게 차이났다. 이들은 과거 "펌프 유량효율" 또는 "펌프효율 보정"이라 불려왔지만, 현재는 표준 버퍼 감지용액에 대한 펌프효율과 전환효율이 결합된 경험적 곡선(empirical curves)으로 일컬어지고 있다. 장기간 기록된 자료들과의 일관성을 위해서, Komhyr (1986)과 Komhyr et al. (1995)에 보고된 값들은 각각 **K86-Efficiency**와 **K95-Efficiency**로 불리며 여전히 현업에서 권장되고 있지만, 펌프효율이라고는 더 이상 명하지 않고 있다.

Komhyr 곡선들과 함께 관측된 펌프 효율들은 ECC 오존존데에 대해서 외기 압력의 함수이며, 그림 2.6.1과 표 2.6.1에 제시되었다. 여기에는 측정 표준오차가 같이 제시되고 있으며, 이들은 보정의 불확실성에 해당한다.

한편, 펌프효율의 불확실성은 20 km 이하에서는 크지 않지만(100 hPa에서 1.1%), ~20 hPa보다 기압이 낮아지면 급격히 증가하여 25~30 km 이상 고도의 오존존데 전체 불확실성에 크게 기여하게 된다(10 hPa에서 2%~3%, 5 hPa에서 3%~4%).

자료처리 권장사항

서로 다른 두 ECC 존데 타입들에 대해 감지용액 타입에 따라 다른 효율보정 표를 사용할 것을 권장한다.

(a) SST1.0 또는 SST0.5를 사용한 SPC-6A 존데는 Komhyr 1986 (**K86-Efficiency**)
(b) SST1.0 또는 SST0.5를 사용한 ENSCI 존데는 Komhyr 1995 (**K95-Efficiency**)
(c) SST0.1을 사용한 ENSCI 존데는 **NOAA/CMDL 2002** 또는 **JMA 2016**

해당 기압에 대한 불확실성 $\Delta\eta_P$는 표 2.6.1에 제시됨.

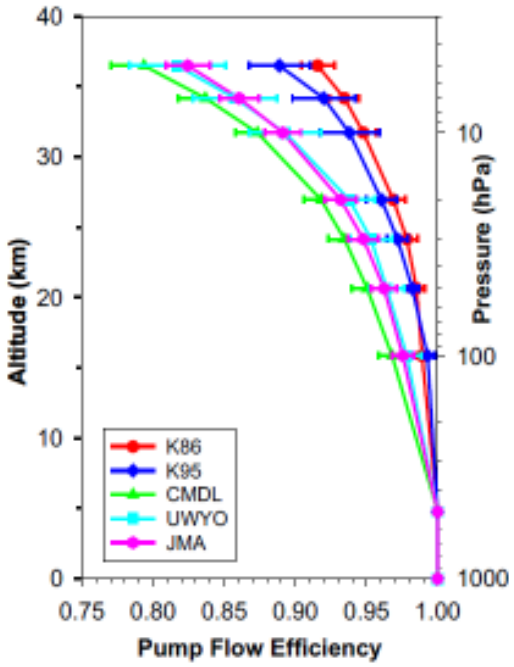


그림 2.6.1 Komhyr (1986)과 Komhyr et al. (1995)에 보고된 대기 압력에 따른 ECC 오존존데들의 펌프효율 (η_P)과 Johnson et al. (2002)와 JMA의 Nakano (personal communication, 2019)에 의해 측정된 펌프효율.

표 2.6.1 Komhyr(1986)과 Komhyr et al.(1995)에 보고된 대기 압력에 따른 ECC 오존존데들의 펌프 효율(η_P)과 Johnson et al.(2002)와 JMA의 Nakano(personal communication, 2019)에 의해 측정된 펌프효율.

Pressure [hPa]	ECC (SPC-6a) *Komhyr*, 1986 K86-Efficiency	ECC (ENSCI) *Komhyr et al.*, 1995 K95-Efficiency	ECC (CMDL) *Johnson et al.*, 2002	ECC (UWYO) *Johnson et al.*, 2002	ECC (JMA) *Nakano*, 2019
1000	1	1	1	1	1
100	0.989 ± 0.005	0.993 ± 0.005	0.968 ± 0.009	0.978 ± 0.011	0.976 ± 0.008
50	0.985 ± 0.006	0.982 ± 0.005	0.951 ± 0.011	0.964 ± 0.012	0.962 ± 0.009
30	0.978 ± 0.008	0.972 ± 0.008	0.935 ± 0.011	0.953 ± 0.015	0.948 ± 0.011
20	0.969 ± 0.008	0.961 ± 0.011	0.918 ± 0.012	0.938 ± 0.018	0.932 ± 0.011
10	0.948 ± 0.009	0.938 ± 0.021	0.873 ± 0.015	0.893 ± 0.026	0.891 ± 0.013
7	0.935 ± 0.010	0.920 ± 0.022	0.837 ± 0.019	0.858 ± 0.029	0.861 ± 0.014
5	0.916 ± 0.012	0.889 ± 0.021	0.794 ± 0.023	0.817 ± 0.034	0.824 ± 0.016

2.6.4 흡수 효율 (η_A)

흡수 효율 η_A는 액상의 Cathode 용액으로 유입되는 가스상 오존의 포집 효율(즉, 물질전달)을 뜻한다. 증발은 오존 흡수에 사용할 수 있는 용액의 양을 감소시키지만, η_A는 액체의 부피 변화에 큰 영향을 미치지 않는다(Komhyr, 1971). 높은 고도에서의 오존 흡수는 낮은 고도에 비해 훨씬 빠른 물질전달(확산) 때문에 훨씬 효과적으로 나타난다(Davies et al. 2003). 따라서, 3.0 ml의

Cathode 용액을 포함한 오존존데에 대해서 η_A는 전 고도를 통틀어 ±1% 미만의 불확실성과 함께 1.00으로 유지된다.

자료처리 권장사항

1) 3.0 ml의 Cathode 용액로 충전된 Cathode 셀

$$\eta_A = 1.00 \qquad \text{and} \qquad \Delta\eta_A = 0.01, \tag{식 2.6.12}$$

2) 2.5 ml의 용액으로 채워진 Cathode 셀은 약간의 보정이 필요함.

$$\eta_A = 1.00\,44 - 4.4 \times 10^{-5} P_{Air} \qquad at\ 100\,hPa < P_{Air} \le 1050\,hPa \tag{식 2.6.13}$$

$$\eta_A = 1.00 \qquad at\ P_{Air} \le 100\,hPa \tag{식 2.6.14}$$

이 보정은 P_0가 지표 기압일 때, ±0.01*P_{Air}/P_0의 추가적인 불확실성이 더해지며, 이러한 경우, 불확실성은 다음과 같다.

$$\Delta\eta_A = 0.01 + \frac{P_{Air}}{P_0} * 0.01 \tag{식 2.6.15}$$

2.6.5 전환효율 (η_C)

흡수된 오존이 측정 셀 전류로 전환되는 효율, η_C는 몇 가지 가능한 손실 과정들과 함께 요오드가 I_2로 전환되는 화학양론(Stoichiometry)을 포함한다. 중화 요오드화칼륨(neutral-buffered potassium iodide, NBKI) 방법의 화학양론은 식 1.4.1과 다른 동시적인 반응들로 인해서 1.0이 아닐 수도 있다(Saltzman and Gilbert, 1959). 가장 중요한 부가반응(side reaction)은 인산염 버퍼와의 반응들이다(Johnson et al., 2002). 손실 과정들은 센서 벽에 대한 오존손실, 용액의 증발을 통한 I_2의 손실, 셀 내부 저항을 통한 손실들, 그리고 드물게 배출구를 통과하는 비말을 통한 용액 자체의 손실 등을 포함할 수 있다.

셀 벽에 대한 손실은 용액 내에서 포집 가스에 대한 확산 시간상수가 반응 시간상수보다 훨씬 적기 때문에 무시할 수 있다. I_2의 손실은 용액 내에서 대부분의 요오드가 I_3^-의 형태로 존재하기 때문에 작게 여겨진다(Tarasick et al., 2002). 추가로, 용액에서 빠져나가는 요오드 또한 Davies et al.(2003)의 실험에서 발견되었다. 내부 저항에 의한 손실(즉, Cathode와 Anode 챔버 사이의 이온브릿지 또는 백금 Cathode 표면에서의 전자이동에 의한 전도)은 쉽게 정량화 될 수 없다. 실제 이러한 손실 과정들은 개별적으로 분리되기 어려울 수도 있지만, 경험적으로 얻어진 전환효율을 통해 고려된다.

비슷한 환경에서 준비하여 비양한 오존존데는 ~28 km 이하의 고도에서 전체적으로 3%~5%의 정확도를 나타내며(Smit et al., 2007; Kerr et al, 1994; Deshler et al., 2008; Liu et al., 2009), 이는 중화 요오드화칼륨(NBKI) 방법에 대한 화학양론의 무작위 불확실성이 3% 미만임을 뜻한다. 한편, 화학양론은 느려진 이차 반응으로 인해 비양 시간에 따라 증가하는 것으로 나타났다(Johnson et al., 2002). 이는 성층권에 해당하는 높은 고도에서 포집된 오존에서 편의를

발생시킬 수 있다. 이에 더하여, 비양 중에 증발을 통한 수분의 손실은 KI와 버퍼 모두의 농도를 증가시키며, 이는 모두 화학양론을 증가시키는 효과를 나타낸다. 이러한 화학양론 효과들은 모두 화학양론(즉, 고도에 따른 전환효율)의 불확실성을 증가시킬 수 있다.

가장 최근에 수행된 환경챔버 또는 풍선기반의 상호비교에서 UV 광도계와의 비교는 반응 비율이 평균적으로 1.0에 가까운 결과를 나타냈으며, ECC 존데가 동일한 위치의 오존전량 측정장비들과 매우 잘 일치함을 보였다. 이것은 앞서 언급한 바와 같이 과거 현업에서 사용된 "펌프효율" (Komhyr, 1986; Komhyr et al., 1995)이 실제로는 오존존데가 비행하는 동안 증가하는 화학양론의 추정값과 펌프 효율 모두를 포함하는 전체적인 보정을 뜻하기 때문이다.

그림 2.6.2는 이것을 더 명확하게 보여준다. 이 그림은 Komhyr(1986) "펌프효율"과 더 최근의, 정확하게 측정된 펌프 효율들 사이의 비율을 보이고 있다. 그림의 곡선들은 고도에 따라 증가하는 모습을 보여주며, 앞서 언급한 오존노출과 시간에 따른 전환효율의 증가를 나타낸다. 이들은 일반적으로 2시간 가량 오존존데가 비양하는 동안 화학양론이 1.00에서 1.05~1.20까지 증가하는 것을 보인 Johnson et al.(2002)의 실험결과와 잘 일치한다. Johnson et al.(2002)에서는 이 같은 화학양론의 증가가 주로 인산염 버퍼 농도에 영향을 받으며, KI 농도에 대해서는 매우 적은 수준의 변화를 보인다고 말하고 있다.

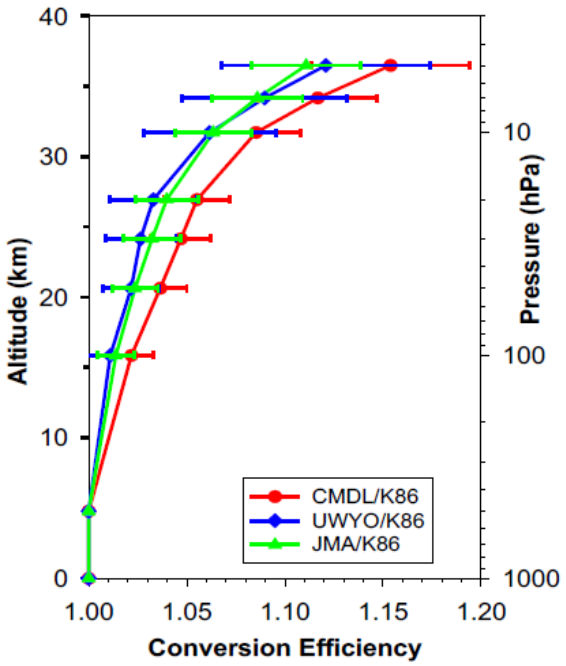


그림 2.6.2 Komhyr (1986) 값에 대한 세 가지 펌프 효율비 측정값들(NOAA의 CMDL, UWYO = Wyoming 대학, JMA의 Nakano)로부터 얻어진 오존존데 비양동안 추정된 전환효율 변화.

즉, Komhyr 펌프보정은 존데가 비양하는 동안 느려지는 부가반응에 따른 화학양론 증가로 인해 증가한 전환효율을 보상한다. 이러한 과정은 오존존데가 평균적으로 1에 가까운 오존전량 표준화지수를 갖기 때문에 상당히 효과적으로 이루어진다. 그러나, 이것은 오직 평균에 대해서만 해당하며, 실제 펌프 효율은 절대적으로 압력의 함수이고 화학양론의 증가는 시간과 오존노출의 함수이다.

자료처리 권장사항

그림 2.6.2의 곡선들은 전환효율에 대한 대략적인 평균일 수 있으며, 실제 이 값들은 센서 구조, KI 용액타입, 그리고 감지된 오존량에 따라 달라진다. 이는 최근 수행되는 연구들의 주제이다 (Tarasick et al., 2021; Vömel et al, 2020). JOSIE의 종합적인 결과는 준비절차와 센서 모델, 고도에 대한 η_C의 변화와 불확실성을 나타낼 새로운 경험적 보정 함수와 셀에서의 화학양론에 대한 더 직접적인 평가를 제공할 것으로 기대된다(Smit et al., paper in preparation). 그때까지는, 관측된 시계열의 균질성을 유지하기 위해 관측소들이 그들의 절차를 바꾸지 않고, 동일한 경험적 보정곡선의 사용을 유지할 것을 권장하고 있다. 본문 내에서, $\eta_C = 1.00$ 이며, 이 같은 경험적 보정곡선에 대해 공표된 불확실성은 표 2.6.1에 제시되었다. 그러나 이들은 전환효율의 불확실성은 포함하지 않는다. 앞서 논의했던 내용과 그림 2.6.2의 추정에 기반해서, 고도와 관계없이 $\Delta\eta_C = \pm 0.03$의 화학양론적 불확실성을 더할 것이 권장된다.

2.6.6 셀 전류 I_M과 배경전류 I_B

센서전류 I_M의 측정 불확실성은 주로 오존존데 데이터 인터페이스 보드의 전류(I)-전압(V) 변환기를 통해 측정한 전류의 정확도에 의해 결정된다. 1.0 μA를 초과하는 전류에 대해 I_M의 불확실성은 ±0.4% 정도로, 1.0 μA 미만의 전류에 대해서는 ±0.004 μA 정도로 낮으며, 이는 인터페이스의 종류에 따라 달라진다(Sterling et al., 2018).

무오존 공기에 노출시킨 ECC 오존존데는 시간과 오존존데, 그리고 준비절차에 따라 변화하는 작은 전류를 생성한다. 이 전류의 특성은 1960년대 ECC 오존존데가 도입된 이래로 계속 우려의 대상이었다. 이 "배경전류"의 개념은 이것이 오존의 반응 때문이라고 설명한 Komhyr (1969)에 의해 명확히 제시되었다. 이것이 사실이라는 증거는 없지만, NO_2와 H_2O_2와 같은 다른 산화물질들이 식 1.4.1을 통해서 요오드를 생성할 수 있고, 0.01~0.03 μA 가량의 미량의 고정적인 배경 전류를 생성할 여지가 있었다(Tarasick et al., 2021). 또한, 3중 요오드화물이 한 셀에서 다른 셀로 전달되는 이온브릿지의 누출 역시 일정 "배경전류"를 생성할 수 있다.

그러나, 일반적으로 무오존 공기에서 측정된 어떤 전류는 사전에 노출된 오존에 기인한다 (Smit et al., 2007, Tarasick et al., 2021; Vömel et al, 2020). 이는 그림 2.6.2에 설명된 화학양론의 시간 변화와 명백한 관련이 있으며, 오존과 버퍼 성분들과의 느린 반응경로(slow reaction pathway)로 인한 시간-변화 성분을 더해서 오존에 대한 ECC 반응이 식 1.4.1에 따른 1차 반응(response)으로 처리될 수 있음을 의미한다. 이들 각각은 오존 유입량에 대해서 시간에 따라 점진적으로 특정 값에 접근하는 것이 확인되었다. 빠른반응(response)에 대해서 이 비율은 1에 가까우며, 느린반응에 대해서는 추정범위가 존재했다(Saltzman and Gilbert, 1959; Johnson et al., 2002; Tarasick et al., 2002; Vömel and Diaz, 2010). 만약 오존존데 출력값(O_3^{sonde})을 오존에 노출된 시간에 따른 두 가지 다른 과정의 적분값이라 한다면, 시간간격 Δt의 오존 유입량(O_3^{true})에 대한 반응(response)에서 O_3^{sonde}의 변화는 다음의 합으로 모델링될 수 있다.

$$\Delta O_3^{fast}(t) = (O_3^{true} - O_3^{fast})(1 - e^{\frac{-\Delta t}{\tau}}) \qquad \text{(식 2.6.16)}$$

또한,

$$\Delta O_3^{slow}(t) = 0.07 * (O_3^{true} - O_3^{slow})(1 - e^{\frac{-\Delta t}{\xi}}) \qquad \text{(식 2.6.17)}$$

여기서 τ는 "빠른" 주반응(response)의 시간상수(약 20초) 이고, ξ는 "느린" 보조반응의 시간상수(약 20분)이다. 느린반응 규모에 대한 경험적인 값 0.07은 Johnson et al.(2002)를 통해 얻어졌으며, 감지용액 타입에 따라 달라진다.

잡음이 없는 경우, 식 2.6.16은 출력신호로부터 오존 유입량, O_3^{true}를 산출하는데 사용될 수 있다(차분하여(differencing) 시간반응으로 나누고, 느린성분을 빼 줘서). 일반적인 잡음이 존재할 때, 이 차분(differencing)은 주 반응지연(약 20초)을 제거하는 결과를 만들지만, 그림 2.6.3의 붉은색 곡선보다는 몇 배 더 많은 잡음을 포함한다(Vömel et al., 2020). 반면, 식 2.6.17은 느린성분을 정확히 계산하는데 사용될 수 있다. $O_3^{true}(t) \approx O_3^{sonde}(t)$를 첫 번째 추정값으로 가정하면, 두 단계(two-step)의 반복을 통해 그림 2.6.3의 녹색 곡선이 만들어지고, 이 녹색 곡선을 빼 줘서 얻어진 오존이 파란색 곡선에 해당한다. 식 2.6.16의 1차 반응은 보정이 수행되지는 않았지만, 느린반응은 제거되었다. 이러한 신호성분은 느리게 변화하기 때문에 이 과정에서 눈에 띄는 잡음은 더해지지 않는다.

녹색 곡선으로 표현된 느린반응은 일정한 오존 유입량에 대해서 존데 반응시간에 따른 증가를 설명할 수 있고, 오존 유입량이 0이 될 때 해당 반응의 느린 감쇠 또한 설명할 수 있다. 따라서 이것은 앞서 논의했던 시간에 따라 변화하는 배경전류 성분의 변화(behavior)를 설명한다.

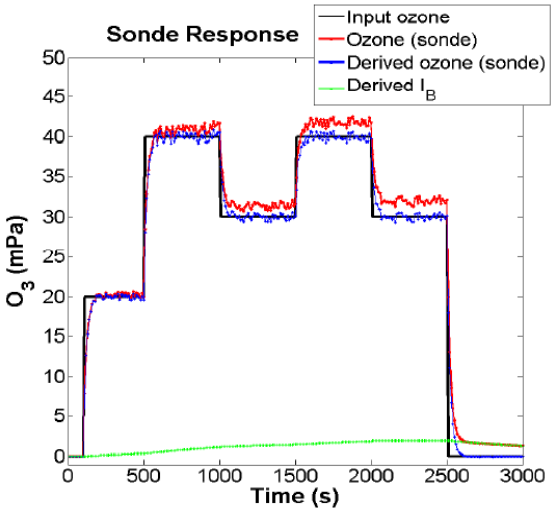


그림 2.6.3 τ =20초이고 ξ =20분일 때, 오존 유입량 변화(검은색)에 대해 모델링된 ECC 오존 센서의 반응(붉은색). 붉은색 곡선 O_3^{sonde}는 식 2.6.16과 식 2.6.17의 빠르고 느린 성분들이 시간 t까지 모두 더해진 값임. 파란색 곡선은 계산된 느린 반응(배경 전류)을 나타내는 녹색 곡선을 뺀 후 얻어진 오존.

이전 JOSIE 실험 자료를 기반으로 한 분석은 이 같은 과정이 정확도를 개선할 수 있다고 말하고 있다(그림 2.6.4: Tarasick et al., 2021, 그림 2.6.5: Vömel et al., 2020). 이러한 초기의 결과들은 오존존데들의 배경전류 처리를 개선하기 위한 유망한 방법을 제시하였지만, 비양 조건들 또는 존데와 존데 간에 식 2.6.16과 식 2.6.17의 항들이 어떻게 달라지는지, 그리고 배경 전류의

변화를 실제로 그들이 얼마나 잘 모의했는지를 보여주는 추가적인 실험들이 더 필요하다. 현재 이에 대한 조사들은 JOSIE 결과들을 통해 진행되고 있다.

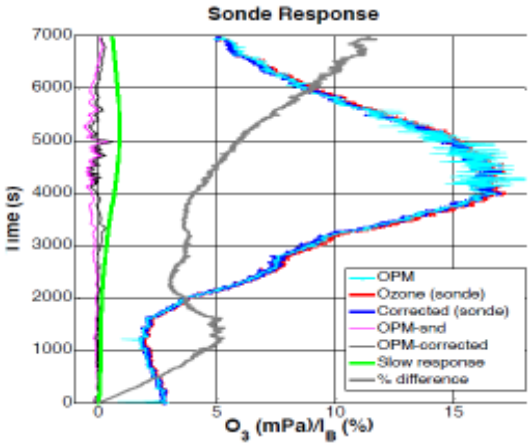


그림 2.6.4 JOSIE-1996의 ECC 오존 센서 반응. 붉은색 곡선은 배경 전류와 펌프 효율 (Komhyr, 1986)에 대한 표준보정을 적용한 초기 존데 프로파일을 나타냄. 파란색 곡선은 표 2.6.1의 CMDL 펌프 효율 보정을 사용하여 느린 반응을 계산한 녹색 곡선을 뺀 이후 얻어진 프로파일임. 경도가 큰 지역에서 최대 1 mPa의 변화를 보이며, 챔버 OPM과의 일치성이 크게 개선됨. 회색 곡선은 전체 반응에 대한 느린반응의 비율을 나타냄. [Tarasick et al., 2021]

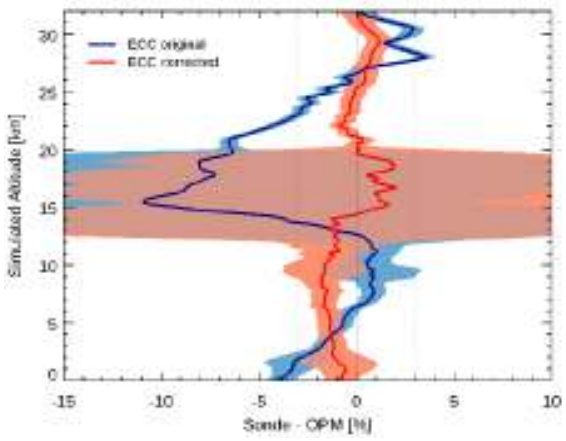


그림 2.6.5 JOSIE 2017동안 수행된 77번의 모의실험들에서 얻어진 ECC와 OPM 혼합비 비교 결과. 기존에 보고된 차이는 파란색으로; 보정된 자료를 사용해 계산된 차이는 붉은색으로 나타냄. 음영이 표시된 영역은 표준오차를 나타내며, 점선은 ±3%에 해당함. [Vömel et al., 2020]

자료처리 권장사항

1) 셀 전류 측정값 I_M

측정된 센서전류(I_M)의 불확실성은 주로 존데 데이터 인터페이스 보드의 전자(전류-전압 변환기)에 의해 생성된 전류 측정치의 불확실성에 의해 결정된다(Sterling et al., 2018).

a. $\Delta I_M = \pm\ 0.005\ \mu A$ at $I_M < 1.00\ \mu A$ (식 2.6.18)

b. $\Delta I_M = \pm\ 0.5\%\ of\ I_M$ at $I_M > 1.00\ \mu A$ (식 2.6.19)

2) 배경 전류 보정값 I_B

앞서 설명한 바와 같이 "배경전류"는 대개 일정하지 않으며 여러 가지 원인들이 있을 수 있기 때문에 배경 또는 오프셋으로 설명하는 것이 적절치 않을 수 있다. 이는 최근 수행되는 연구들의 주제이며(e.g. Tarasick et al., 2021; Vömel et al, 2020), 이 보정과 관련된 ASOPOS 패널들의 권장사항은 추후 달라질 예정이다. 관측소들은 추후 재처리가 가능하도록 준비절차의 메타데이터와 함께 셀 전류와 펌프온도를 기록해 두는 것이 매우 중요하다. 이 문제를 더 잘 이해할 때까지, 경향성 분석을 위한 기존 시계열의 균질성을 유지하기 위해 관측소들이 기존의 준비절차를 바꾸지 않을 것을 권장하고 있다(GAW Report No. 201 (2014)의 절차 유지). 전통적인 자료처리 절차에 따라서, **고정적**(constant) 배경전류 보정(즉, 기압에 독립적인)이 적용되며, 이러한 경우 $I_B = I_{B1}$ (즉, ECC 존데를 10분 동안 약 5 μA의 셀 전류에서 일정량의 오존에 노출시킨 다음 10분 후 측정된 배경 전류)이다. 적정 배경전류 측정값($I_{B1} < 0.07\ \mu A$) 에 대해서, 배경전류 I_B의 불확실성, $\Delta I_{B1} = \pm 0.02\ \mu A$ 정도로 추정된다.

배경 전류 I_{B1}의 변화를 추적하기 위해서는, I_{B1} 측정과 존데 비양 사이의 시간간격을 아는 것이 중요하다.

2.6.7 모터 속도

테플론 재질의 오존존데 피스톤 펌프는 12~18 V 리튬 또는 습식 전지 배터리 팩으로 구동되는 전기모터에 의해 작동한다. 일정한 **RPM**(분당 회전수)과 안정적인 유량 $\emptyset_{PM}$을 전달하기 위해서는 풍선이 상승하는 동안 전압이 12 V 이상으로 유지되는 것이 중요하다. 스트로보스코프(stroboscope) RPM 미터기에 의해 측정된 일부 기기에서 2600 RPM 이상이 나타나긴 하지만 SPC와 ENSCI 모터 모두 2350에서 2450 RPM 범위에서 작동하도록 설정되어 있다. 좋은 모터는 존데가 비행하는 중이나 유량을 체크하는 동안 ±0.5% 미만의 드리프트를 갖는 일정한 RPM을 유지한다. NOAA의 예비 환경챔버 실험(B.J. Johnson, personal communication)에서는 낮은 기온과 변화하는 외기 압력에 노출되었을 때 일부 모터가 ±3%~4%의 드리프트를 가질 수 있음을 보인 바 있다. 오존전량이 3%~8% 가량 "급감(drop-off)"하는 문제 조사의 일환으로 추가적인 실험과 오존존데 RPM의 검사가 수행되고 있다(Stauffer et al., 2020). 오존존데 제조사들은 현재 전자적으로 일정한 RPM을 유지하기 위한 **RPM** 컨트롤러 또는 RPM을 감시하기 위한 회전속도계 기록 시스템을 기기와 함께 제공하고 있다.

2.6.8 가스 샘플링펌프 온도 (T_P)

센서를 통과하는 공기의 유량은 펌프의 테플론 블록 안쪽으로 뚫린 구멍에 위치한 써미스터로 측정된 기온에 따라 달라진다. 전체적인 오존존데 측정 과정에서 펌프 온도는 10~25 K 가량 떨어질 수 있다. 이 같은 "펌프 내부온도"의 측정은 약 0.5 K의 불확실성을 갖는 것으로 추정된다. WCCOS 모의 챔버에서 수행된 실험실 측정연구는 식 1.4.3에 사용된 T_P펌프 온도를 가장 대표할 수 있는 피스톤 온도라 불리는 값이 펌프 내부에 기반한 온도(T_{PM})보다 대략 1~3 K 정도 더 높음을 보인 바 있다.

자료처리 권장사항

보정된 펌프 온도 T_P는

$$T_P = T_{PM} + 3.90 - 0.80 * Log_{10}(P_{air}) \qquad at\ P_{Air} > 3hPa \qquad \text{(식 2.6.20)}$$

이며, P_{Air}는 hPa 단위이다. 이 회귀 피팅과 보정의 불확실성은 $\pm 0.5\ K$ 이다. 마찬가지로 ±0.5 K에 해당하는 펌프 내부에 기반한 온도측정 불확실성을 더했을 때, 이 불확실성들의 합인 $\Delta T_P = \pm 0.7\ K$ 또는 $\pm 0.3\%$가 된다.

2.6.9 센서 반응시간

18~28초에 달하는 존데의 반응시간으로 인한 시간지연은 대기 특성들의 완화(smoothing)와 함께 상승하는 동안에는 약간의 증가 쉬프트를, 하강하는 동안에는 감소 쉬프트를 일으킨다. 따라서, 풍선 상승 속도의 차이는 오존의 연직 경도가 존재하는 지역에서 주어진 고도의 오존 관측값을 다소 다르게 보고하게 된다(e.g. Imai et al., 2013). 그 차이는 다음 식에 비례한다.

$$\frac{\Delta O_3}{\Delta t}\mathrm{Exp}\left[\frac{-\Delta t}{\tau}\right] \qquad \text{(식 2.6.21)}$$

여기서, Δt는 연속적인 측정값 사이의 시간 간격을 뜻하며, τ는 e^{-1} 반응 시간(약 18~28초), 그리고 w가 존데의 상승 속도일 때 $w^* \frac{\Delta O_3}{\Delta z}$, 또는 $\frac{\Delta O_3}{\Delta t}$은 비행 시간에 대한 오존 변화를 나타낸다. 반응 시간으로 인한 무작위 불확실성은 풍선 상승률에 대한 무작위 오차에 비례한다. 일반적인 풍선 상승률의 변동은 오존이 급격하게 변화하는 대류권계면 근처에서 1% 미만의 불확실성을, 다른 대부분의 지역에서는 이보다 더 작은 불확실성은 더한다 (Tarasick et al., 2016; 2021).

오존 프로파일의 디콘볼루션(deconvolution)은 센서 반응 시간으로 인한 편의를 제거할 수 있으며, 이러한 무작위 불확실성의 원인들 또한 무시할 수 있게 만들지만 무작위 오류가 일부 증가하는 비용을 감수해야 한다(Tarasick et al., 2021; Vömel et al., 2020). 이러한 일반적인 디콘볼루션 보정의 영향을 평가하기 위해서 추가적인 연구들이 요구되며, 이것은 특히 위성, 라이다, 그리고 지상 오존의 원격 탐측 결과들과 비교할 때 중요하게 작용할 수 있다.

2.6.10 라디오존데 압력 오프셋

기압의 오프셋은 기기에 탑재된 기압센서를 사용하여 고도를 계산하는 라디오존데 자료에서 자주 나타난다(Stauffer et al., 2014; Inai et al., 2015). 이러한 오프셋은 두 가지 측면에서 오존 프로파일에 영향을 미친다: 첫 번째로, 그들은 고도 프로파일에 쉬프트를 일으켜, 연직적인 오존 피크의 위치를 이동시킨다. 두 번째로 그들은 외기와 오존 분압으로부터 계산되는 오존의 혼합비를 변화시킨다. 기압의 불확실성은 구식의 라디오존데에서 상당히 중요하게 작용할 수 있다. 현재의 모든 라디오존데들은 성층권에서 ±20 m의 일반적인 고도 정확성을 가진 GPS 센서를 사용한다(Nash et al., 2006; 2011; da Silveira et al., 2006). 외기의 압력을 계산하거나 관측된 압력을 보정하는데 GPS 고도를 사용하는 것은 이러한 오차요인을 오존에 대해 0.1~0.3%의 매우 작은 범위까지 감소시킨다.

2.6.11 오존 표준화지수 (N_T)

과거 오존존데 프로파일은 독립적인 오존전량 관측값, TCO에 대해 표준화 또는 규모조정되어 왔다. 이는 오존전량 측정의 불확실성을 연직 프로파일로 전파시키기 때문에 ECC 존데 프로파일의 표준화는 더 이상 권장되지 않는다. 이 불확실성은 풍선 파열고도 이상의 오존량이 추정될 수밖에 없고, 불가피하게 두 기법들에서 사용되는 공기궤에 차이가 존재하기 때문에 상당히 클 수 있다. 또한 표준화는 오전전량 관측값에 영향을 받는 오존존데 관측값을 생성하기 때문에 경향성 연구에서 매주 중요한 문제이며(Morris et al., 2013), 모든 오존존데 관측값들을 WCCOS-오존 광도계(OPM)를 통한 현대식 UV 흡수 표준으로 추적할 수 있게 하려는 목표에 부합하지 않는다.

한편, 표준화지수는 오존존데 프로파일 자료의 품질을 평가하는데 효과적으로 활용될 수 있다. 30 hPa(24 km)까지 도달하는 일반적인 ECC 오존존데에 대해서, 표준화지수는 96%가 0.9~1.1의 범위에, 99%가 0.8~1.2 범위에 들어간다. N_T의 상대적인 불확실성은 6%~10%이다(Tarasick et al., 2021).

이 밖에도, 표준화비율은 존데 시계열자료의 불일치를 식별할 수 있게 해 준다. 그 예로, 위성과 지상기반 기기들과의 오존전량(TCO) 비교실험을 통해서 몇몇 지점들에서 2013년 이후 새롭게 균질화한(homogenized) 두 세트의 자료를 평가하여, 전지구적인 오존존데의 급감을 발견한 바 있다(Thompson et al., 2017; Sterling et al., 2018; Stauffer et al., 2020).

오존존데의 풍선은 대개 10 hPa 부근에서 터지기 때문에, 오존존데로 측정된 프로파일 상부에는 15%~20%의 오존컬럼이 존재한다. 따라서, 나머지 오존컬럼의 양, Ω_R이 오존존데로 얻어진 오존전량에 추가로 더해져야 한다. Ω_R을 계산하는 가장 고전적인 방법은 오존존데 프로파일의 최상층에서 측정된 값과 동일한 혼합비로 나머지 오존컬럼을 가정하는 것이다. 위성 관측은 35 km 이상의 고도에서 오존의 혼합비가 감소하는 것으로 나타나고 있기 때문에, 이 경우 오존존데에서 얻어진 오존전량, Ω_T가 2%~4% 더 높음을 의미한다(SPARC-IOC-GAW, 1998). 따라서, 현재 거의 모든 오존존데 관측소들은 나머지 고도의 오존에 대해서 위성 관측으로 얻어진 오존컬럼을 활용한다(McPeters and Labow, 2012).

자료처리 권장사항

오존전량 표준화지수(N_T)는 오존존데 프로파일에서 얻어진 오존전량(Ω_T)과 독립적인 Dobson 또는 Brewer 분광광도계로부터 측정된 오존전량(Ω_C)을 통해 정의된다.

$$N_T = \frac{\Omega_C}{\Omega_T} \qquad \text{(식 2.6.22)}$$

N_T는 연직 오존존데 프로파일의 선형 규모화(scaling) 지수로 적용하는 것은 권장되지 않으며, 오직 측정된 프로파일의 품질을 평가하는데 사용한다.

존데 TCO (Ω_T)는 적분된 오존존데 컬럼(Ω_S)에 풍선이 터진 고도(Z_B) 이상의 나머지 고도에 대해 추정된 오존컬럼(Ω_R)으로 구성된다.

$$\Omega_T = \Omega_S + \Omega_R \qquad \text{(식 2.6.23)}$$

오존컬럼의 양은 돕슨 유닛으로 표현되며, 표준 기온과 기압 조건(STP, *273.15K, 1013.25 hPa*)에서 1 DU=2.69×10^{16} molecules per cm^2 이다(**1 DU = 1×10-3 atm.cm at STP**).

존데 프로파일로부터 적분된 오존컬럼은 다음과 같다.

$$\Omega_S = \frac{1}{n_0}\int_{Surface}^{Burst} n_{O3}(z)\,dz = \frac{1}{n_0}\sum_{z_i=Surface}^{z_i=Burst} n_{O3}(z_i) \cdot \Delta z_i \qquad \text{(식 2.6.24)}$$

$$n_{O3} = \frac{P_{O3}}{k^* T_{Air}}, \qquad \text{and} \qquad \Delta n_{O3} = \frac{\Delta P_{O3}}{k^* T_{Air}} \qquad \text{(식 2.6.25)}$$

여기서 k는 볼쯔만 상수이고, T_{Air}는 외기의 온도이다. 단, 기포발생 가능성으로 인한 불확실성들 또는 전기적 잡음과 같이 존데가 비양하는 동안 무작위로 변화하는 일부 불확실성들은 무시한다. 이러한 불확실성 요소들은 작고, 연직 적분과 관련이 없기 때문에 적분에 미치는 영향은 작다.

풍선이 터지는 고도에서 대기 꼭대기(TOA)까지의 나머지 오존컬럼은 다음과 같다.

$$\Omega_S = \frac{1}{n_0}\int_{Surface}^{Burst} n_{O3}(z)\,dz = \frac{1}{n_0}\sum_{z_i=Surface}^{z_i=Burst} n_{O3}(z_i) \cdot \Delta z_i \qquad \text{(식 2.6.26)}$$

나머지 오존컬럼은 불확실성에 대한 정보를 함께 제공하는 McPeters and Labow(2012)의 위성 기후값을 사용하기를 권장하고 있다. 한편, 오존 혼합비가 풍선이 터지는 고도 위에서 동일하게 유지된다는 가정은 위성 기후값을 사용하는 것에 비해 더 큰 불확실성을 만들어 내기 때문에 더 이상은 사용하지 않는다.

표준화지수(N_T)의 불확실성은 오존전량 관측의 불확실성($\Delta\Omega_C$)과 나머지 컬럼 추정의 불확실성 가중합($\Delta\Omega_R$), 그리고 지표에서 풍선이 터지는 고도까지 오존 혼합비(또는 분압)의 불확실성들을 적분한 값($\Delta\Omega_S$)이다.

$$\frac{\Delta N_T}{N_T} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\Omega_C}{\Omega_C}\right)^2 + \frac{(\Delta\Omega_S)^2 + (\Delta\Omega_R)^2}{(\Omega_S + \Omega_R)^2}} \qquad \text{(식 2.6.27)}$$

2.6.12 불확실성 수지(Budgets)의 두 가지 예

표 2.6.2는 GAW ASOPOS 2.0에서 권장하는 절차들에 따라 준비된 존데들에 대해 앞서 고려된 요인들로부터 오존존데 프로파일 불확실성들의 규모를 추정하여 나열한 것이며, 이들 대부분은 크지 않은 값을 나타낸다. 배경 전류 불확실성의 추정값을 제외하면, 열대 지역의 대류권 근처에서는 커지긴 하지만, 중위도 대류권계면에서 2%~3% 가량만을 나타낸다. 펌프효율 보정의 불확실성(η_P)은 10 hPa까지 비슷한 크기이다. 초기의 존데들에 대해서 고도 산정의 오차를 야기했던 라디오존데 압력 오프셋은 대부분의 최신 라디오존데가 GPS 고도를 측정하기 때문에 일반적으로 고려되지 않는다. 그러나 전체적인 불확실성 수지에 대해서 압력 불확실성의 민감도를

설명하기 위해 우리는 압력 불확실성을 ±1 hPa로 가정하였다(Nash et al., 2006; da Silveira et al., 2006; Steinbrecht et al., 2008, Stauffer et al., 2014; Inai et al., 2015). 압력 불확실성은 표준화지수에 대해 계산된 불확실성에는 포함하지 않는다. RH_{Lab}, P_{Lab}, 그리고 T_{Lab}이 측정되면 펌프 효율에 대한 RH 보정의 불확실성을 무시할 수 있다고 가정한다.

η_C 의 불확실성(주로 화학량론에 의한)은 3% 대에 불과한 것으로 추정되지만 이것은 잘 알려져 있지 않으며, 고도, 기기의 모델, 그리고 동일한 모델의 존데들 사이의 변화를 특성화할 필요가 있다. 존데 생산 또는 준비절차의 변화는 큰 차이들을 야기할 수 있으며(Smit et al., 2007; Deshler et al., 2017; Stauffer et al., 2020), 이들은 비록 평균적인 편의들에 대해 보정된다 할지라도 큰 불확실성을 더할 수 있다. 오존전량 표준화지수 계산에 대해 추정된 불확실성은 오존전량 측정에 대한 3%로 추정된 불확실성과 함께 전체 프로파일에 걸쳐서 적분된 이러한 불확실성들을 모두 더한 것과 같다(그림 2.6.6과 그림 2.6.7).

표 2.6.2 오존존데 프로파일 불확실성 요인들과 중위도 지점 [Edmonton; Tarasick et al., 2016]과 열대 지점 [Watukosek, Witte et al., 2018]에서 추정된 그들의 규모들. 오존전량 표준화지수 불확실성은 6월 30 km, 1월에 25 km (괄호 안의 값)의 풍선이 터지는 고도에 대해 계산되었다. 모든 인용된 불확실성들은 표준편차의 1배수에 해당한다.

Source	Uncertainty (1σ)		
	Midlatitude (Edmonton)	Tropical (Watukosek)	Confidence
Stoichiometry η_C	±3.0%	±3.0%	low
T_P measurement	±0.3%	±0.5%	high
Φ_{PM} measurement	±1.0%	±1.0%	high
Φ_{PM} RH correction	±0.5%	±0.5%	moderate
Current measurement (interface)	±1.0%	±1.0%	high
η_P pump efficiency	JMA; see Figure 3-4	JMA; see Figure 3-4	high
η_A absorption efficiency	±(1+ P/P$_0$)% (2.5 ml solution) [a] ±1% (3.0 ml solution)	±1%	moderate
Background current	0.02 μA (0.07 mPa)	0.02 μA (0.07 mPa)	low
Ascent rate variation	$\pm 12\% \cdot \frac{\Delta O_3}{\Delta t} Exp\left[\frac{-\Delta t}{\tau}\right]$	$\pm 12\% \cdot \frac{\Delta O_3}{\Delta t} Exp\left[\frac{-\Delta t}{\tau}\right]$	high
Pressure uncertainty	±1.0 hPa	±1.0 hPa	moderate
Total ozone normalization factor	5.0% (7.9%)	4.8% (4.9%)	high

[a] P$_0$ is the surface pressure at the launch site

Correctum in *Tarasick et al.*, 2021:

Equation 10 should read: $\epsilon_{LT} = \frac{1}{O_3}\frac{\Delta w}{w} e^{-\Delta t/\tau} \nabla_t O_3 \Delta t$

Equation 11 should read: $\epsilon_{PO} = \frac{\Delta P}{O_3} \nabla_P O_3$

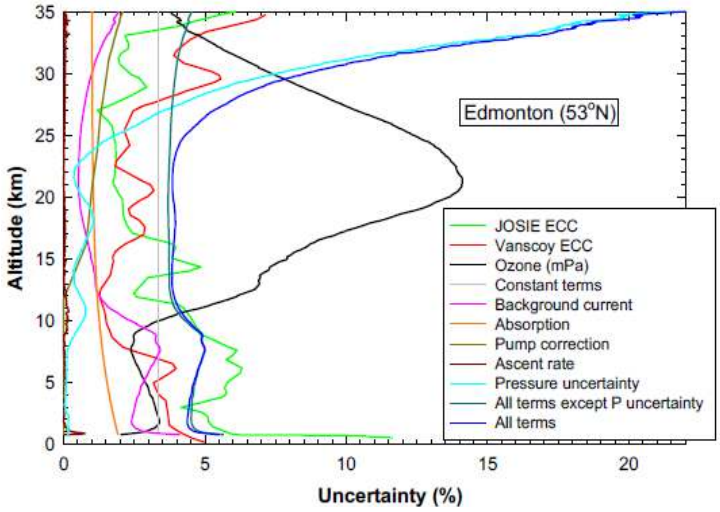


그림 2.6.6 다른 불확실성 항들의 영향을 보여주는 표 2.6.2에 추정된 북반구 중위도 지역 (Edmonton, Canada; Tarasick et al., 2016)의 불확실성 분석 결과. GPS 고도가 사용되지 않는 구식 존데들에 대한 불확실성은 높은 고도에서 압력 편의가 가장 큰 영향을 미침. 또한 JOSIE 1996 비교실험(Smit et al., 2007)과 Vanscoy 1991 비교실험(Kerr et al., 1994) 동안 중위도 기준 프로파일과 차이의 표준변차 프로파일이 함께 제시됨. 이 존데들은 동일한 압력 센서와 비교되었기 때문에 곡선들은 압력 오프셋에 의한 변화를 포함하지 않음.

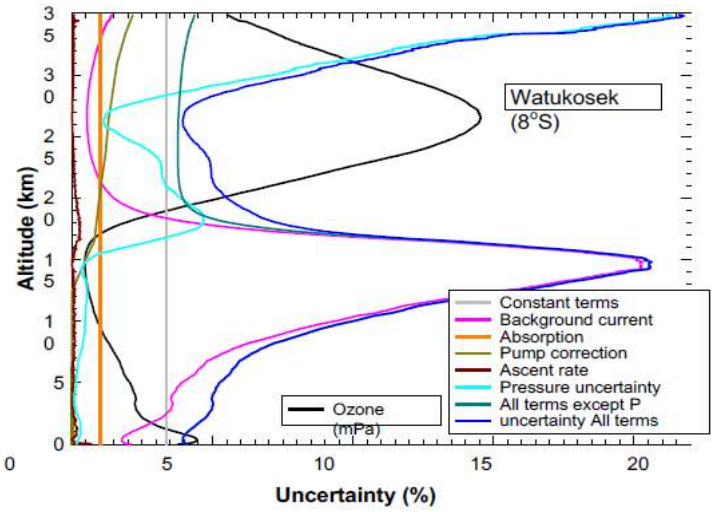


그림 2.6.7 표 2.6.2의 추정값들에 대해 서로 다른 불확실성 항들의 영향을 보여주는 열대 지역 불확실성 분석 결과. 열대지역의 대류권 상부에는 오존이 매우 적기 때문에 이 고도에서 시간 반응 보정을 적용하지 않은 배경전류에 의한 불확실성이 크게 영향을 미침.

2.7 오존존데 자료처리

2.7.1 오존존데 자료 처리 및 보정

전기화학 센서로 측정된 오존 분압 P_{O3}는 식 1.4.3으로부터 센서 전류(I_M), 배경전류(I_B), 전체 효율(η_T), 가스 샘플링펌프 온도(T_P), 그리고 유량(Φ_{P0})에 의해 결정된다. 여기에는 각 P_{O3} 측정값에 대한 전체적인 불확실성이 고려되어야 한다. 앞서, 2.6절에서 우리는 서로 다른 기기적 파라미터들의 불확실성들이 오존 측정값에 기여하는 정도를 살펴보았다. 이렇게 알려진 편의 효과들이 보정된 이후에 남아있는 불확실성들은 무작위적이며 일차 가우시안을 따른다. P_{O3}에 대한 각 성분들의 상대적인 불확실성은 앞서 식 2.6.1을 통해 나타내었다. 표 2.7.1은 오존존데 자료처리에 권장되는 절차들을 제시하고 있으며, 여기에는 P_{O3}와 이들의 불확실성 도출에 사용되는 측정 파라미터들과 관련된 보정 단계들을 포함한다.

표 2.7.1. 식 2.6.1의 보정된 측정 파라미터들(Φ_{P0}, I_M, I_B, T_P, η_A, η_B, η_C)로부터 P_{O3}를 도출하기 위해 권장되는 자료 처리 단계 요약.

식 1.4.3의 보정 파라미터	보정단계	처리단계	식 2.6.1에 대한 절대 또는 상대 불확실성 기여도	섹션
Φ_{P0}	$\Phi_{P0}=(1+C_{PL}-C_{PH})*\Phi_{PM}$ $\Phi_{PM}: t_{100}$ to flowrate C_{PH}: Humidification C_{PL}: Difference T_P to T_{Lab}	식 2.6.3 식 2.6.2 식 2.6.4 식 2.6.9	$\Delta\Phi_{P0}/\Phi_{P0}$ (식 2.6.11) $\Delta\Phi_{PM}=\pm1\%$ of Φ_{PM} ΔC_{PH} (식 2.6.8) ΔC_{PL} (식 2.6.10)	2.6.2
I_M			$\Delta I_M=\pm0.005\,\mu A$ at $I_M\le1.00\,\mu A$ (식 2.6.18) $\Delta I_M=\pm0.5\%$ of I_M at $I_M>1.00\,\mu A$ (식 2.6.19)	2.6.6
I_B	$I_B=I_{B1}$ is constant		$\Delta I_{B1}=\pm0.02\mu A$	2.6.6
T_P	$T_P=T_{PM}+3.90-0.80*Log_{10}(P_{air})$	식 2.6.20	$\Delta T_P=\pm0.7K$	2.6.8
η_A	Cathode cell charged with sensing solution: 3.0 ml 2.5 ml	$\eta_A=1.00$ 식 2.6.13 식 2.6.14	$\Delta\eta_A=0.01$ (식 2.6.12) $\Delta\eta_A$ (식 2.6.15)	2.6.4
η_P	SPC-6A sondes with SST1.0 or SST0.5: K86-Efficiency (*Komhyr*, 1986) ENSCI sondes with SST1.0 or SST0.5: K95-Efficiency (*Komhyr* et al., 1995) ENSCI sondes with SST0.1: NOAA/CMDL 2002 or JMA 2016	표 2.6.1	표 2.6.1	2.6.3
η_c		$\eta_c=1.00$	$\Delta\eta_c=0.03$	2.6.5

2.7.2 자료품질 지시자

일반적으로 각각의 오존존데 프로파일은 새로운 기기로 측정되며, 측정 전에 특성화 및 컨디션이 수행된다. 따라서 자료품질 지시자(Data Quality Indicators)는 개별적인 연직 프로파일의 신뢰성을 평가하기 위해 비양 전 또는 비양 중에 측정된 자료에 전적으로 의존하게 된다. 표 2.7.2는 오존존데 프로파일의 품질을 평가하기 위한 정량적인 기준을 제시한다. 이 기준들은 관측 불확실성의 추정값을 보증하지는 않지만, 존데 성능 및 각 관측자료 신뢰성의 지시자 역할을 할 수 있다. SPC와 ENSCI사의 ECC 오존존데 기기들에 대해서, 표 2.7.2의 일부 파라미터들의 분포를 그림 2.7.1에 제시하였다. 표 2.7.2의 범위를 벗어나는 자료들은 분석에 주의가 필요하기 때문에 제거되었다.

표 2.7.2. GAW 오존존데 네트워크에서 사용된 두 가지 주요 오존존데 센서들을 사용하여 얻어진 오존존데 연직 프로파일 신뢰성 평가 기준. 아래 표시된 지시자들은 감지용액 타입에 대해서는 독립적이지만 사용된 오존존데 센서와는 관련이 있음.

Indicator	ECC SPC	ECC ENSCI-Z	Identifier in WOUDC
Total ozone normalization factor	0.9–1.1	0.9–1.1	TotalOzoneNormalizationFactor
Time to pump 100 ml [s]	25–35	25–35	FlowRateTime
Pump flowrate [ml/min]	170–240	170–240	PumpFlowRate
Response time (1/e) [s]	18–28	18–28	ResponseTimeFast
Pump temperature [K]	278–310	283–310	SampleTemperature
Background current before exposure to ozone [μA]	< 0.03	< 0.03	I_{B0}
Background current after exposure to ozone [μA]	< 0.07	< 0.07	I_{B1}
Pump motor current [mA]	50–120	50–120	PumpMotorCurrent
Pump motor voltage [V]	12–18	12–18	PumpMotorVoltage

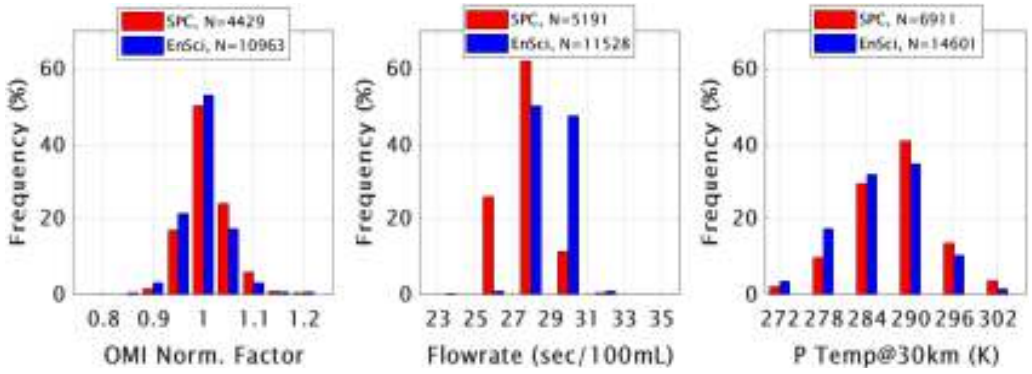


그림 2.7.1. SPC(붉은색)와 ENSCI(파란색) 오존존데 센서들에 대한 ECC 펌프유량, 30 km 고도 펌프온도, 그리고 Aura OMI 위성 자료와 비교를 통해 얻어진 오존전량 표준화지수의 빈도수 히스토그램.

제 3 장

오존존데 관측 절차

(GAW Report No. 268, Annex 참조)

3.1 오존존데 표준운영절차

오존존데 표준운영절차(Standard Operation Procedure, SOP)는 동일한 절차를 따름으로써 정확하고 재현 가능한 오존존데 관측을 수행하기 위해 설계되었다. 일반적인 오존존데 관측소는 오존존데를 테스트하고 부속품을 저장하기 위한 공간을 필요로 한다. 이상적인 실험실 조건이 항상 가능하진 않지만 몇 가지 간단하지만 중요한 가이드라인들을 따름으로써 정확하고 일관된 관측에 도움이 될 수 있다.

1) 센서용액의 준비
- 고순도(reagent grade)의 정제된 화학물질들을 포함한 용액들과 고순도 증류수
- ±0.01 g의 정확도를 가진 저울
- 테스트분동(예: 표준 10 g 분동)을 사용하여 화학물질의 무게를 측정하기 전에 저울의 정확도를 확인
- 시약을 측정하기 전에 깨끗한 측량지 또는 측량용기를 저울에 두고 0을 맞춤
- 제조된 Cathode 용액으로부터 Anode 용액을 준비. KI가 포화된 Anode 용액은 6 ml의 Cathode 용액 당 10 g의 KI가 필요. 저장 후 최소 하루가 지나고 KI 결정이 Anode 용액병의 바닥에 남아 있어야 하며, 이는 Anode 용액이 완전히 포화되었음을 의미.

2) 센서용액의 저장과 주입
- 용액은 어두운 호박색 유리병에 보관해야 하며 가급적 실온(20°C~25°C)에서 보관.
- Cathode와 Anode 병에 준비 날짜 라벨을 붙임
- 오존존데를 준비하면서 Cathode와 Anode 센서 셀을 충전할 때 Cathode와 Anode 용액에 대해 동일한 구분번호를 사용
- 항상 Cathode와 Anode 용액에 별도의 주사기를 사용
- 오존존데 준비 마무리 후 주사기를 깨끗한 증류수로 헹굼

3) 오존 테스트유닛 작동 확인
- UV 램프 작동(오존램프실드 핀 구멍의 푸른빛)
- 오존존데 체크아웃 절차 중 오존존데가 무오존-저농도 오존소스 샘플링을 할 때 5 μA에 쉽게 도달하는지 확인; UV 램프실드가 일부 밖으로 나와있어 공기소스가 자외선에 노출
- 테스트유닛 공기펌프가 최소 500 ml/min의 유량을 제공하는지 확인(오존존데 유량의 약 두 배)
- 공기필터 또는 청정-공기 소스가 무오존 공기를 제공하는지 확인 - 오존존데는 비양 당일 준비 동안 무오존 공기 소스를 샘플링 할 때 0.05 μA 이하의 전류를 읽게 됨

4) 오존존데 준비 중

- Anode 용액 방울이 Cathode 센서 또는 펌프나 튜브에 떨어져 센서 셀, 피스톤펌프, 그리고 튜브가 오염되는 것을 피할 것. 또한, 사포로 튜브를 잡을 때 천의 미세한 연마 조각이 센서 셀이나 펌프에 떨어지지 않도록 주의.
- 만약 Cathode와 Anode 센서용액을 실수로 잘못된 셀에 주입하였을 경우, 셀을 증류수로 세척하고, 적절한 용액을 주입한 후 셀 전선을 분리한 채 최소 하루 이상 존데를 보관
- 고농도오존은 오직 건조한 셀에 3-30일 사이 사전 준비 첫 번째 단계에서만 가동. 그 이후 오존존데에 센서용액을 충전할 때는 테스트유닛의 저농도 오존 포트만을 사용. 이 때 센서 셀을 통해 고농도 오존으로 잠시라도 샘플링하면 "비정상적인(off-scale)" 높은 마이크로암페어 출력이 셀에서 발생. 이 경우 용액은 모두 교체해야 하며, 셀 리드선을 분리한 채 다시 평형에 도달하기 위해 30~60분 가량을 둔 이후, 오존존데 체크아웃을 다시 수행
- 모든 주요 정보와 메타데이터를 오존존데 준비 과정의 단계별로 체크아웃시트에 신중히 기록.

5) 잠재적 위험 및 문제 해결

i) 마지막의 증류수 추가를 무시하는 잘못된 용액 준비

과거 일부의 관측소에서, Cathode 용액이 잘못 제조된 적이 있었다. 일반적인 제조법은 1리터 병에 500 ml의 증류수를 넣고 시작하는 것이다. 그 이후 화학물질들을 추가하고, 결정이 녹을 때까지 병을 흔들어야 한다. 그리고 마지막 단계에서 총 1리터의 액체를 얻기 위해 더 많은 증류수를 추가해야 한다. 이 마지막 단계는 화학 물질을 설명하는 문단 바로 아래의 제조사 매뉴얼에 나열되어 있었다. 이 부분을 빼먹지 않도록 주의해야 한다.

ii) 펌프유량 측정

일부 관측소에서는 먼지가 쌓이는 것을 방지하기 위해 사용하지 않을 때, 펌프 유량측정을 위한 뷰렛의 상단 입구쪽을 플라스틱 필름이나 고무 덮개로 덮어 보관하였다. 유량을 측정할 때는 이러한 덮개 또는 플러그를 반드시 제거해야 한다. 펌프 유량측정을 실험할 때는 반드시 공기 중으로 뷰렛이 열려 있어야 한다.

iii) Anode 용액이 섞이는 Cathode 오염

Anode 용액은 Cathode 용액을 KI로 포화시켜 제조하기 때문에, 매우 작은 양일지라도 anode 용액이 cathode 용액에 들어가게 되면 Cathode 용액의 KI 농도가 크게 변화한다. 이러한 경우 오존 농도 측정에 굉장히 큰 불확실성과 부정확성을 야기한다. 따라서, 셀을 비우거나 채우는 동안 Anode와 Cathode 용액의 부주의한 혼합을 유의해야 하며, 서로 다른 주사기를 사용하여 Anode와 Cathode를 주입해야 한다. 만약 오염이 발생한 경우에는 이 오존존데를 버리고, 재사용된 존데의 준비 절차를 따라 오염된 존데를 다른 시간에 재차 비양한다.

ⅳ) 고농도오존 노출로 인한 용액 오염

비양 3~30일 전 준비절차 동안 오존존데의 일부를 고농도오존에 노출시키게 된다(컨디셔닝). 만약 이러한 고농도오존에 오존존데 셀의 용액이 실수로 노출됐을 시에는 재사용된 오존존데를 준비하는 절차를 따른 이후 셀을 다시 사용한다.

> NOTE: 오존은 인체에 유해하기 때문에 해당 절차는 **후드가 있거나 환기가 잘 되는 실험실**에서 수행해야 한다. 오존은 특유의 냄새가 나고, 인체에 노출 시 기침이 나거나 눈이 따끔거릴 수 있으며, 심할 경우 두통, 피로감, 숨막힘 등의 증상이 나타날 수 있다(Nuvolone et al., 2018; WMO, 2006). 해당 증상 발현 시에는 즉시 작업을 중단하고 실험실 환기 후 휴식을 취해야 하며, 실험실 내 오존농도 및 테스트기기 점검을 수행한다.

ⅴ) 테스트유닛의 검은색 고무뚜껑

최근의 오존존데 테스트유닛은 무/저오존과 고농도오존 배출구에 검은색 고무 뚜껑이 같이 제공된다. 테스트유닛이 작동 중일 때는 내부 손상을 피하기 위해 뚜껑을 제거한다. 그러나, 주변 공기의 영향을 최소화하기 위해서는 뚜껑에 구멍을 뚫어 사용할 수 있다.

3.2 ECC 감지용액 준비: Cathode와 Anode

ECC 오존존데는 감지용액 내 KI의 비율(0.5%, 1.0%, 2.0%)과 버퍼 비율(full/1.0 buffer, half/0.5 buffer, 0.1 buffer)에 따라 관측 민감도가 달라진다(Sterlng et al., 2018). ECC 오존존데는 제조사에 따라 권장하는 시약농도가 상이하며, 제조사별 권장시약의 비율은 표 3.2.1과 같다. 포항에서는 2021년까지 과거 SPC-6A 센서의 권장 농도인 SST1.0(1% KI, full buffer)을 사용해 왔다. 그러나, 2020년 하반기부터는 ENSCI 사의 기기를 사용하고 있으며, 자료 일관성을 위해 향후에도 동일한 센서를 유지하려 노력하고 있다. ENSCI 센서의 경우 SST0.5 (0.5% KI, half buffer)를 권장하기 때문에, 2022년 6월부터는 SST0.5 타입의 시약을 활용하고 있다. 한편, ENSCI 센서에 SST1.0 용액을 사용하여 관측이 수행된 경우에는 전달함수(transfer function)를 통해 보정이 가능하며(Deshler et al., 2017), 이를 위해서는 해당 보정이 적절히 작용하는지에 대한 면밀한 검토가 수반되어야 한다.

표 3.2.1 시약 비율 요약

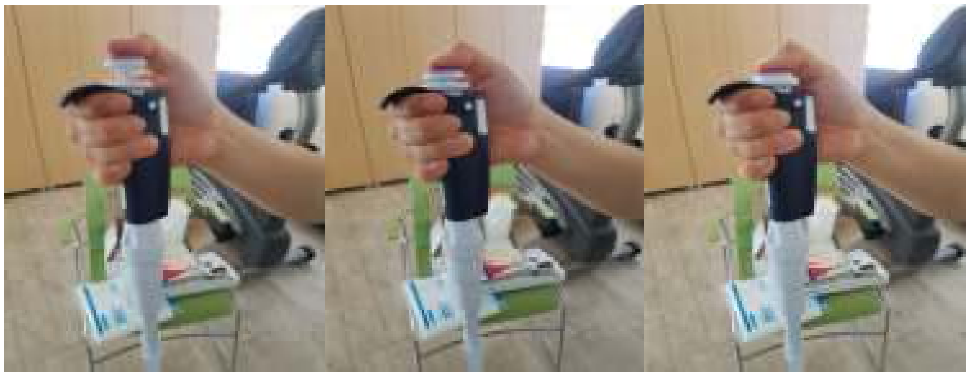
Cathode 용액						
	KI	*KBr*	$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	증류수	Cathode 용액 *KI* 비율 (buffer)
ENSCI-Z	**5.0 (±0.1) g**	**12.5 (±0.1) g**	**0.63 (±0.05) g**	**2.5 (±0.05) g**	**1000 ml**	**0.5 % (half buffer)**
SPC-6A	10.0 g	25.0 g	1.25 g	5.0 g	1000 ml	1 % (full buffer)
Anode 용액						
	Cathode 용액		Cathode 용액 내 *KI*		*KI* 추가량	용액 내 *KI* 비율
ENSCI-Z	**100 ml**		**0.5 g**		**163 g**	**1.635 g/ml**
ENSCI-Z	120 ml		0.6 g		195 g	1.630 g/ml
ENSCI-Z	80 ml		0.4 g		130 g	1.630 g/ml
SPC-6A	50 ml		0.5 g		90 g	1.810 g/ml

3.2.1 용액제조를 위한 기구

- 용액 제조에 앞서 다양한 용량의 플라스크 및 시약을 담을 용기 등을 철저히 준비한다. 개봉한지 오래된 증류수는 세척용으로 사용한다.



- 피펫 : 피펫을 이용하여 정해진 용액을 투입하기 위해서는 원하는 용량을 세팅하고 버튼을 살짝 눌러서 투입. 피펫 버튼을 누르기 전, 약하게 누름, 강하게 누름을 구분하여 활용.



- 정확한 측량을 위한 **진동스쿠프** 사용 및 **측량용기**를 이용한 시약 투입



3.2.2 0.5% KI buffered Cathode 용액 제조절차

1) **500 ml**의 증류수를 증류수로 깨끗이 세척한 500 ml 비커에 넣는다.



2) **정확한 저울(~0.01 g 정밀도)**을 사용한다. **측량용기**를 저울에 올리고 **눈금을 0 g으로 조정**한다.



3) **5 g** (±0.1 g)의 ***KI*** (요오드화칼륨, Potassium iodide)를 **측량용기**에 올린다. 그리고, 측정한 5 g의 ***KI*** 를 비커 안의 물에 넣는다.





4) **12.5 g** (±0.10 g)의 무게를 잰 ***KBr*** (브롬화칼륨, Potassium bromide)을 비커에 투입한다.

5) **0.63 g** (±0.05 g)의 무게를 잰 $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ (제일인산나트륨 일수화물, Sodium phosphate monobasic monohydrate)를 비커에 투입한다.





6) **2.5 g** (±0.05 g)의 무게를 잰 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (제이인산나트륨 십이수화물, Sodium phosphate dibasic dodecahydrate)를 비커에 투입한다.




주의: 시약 병들의 인산나트륨 수화물의 화학식(분자량)을 정확히 확인(0.63 g의 $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ (분자량=137.99 g/mole)은 0.71 g의 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (분자량 156.01 g/mole)으로 대체할 수 있고, 2.5 g의 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (분자량=358.14 g/mole)은 1.87 g의 $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ (분자량=268.07 g/mole)로 대체할 수 있다.)

7) 시약이 든 비커를 증류수로 깨끗하게 세척한 막대로 저어서 녹인 후 1000 ml 부피 플라스크에 조심스럽게 모두 붓는다.



8) 비커에 남아있을 수 있는 시약을 모두 씻어내기 위해 수 ml의 증류수로 비커를 헹궈서 1000 ml 부피 플라스크에 추가하고(1000 ml를 넘지 않도록 주의), 화학물질들이 완전히 잘 용해될 수 있도록 플라스크를 소용돌이쳐 흔들어 준다.

9) 증류수를 플라스크의 **1000 ml** 눈금까지 정확히 채워준다.

10) 용액을 완전히 섞기 위해 플라스크를 여러 번 뒤집어 준다. Cathode 라벨을 붙인 병으로 용액을 옮겨 담기 전에, 플라스크에 담긴 Cathode 용액을 어두운 장소에 약 10분가량 놓아둔 이후, 모든 염들을 확실히 용해시키기 위해 몇 번 더 뒤집어 준다.

NOTE: 가능하다면 약 10 ml의 용액 샘플로 pH를 확인해 볼 수 있다. 그것은 6.8~7.0 사이에 있어야 한다.

11) 깨끗한 호박색 Nalgene 또는 어두운 유리 샘플 용기(500 ml 부피)에 라벨을 붙이고, 라벨에 용액의 참조번호 및 제조날짜를 쓴다.

12) Cathode 용액을 Cathode 병에 옮겨 담는다.

3.2.3 Anode 용액 준비 (KI가 포화된 Cathode 용액)

(참고) Anode 용액은 매우 고농도이며, KI를 용해시키기 위해서는 **시간이 오래 걸리고 노력이 필요**함. 이 과정은 흡열반응이기 때문에 Cathode 용액을 따뜻하게 해 주면 더 잘 녹음.

1) 깨끗하고 건조된 빈 Anode 병(125 또는 **250 ml**)을 수 ml의 **Cathode 용액으로 헹군다.**

2) **헹군 Cathode 용액은 폐기**한다.

3) 저울의 눈금을 0에 맞춘다. 빈 Anode 병과 입구가 넓은 깔대기를 준비한다.

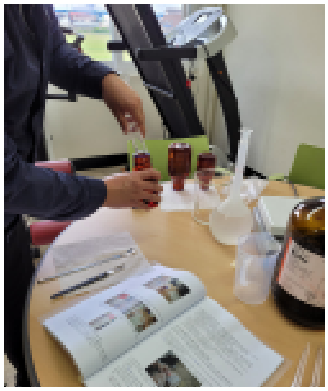
4) **163 g**의 ***KI***를 입구가 넓은 호박색 Nalgene 또는 유리병에 추가한다(입구가 작을 경우 시약을 두 번 또는 세 번에 걸쳐 나눠서 조심스럽게 투입).



5) 저울의 영점 조정 - Anode 병과 KI를 저울 위에 올린 후 저울의 영점을 조정한다.

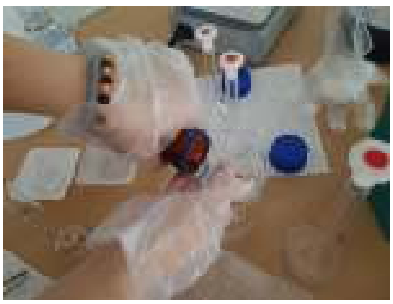
NOTE: 여기서 영점조절은 원하는 무게의 Cathode 용액을 다음 단계에서 더 쉽게 추가하기 위함임.

6) 메스실린더로 약 **100 ml**의 Cathode 용액을 측정한 후 Anode 병에 옮겨 담는다. 만약 100 ml를 초과했을 경우에는 완전히 포화시키기 위해 10~20g의 KI를 더 추가해야 한다.

NOTE: 입구가 넓은 Anode 병에는 깔때기 없이 Cathode 용액을 조심스럽게 부어도 무방함. 중탕법을 이용하면 Anode 용액을 조금 더 쉽게 용해할 수 있다. 중탕은 다음의 지시에 따른다.

- Anode가 들어있는 시약병에 증류수로 세척한 마그네틱 바를 넣는다(마그네틱 바는 시약 제조가 끝난 후 그대로 놓아뒀다가 용액 폐기 시에 건져내 깨끗이 세척하여 재사용).
- 적절한 크기의 비커에 시약병을 담았을 때 병의 중간정도 높이까지 오도록 물을 담는다.
- 가열기를 이용하여 시약이 **끓지 않도록** 주의하며 미지근한 수돗물 정도의 온도로 **3시간 이내로** 가열한다(과도하게 가열 시 수돗물이 시약병 안으로 튀어들어 가거나 증발하여 시약이 오염될 수 있기 때문에 가열기가 가장 높은 온도에 도달했을 때 **미지근한 수돗물 정도**의 온도가 되는지 반드시 확인)





7) 다음날까지, Anode 용액은 KI가 포화에 이를 것이다. Anode 용액 병의 바닥에 보이는 KI의 결정은 이것이 완전히 포화되었음을 나타낸다.

8) 용액을 처음 사용하기 전에 1~2주 정도 보관한다. Anode 용액은 노란색의 색조를 나타내며, 몇 달이 지나면 노란색이 짙어지거나 녹슨 빛깔을 띨 수 있다.

9) 최종적으로 약 900 ml의 Cathode 용액과 100~160 ml 의 Anode 용액이 만들어지게 된다. 일반적으로 Cathode와 Anode는 한번 비양에 각각 6 ml, 3 ml씩 소모되기 때문에 약 30~50회 가량 비양할 수 있는 양이다(Cathode는 약 150회). 적절하게 보관된 용액들은 실온에서 밀봉된 호박색 병에 보관하면 최대 1년 동안 유효하지만, 사용 시마다 공기에 노출되기 때문에 Cathode와 Anode 모두 **6개월에 한 번**씩 제조한다.

10) 감지용액 로그북을 작성한다. 참조 번호(reference number), 제조일, 그리고 모든 수량을 로그북에 기록한다.

3.3 오존존데 및 테스트유닛

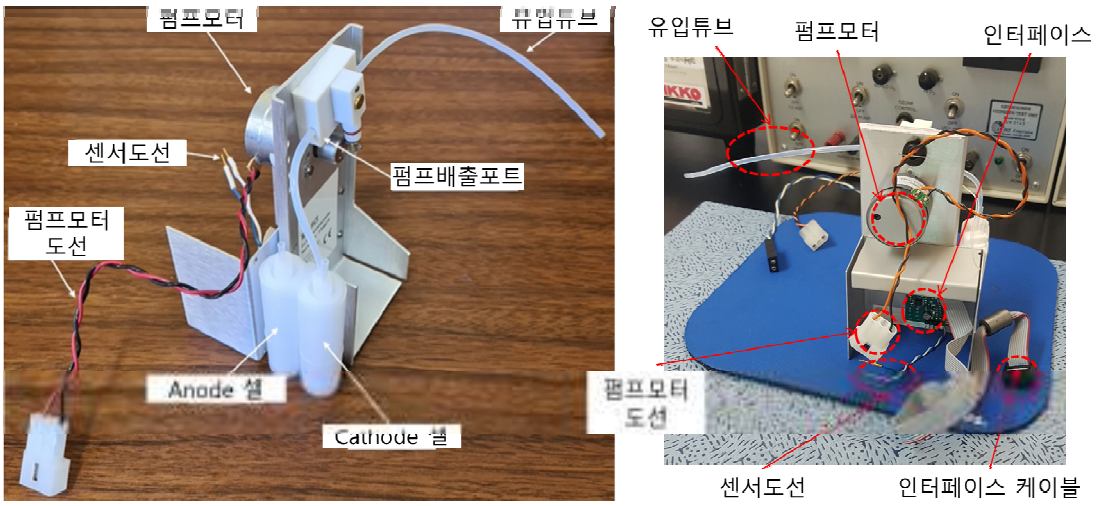


그림 3.3.1 오존존데 부위별 명칭



그림 3.3.2 오존 테스트유닛 각 부위별 명칭

3.4 오존존데 사전준비 절차(비양 3일~30일 전)

사전 준비절차의 주된 목적은 두 가지이다. 첫 번째는 테스트 장치의 고농도오존 포트에 연결된 유입튜브로 30분 간 펌프를 작동시켜 테플론튜브와 피스톤을 청소하는 것이고, 두 번째는 Anode와 Cathode 셀을 연결하는 이온브릿지를 포화시키기 위해 센서용액을 주입하는 것이다. 실제 비양 며칠 전에 센서용액을 추가하면 0.05 μA 이하로 배경전류를 낮출 수 있으며, 센서용액은 비양 당일 준비에서 교체된다. 기기 보관 중 셀 도선을 분리하여 보관하는 것도 배경전류를 줄이는데 도움이 된다. 추가로, 사전준비를 통해 전기적 연결 또는 펌프모터 전류의 이상을 식별할 수 있다.

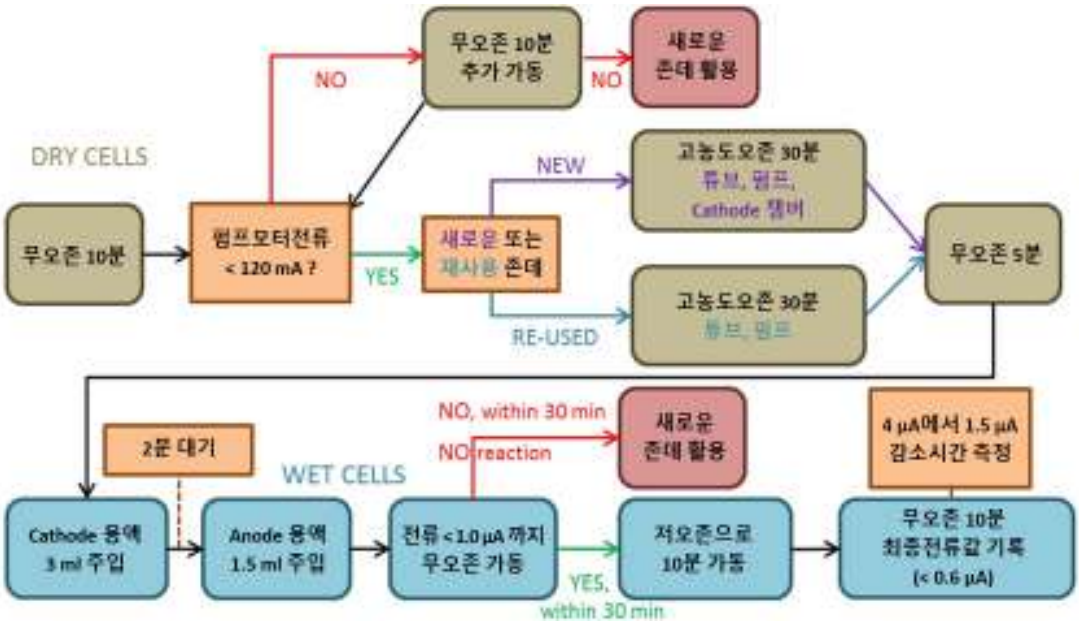


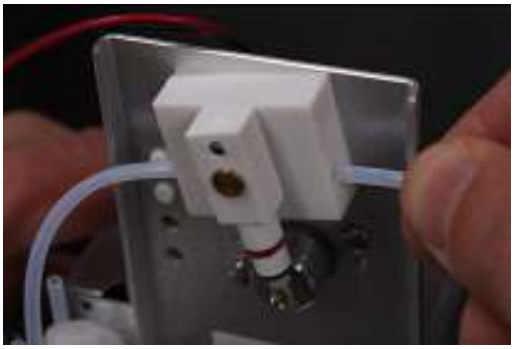
그림 3.4.1 비양 3일~30일 전 오존존데 준비절차의 가장 중요한 단계별 흐름도

3.4.1 고농도오존 컨디셔닝

1) 새로운 오존존데 체크시트를 준비하고 **오존존데 시리얼 번호와 날짜, 그리고 기타 기기관련 정보들을 기입한다.** 그리고 다음의 단계들을 따라 추가적인 정보를 기입한다.

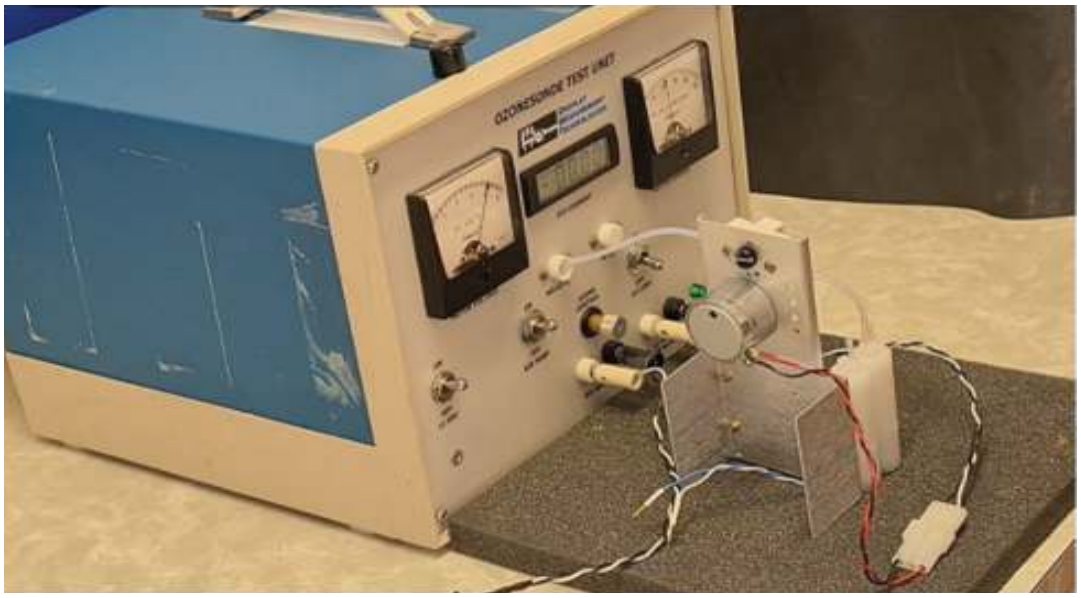
2) 오존 테스트유닛의 전원을 켜고 공기펌프를 작동시켜 무오존 공기를 흘려준다.

3) 오존존데를 흰색 스티로폼 상자에서 꺼낸다. 오존존데 유입튜브를 오존존데 테플론펌프 옆면의 펌프유입포트에 연결한다. 유입튜브의 한 쪽 끝 부근을 사포 조각을 사용해 잡고 펌프유입포트 안쪽으로 삽입한다(튜브가 테플론으로 제작되어 미끄럽기 때문에 연결 작업 시 사포 조각 사용).



4) 오존존데 펌프모터 도선을 테스트유닛의 12 VDC 전원 단자에 연결한다. 유입튜브를 무/저오존 배출구에 삽입한다. 오존존데 전원을 켜고 **10분간** 작동하여 깨끗한 **무오존 공기로 샘플링**한다. 샘플링이 종료되면 **초기 펌프모터 전류를 기록한다**(적정전류 < 120 mA).

• UV 램프 OFF 확인	• 오존조절튜브 완전히 들어감 확인
• 공기펌프 ON	• 유입튜브 무/저오존 연결
• 펌프모터 도선 연결	• 펌프모터 ON
• 센서도선 연결 안됨	



만약, 전류가 120 mA보다 높다면 10분을 추가로 샘플링하고, 여전히 120 mA 보다 높다면 내부 가스 경로를 메탄올 플러쉬(methanol flush)로 청소한 후 오존존데를 따로 보관한다. 다른 오존존데로 다시 준비절차를 진행한다.

5) 오존 테스트유닛의 공기펌프를 끈다. 테스트유닛의 고농도오존 포트에 유입튜브를 단단히 삽입한다. **UV 램프를 켜고 오존조절튜브를 완전해 빼낸다**. 오존존데의 펌프를 켜서, 유입튜브, 펌프, Cathode 튜브, Cathode 셀 챔버를 컨디션하기 위해 **고농도오존으로 30분간 샘플링**한다(이 단계를 건너뛸 시 관측값이 최대 5~10% 낮아질 수 있음. 반드시 셀이 건조한 상태인지 확인해야 함. 그렇지 않으면 모든 용액이 과포화되어 초기 준비의 나머지 작업이 상당히 지연되거나 센서가 정상 작동하지 않을 수 있음)

• 공기펌프 OFF	• 유입튜브 고농도오존 연결
• UV 램프 ON	• 오존조절튜브 완전히 빼냄
• 펌프모터 ON	• 펌프모터 도선 연결 유지
• 센서도선 연결 안됨	



NOTE: 재사용된 오존존데의 경우, 유입튜브, 펌프, 그리고 Cathode 튜브만 컨디션해야 한다. Cathode 뚜껑은 셀에서 제거하고, Cathode 챔버를 우회하기 위해 펌프 배출구에 다시 연결한다. 새어나온 고농도오존 공기를 들이마시지 않도록 주의해야 하며, 후드가 있거나, 환기가 잘 되는 개방형 실험실에서 존데를 준비한다.

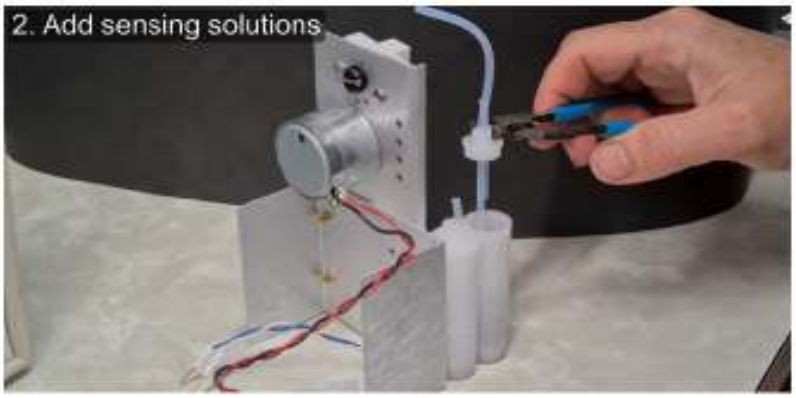
6) **UV 램프를 끄고, 오존조절튜브를 다시 완전히 밀어넣는다**. 오존 테스트유닛의 공기펌프를 다시 켠다. 유입튜브를 고농도오존 배출구에서 뽑아내고 무/저오존 배출구로 옮겨서 삽입한다. **5분 간 무오존**으로 샘플링하여 청소한다.

• UV 램프 OFF	• 오존조절튜브 완전히 밀어넣음
• 공기펌프 ON	• 유입튜브 무/저오존 연결
• 펌프모터 ON 유지	• 펌프모터 도선 연결 유지
• 센서도선 연결 안됨	

3.4.2 감지용액 주입

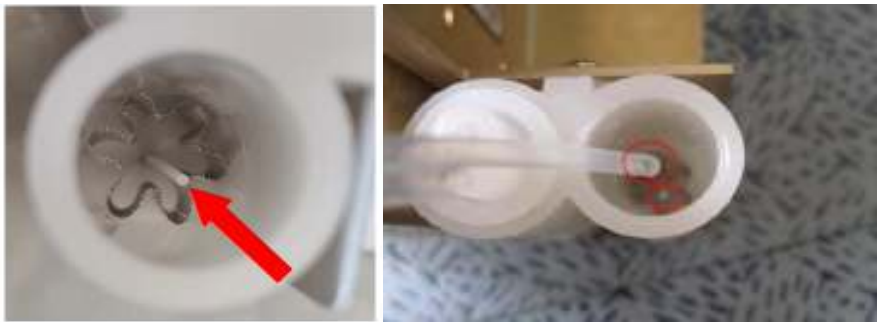
7) 작은 플라이어를 사용해 Cathode와 Anode 뚜껑을 잡아 제거하고 이들을 깨끗한 공간 또는 와이프스 위에 둔다. 이 때, 뚜껑 아래쪽의 튜브를 만지지 않도록 주의한다.

• UV 램프 OFF 확인	• 오존조절튜브 완전히 들어감 확인
• 공기펌프 OFF	• 유입튜브 무/저오존 분리
• 펌프모터 OFF	• 펌프모터 도선 분리
• 센서도선 연결 안됨	



8) 지정된 Cathode 주사기 또는 피펫을 사용하여 Cathode 셀에 새로운 Cathode 용액 3 ml를 주입한다. Cathode 용액이 이온브릿지에 충분히 스며들도록 **2분** 동안 기다린다.

9) Cathode 뚜껑을 셀 바닥에 튀어나온 테플론 막대 위로 튜브의 긴 부분을 조심스럽게 밀어넣어 다시 결합한다. 펌프배출포트에 튜브를 다시 연결한다.



10) Anode 용액을 위해 따로 준비된 주사기를 사용하여 Anode 셀에 Anode 용액 1.5 ml를 주입한다. Anode 캡을 닫는다.

11) (오존존데에 장착된) 전자 인터페이스 보드에서 센서도선을 분리하고 오존 테스트유닛 마이크로전류계에 도선을 연결한다. 깨끗하고 오존이 없는 공기로 10분 간 오존존데를 작동하여 샘플링한다. 셀 전류는 일반적으로 높게 시작하여 천천히 감소한다. **1.0 μA** 아래로 떨어질 때까지 배경 전류를 계속 관찰한다.

• UV 램프 OFF 확인	• 오존조절튜브 완전히 들어감 확인
• 유입튜브 무/저오존 연결	• 공기펌프 ON
• 펌프 모터도선 연결	• 펌프모터 ON
• 센서도선 마이크로전류계 연결	

NOTE: 만약 **1.0 μA**에 도달하기까지 30분 이상 걸리거나 셀이 어떤 전류값도 표시되지 않는다면 센서도선을 분리한 채로 오존존데를 옆에 두고 이온브릿지가 포화되기까지 더 많은 시간을 기다린다. 1~2 시간이 지난 이후, 다시 **1.0 μA** 이하로 떨어질 때까지 무오존 공기로 샘플링하면서 셀 전류를 관찰한다.

3.4.3 반응도 테스트

12) 무/저오존 포트로 공기를 계속 샘플링하면서, 오존 테스트유닛의 UV 램프를 켜고, 오존조절 튜브를 3~4 cm 정도 잡아당긴다. 마이크로전류계에서 **5 μA**의 전류가 안정적으로 관찰될

때까지 오존조절튜브의 위치를 추가로 조정한다. 필요에 따라 오존조절튜브를 조금씩 조정하면서 **10분**간 샘플링을 지속한다.

• UV 램프 ON	• 오존조절튜브 일부 잡아당김
• 유입튜브 무/저오존 연결 유지	• 공기펌프 ON 유지
• 펌프모터도선 연결 유지	• 펌프모터 ON 유지
• 센서도선 마이크로전류계 연결 유지	

13) 10분 경과 후, UV 램프를 끄는 "동시에" 오존조절튜브를 밀어넣는다. 스톱워치를 사용하여 **4 μA에서 1.5 μA까지 전류가 떨어지는 시간을 측정하여 기록한다.**

• UV 램프 OFF	• 오존조절튜브 완전히 밀어넣음





3.4.4 배경전류 기록 및 오존존데 보관 준비

14) 무오존 공기로 10분 간 샘플링을 지속한다. 마이크로전류계 값이 천천히 떨어져 **0.6 μA** 이하까지 낮아질 것이다. **최종 배경전류를 기록한다.**

15) 유입튜브를 제거하여 오존존데 프레임 안쪽에 위치시킨다. 센서도선을 "분리"시키고 단락 플러그를 씌운다. 센서 셀들 바로 아래에 티슈 조각을 놓고 오존존데에 비닐봉지를 다시 씌운 뒤에 스티로폼 상자에 원래대로 맞춰 넣는다.

• UV 램프 OFF 유지	• 오존조절튜브 완전히 밀어넣음 확인
• 유입튜브 무/저오존 분리	• 공기펌프 OFF
• 펌프모터도선 분리	• 펌프모터 OFF
• 센서도선 마이크로전류계 분리	




16) 오존 테스트유닛의 스위치를 끈다.

17) 사용한 주사기들을 증류수로 세척한다. Cathode와 Anode 용액 병 뚜껑은 사용 즉시 닫아 둔다.

3.5 오존존데 당일 준비 절차

비양 당일의 최종 준비절차는 존데 비양 24시간 이내에 완료되어야 하며, 이보다 지연된 경우에는 다시 수행되어야 한다. 비양일에 문제가 발생할 경우를 대비해서 비양 3일~30일 전 고농도 오존 컨디션을 완료한 여분의 오존존데를 준비해 두는 것이 좋다.

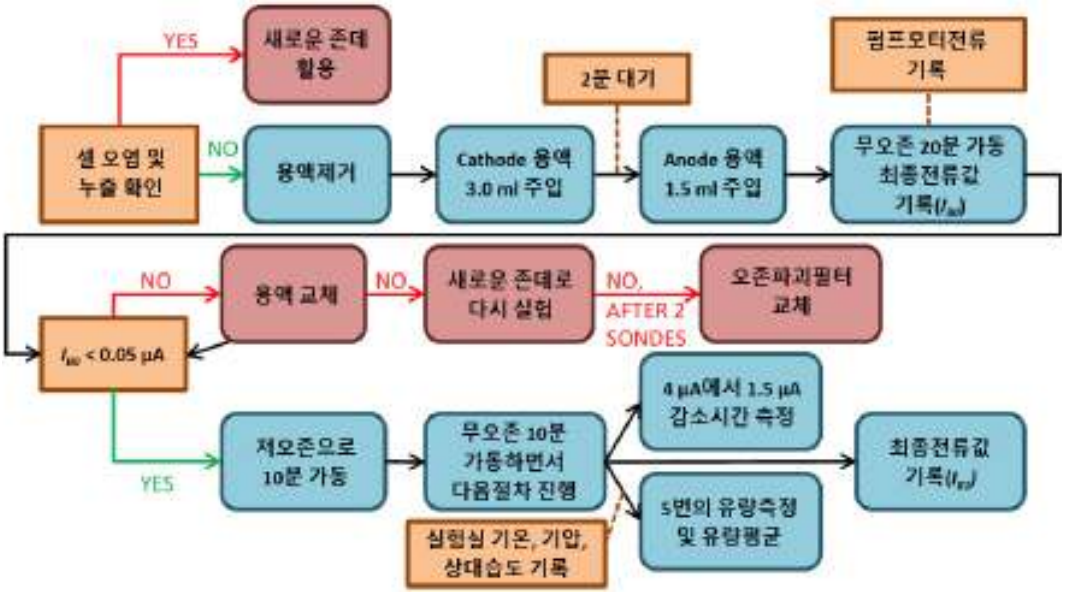


그림 3.5.1 비양 당일 오존존데 준비절차의 가장 중요한 단계별 흐름도

3.5.1 감지용액 교체

18) 스티로폼 상자에서 오존존데를 꺼낸다. 티슈가 노란색이거나 갈색이 아닌지 확인하고, 보관 중 발생할 수 있는 용액 누출로 인한 염분 잔류물이 없는지 확인한다. 깨끗한 티슈는 셀이 당일 준비를 수행할 준비가 되었음을 나타낸다. 단락 플러그를 분리한다. 셀 뚜껑을 제거하기 전에 셀 뚜껑들에 KI 염 결정 또는 백색 필름이 있는지 검사한다. KI 염이 있는 경우 증류수로 헹구고 와이프스로 Anode와 Cathode 뚜껑을 닦아낸다.

19) Cathode 튜브를 테플론 펌프의 배출포트로부터 분리시키고 작은 플라이어를 사용하여 셀에서 Cathode 뚜껑을 제거한다.

20) Cathode 뚜껑을 깨끗한 공간/티슈 위에 두고, 이 때 아랫부분을 만지지 않도록 주의한다. Anode 뚜껑 또한 마찬가지로 제거하고 깨끗한 공간에 둔다.

21) 적절한 폐기 용기 위에서 오존존데를 뒤집어 조심스럽게 Anode와 Cathode 용액들을 모두 비워낸다. 이 과정에서 기기의 다른 부분에 용액이 흐르지 않도록 주의해야 하며, 오존존데가 뒤집어진 상태에서 부드럽게 흔들어 마지막 방울까지 조심스럽게 떨어트린다.



22) Cathode 용액 주입: 3 ml의 신선한 Cathode 용액을 Cathode 셀 챔버에 주입한다.

23) Cathode 셀 바닥에 튀어나온 테플론 막대 위로 길쭉한 Cathode 튜브를 조심스럽게 셀 챔버 안으로 밀어서 뚜껑을 닫는다. 2분간 기다린다.

24) Anode 용액 주입: 1.5 ml의 신선한 Anode 용액을 Anode 셀 챔버에 주입한다.

25) Anode 뚜껑을 닫는다.

26) 센서용액 병들의 뚜껑을 닫고 보관한다. 주사기들은 증류수로 씻어내고 보관한다.

NOTE: 이 시점부터 오존존데는 반드시 항상 똑바로 세워져 있어야 한다.

3.5.2 비양 전 테스트를 위한 오존존데와 테스트유닛 연결

27) 오존 테스트유닛을 켜고, 오존존데 성능 점검이 시작되기 전 장치를 예열하고 내부 필터를 세척하기 위해 3~5분 간 공기를 흘려준다.

28) 오존존데 전원과 센서도선을 테스트유닛에 연결한다.

- 테스트유닛의 12 VDC 전원에 연결한다.
- 센서도선의 단락 플러그를 제거하고 오존 테스트유닛 마이크로전류계에 도선을 연결한다.
- 유입튜브를 테스트유닛의 무/저오존 포트에 수 cm 정도 삽입한다.

• UV 램프 OFF 확인	• 오존조절튜브 완전히 들어감 확인
• 유입튜브 무/저오존 연결	• 펌프모터도선 연결
• 센서도선 마이크로전류계 연결	• 펌프모터 ON
• 공기펌프 ON	

셀 전류는 보통 약 1 μA까지 치솟았다가 도선을 전류계에 연결하면 급격히 떨어진다.

29) 무오존 공기로 **20분** 경과 후 **펌프 모터 전류와 배경 전류(I_{B0})를 기록한다.**

배경 전류가 **0.2 μA**보다 높다면, Cathode와 Anode 용액들을 바꾸고 이 테스트를 다시 수행한다. 만약, 새로운 용액들로도 여전히 **0.2 μA**의 경계에 도달하지 못한다면 오존 파괴필터를 교체해야 할 수 있다(WMO 기준은 0.03 μA이지만, 현업 환경을 고려하여 0.2 μA를 기준으로 활용).



3.5.3 반응도 테스트

30) 오존존데 모터가 작동하여 무/저오존 포트로부터 나온 공기로 샘플링되는 동안, 테스트 유닛의 UV 램프를 켜고, 오존조절튜브를 조금 잡아당긴다. 마이크로전류계에서 5 μA의 안정된 전류가 관측될 때까지 오존조절튜브의 위치를 조금씩 조정한다.

• UV 램프 ON	• 오존조절튜브 일부 잡아당김
• 유입튜브 무/저오존 연결 유지	• 펌프모터 도선 연결 유지
• 센서도선 마이크로전류계 연결 유지	• 펌프모터 ON 유지
• 공기펌프 ON 유지	

- 중간 농도 오존 (**5 μA**)으로 **10분** 간 가동한다.
- 스탑워치를 준비한다.
- 무오존 공기로 오존존데를 다시 작동시키기 위해 UV 램프를 끄고 오존조절튜브를 집어넣는다.

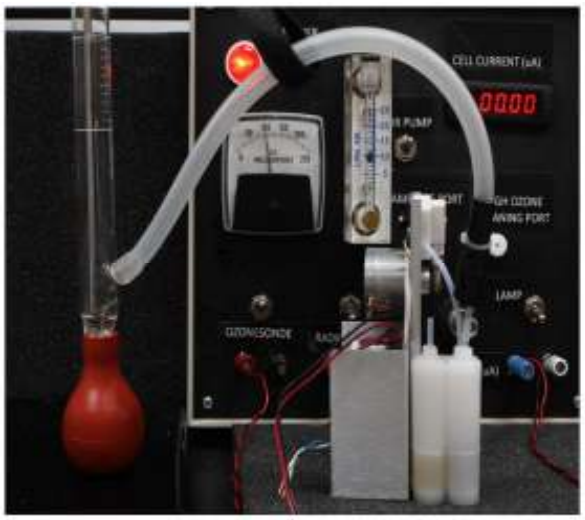
• UV 램프 OFF	• 오존조절튜브 완전히 밀어넣음

- **4 μA에서 1.5 μA까지 떨어지는 반응 시간을 측정하여 기록한다.** 일반적으로 18~30 초 가량이 걸린다.

유량을 측정하는 동안 무오존 공기 샘플링을 지속한다.

3.5.4 유량 및 최종 배경전류 측정

31) 오존존데 반응도 테스트를 완료한 이후, 기기를 무오존 공기로 샘플링을 지속한다. 100 ml 거품 발생 장치를 Cathode 셀의 배출 포트에 연결한다. 뷰렛 튜브 위쪽으로 비누방울이 기둥에 일정하게 흐를 때까지 비누방울 발생 장치를 천천히 눌러준다. 전체 유리 기둥이 완전히 젖을 때까지 지속한다(디지털 유량계 사용 시에는 동일하게 5회 유량을 측정하여 평균값을 기록하며, 이 때, 단위는 ml/min으로 기록한다. 170~240 ml/min 범위 확인).







32) 유리 기둥 내벽에서 기포가 제거되면 유리 뷰렛 온도가 안정화될 때까지 1~2분을 기다린다. 스톱워치를 사용하여 100분의 1초 단위로 5개의 유량(t_{100})을 측정한다(100 ml당 몇 초인지를 측정).

- **측정된 다섯 번의 유량을 모두 기록하고 평균을 계산한다**(대개 25~35 s/100ml).



- 실내 온도와 상대습도를 체크아웃시트에 기록한다. 이는 유량의 습윤 효과를 보정하는데 사용될 수 있다.

33) Note: 펌프 볼륨 유량 Φ_{P0}는 ml/s의 단위를 요구한다(식 1.4.3). 따라서, 100 ml 유리 뷰렛 튜브를 사용하여 t_{100} 시간을 측정하면 다음의 식을 통해 t_{100}을 Φ_{PM}로 변환할 수 있다.

$$\Phi_{PM} = 100/t_{100}$$

Φ_{P0}(식 2.6.3)는 Φ_{PM}을 온도와 습도에 대해 보정한 실제 유량이다.

- **무오존으로 20분 경과 후의 배경 전류(I_{B1})를 기록한다**(< 0.2 μA, WMO 기준은 0.07 μA 이지만, 현업 환경을 고려하여 0.2 μA를 기준으로 활용).

34) 12 VDC 존데 모터 전원을 끄고, 거품 발생 장치를 분리한다. 센서도선을 오존 테스트유닛으로부터 분리하고 도선을 존데 전자 인터페이스 보드에 연결한다.

• UV 램프 OFF 확인	• 오존조절튜브 완전히 들어감 확인
• 유입튜브 무/저오존 분리	• 펌프모터 도선 분리
• 센서도선 인터페이스 보드 연결	• 펌프모터 OFF
• 공기펌프 OFF	

35) 라디오존데 시스템 및 원격측정 소프트웨어에 따라 다르긴 하지만, 초기 자료 전송 및 라디오존데의 확인은 비양을 위한 오존존데 상자를 조립하기 전에 실험실에서 수행될 수 있다.

- 라디오존데를 오존존데 인터페이스 보드에 연결한다.
- 라디오존데와 오존존데에 전원을 연결한다(테스트유닛이 라디오존데에 적절한 전압/전력을 공급할 수도 있다).
- 오존존데는 테스트유닛을 통해 무오존 공기로 샘플링될 것이다.
- 전송 소프트웨어를 켜고 필요한 메타데이터를 입력한다.
- 라디오존데 전원을 켜고 라디오존데 주파수를 맞춘다.
- 압력, 기온, 오존, 펌프온도 등의 자료를 확인한다.

3.5.5 오존존데 비양 상자 준비

다음의 최종 단계에서는 라디오존데 및 오존존데 전력은 건식 리튬 전지를 사용한다고 가정한다. 습식 전지 전지는 일부 다른 절차가 필요하다. 풍선을 채우고 준비하는 절차는 최종 존데 준비하는 동안 언제든 수행할 수 있다. 이는 채워진 풍선이 바람을 피할 수 있는 장소에 보관될 수 있는지 여부와 풍선을 띄우기 전 오존존데 박스의 최종 준비 과정이 어떻게 완료되는지에 달려 있다.

36) 컴퓨터 구동

- 원격측정 소프트웨어를 시작한다.
- 원격측정 소프트웨어에서 요구하는 체크시트 자료를 입력한다.
- 안테나가 수신기에 연결되어 있고, 자료를 수신할 준비가 되어 있는지 확인한다.

37) 오존존데 상자 조립

- 기상측정용 라디오존데를 스티로폼 상자 옆면 또는 지정된 위치에 테이프로 부착한다.
- 라디오존데 인터페이스 케이블을 오존존데 보드에 연결한다.
- 펌프 배터리 바닥에 이중 테이프 조각을 붙이고, 배터리를 존데 프레임의 바닥 또는 외부 배터리 구획 후면에 부착한다.
- 작은 사포 조각을 사용하여 유입 튜브를 펌프 흡입구에 다시 한번 밀어넣어, 단단히 고정되어 있는지 확인한다.
- 이제 오존존데를 상자내부에 넣고, 유입튜브가 상자 모서리에 놓이도록 조정한다.
- 뚜껑이 한번 닫히더라고 전력을 연결하거나 분리할 수 있도록, 배터리와 펌프 모터의 도선들을 상자 밖으로 빼 낸다.
- 배터리 도선들이 피스톤의 움직임을 방해하지 않는지 확인한다.

38) 라디오존데 덮개를 열어 온도 센서를 개방하고, 센서 붐을 조심스럽게 위치시킨다. 민감한 센서 붐을 만지지 않도록 주의하고, 특히 온도와 습도 센서들에 닿지 않도록 조심한다.

3.5.6 오존존데 비양 지점에서 라디오존데와 오존존데 펌프 전력 구동

39) 상자 내부의 오존존데를 육안으로 최종 검사하여 오존존데 튜브가 제자리에 단단히 고정되어 있고, 오존존데의 피스톤 펌프를 방해하는 전선이나 케이블이 없는지 확인한다.

40) 상자 덮개를 덮고, 모든 모서리 방향으로 상자 전체를 두 번 가량(약 100 cm) 테이프로 감아 덮개와 라디오존데를 제자리에 단단히 고정시킨다. 저온의 기온에서 안전하게 유지하기 위해 반드시 테이프를 겹쳐서 부착해야 한다.

41) 라디오존데를 켜고 오존존데 배터리 전원을 연결한다. 컴퓨터에서 신호 강도와 원격측정 자료를 확인한다.

NOTE: 배경 전류가 이전에 이미 측정되었기 때문에 이 단계에서는 오존 필터가 필요치 않다. 따라서, 오존존데가 풍선에 부착되기 전에 5분 간 야외의 지상 공기로 샘플링한다. 그러나, 드물게 오염된 공기가 근처에 있는 경우에는 청정한 장소로 이동하기까지 존데의 유입 튜브에 외부 필터를 부착하고, **5분 간 지상에서 샘플링 한 후 비양**한다.

3.5.7 오존존데 관측 지점에서의 지상 오존 관측

42) 지면에서 약 1.5 미터 높이에 오존존데를 위치시켜 5분 간 지상의 오존을 측정한다.

43) 오존존데와 거의 비슷한 고도 수준에 있는 근처의 표준 기상 관측소에서 측정한 지상 압력을 기록한다.

3.5.8 오존존데 비양준비(I_{B1} 측정 후 30분 이내)

44) 수신 데이터를 다시 한 번 확인한다. 그리고 오존존데를 풍선에 연결한다.

45) 오존존데 풍선을 비양한다.





46) 체크아웃시트에 존데 비양시간을 LST와 UTC 모두 기록한다.

NOTE: 풍선이 터지는 고도에 가까워지면 펌프 온도를 확인한다. 풍선 상승이 끝날 때 펌프 온도는 약 10~20°C가 되어야 한다. 온도가 20°C 보다 높을 경우에는 다음 비양 때, 스티로폼 상자 측면에 약 0.5 cm 직경의 환기구를 뚫어야 할 수도 있다. 풍선이 터질 때, 펌프 온도가 10°C보다 낮다면 장비와 센서 셀이 너무 차가워질 수 있으며, 존데 프레임 옆에 작은 배터리 히터를 배치해야 한다.

3.6 풍선꾸러미와 존데비양

오존존데 기구는 수소나 헬륨으로 채워진 고무 풍선에 의해 상승한다. 어두운 극지방에서 온도가 -80°C보다 낮은 경우 풍선이 일찍 터질 수 있다. 이러한 경우 고무 풍선 표면에 등유(kerosene)를 묻혀 처리하거나 폴리에틸렌 풍선(< 0.3 mm 두께 필름)을 사용할 수 있다. 이러한 작업은 다소 비용이 많이 들 수 있으며, 비양을 위해서는 최소 두 명 이상이 필요하다.

오존존데의 상승률과 풍선이 터지는 고도는 전체 오존존데 패키지의 무게, 풍선의 크기, 주변 환경(온도, 안정도, 태양빛) 등과 관련이 있다. 일반적인 상승 속도는 분당 250~350 미터이며, 28~35 km 사이에서 터진다.

오존존데 비양을 위한 풍선꾸러미는 다음으로 구성된다.

1. 오존존데 기기
2. 약 30~40 미터의 끈이 있는 래칫형 또는 언와인더 페이아웃 얼레
3. 풍선이 터진 후 하강 속도를 늦추기 위한 낙하산.
4. 고무 풍선(일반적인 크기는 600, 1000, 1200, 1500g)

풍선 팽창을 위해 적절한 비양 가스의 양은 전체 오존존데 패키지 중량(오존존데+풍선+페이아웃 얼레 등)을 약 30~50% 초과해야 한다. 이는 지역적인 조건과 과거의 상승률 및 파열 고도에서 얻어진 경험 등에 따라 조정될 수 있다. 필요한 가스의 양은 다음의 두 가지 방법에 의해 결정된다.

1. 가스의 양은 가스 계량기로 직접 측정하거나 비양 가스 탱크의 압력 게이지로부터 떨어진 양으로부터 추정될 수 있다.
2. 무게 모형(dummy weight)이 사용될 수 있다. 무게 모형이 바닥에서 들어 올려질 때까지 비양 가스를 주입해 풍선을 팽창시킨다. 이 방법은 바람이 부는 야외의 조건에서는 수행하기 어렵다.

40% 리프트를 사용한 무게 무형 계산의 예시는 다음과 같다.

오존존데와 라디오존데 무게	= 800 g
페이로드 얼레와 끈의 무게	= 130 g
낙하산 무게	= 80 g
전체 존데패키지의 무게	= 1010 g
+ 풍선 무게	= 1200 g
전체 존데 풍선꾸러미의 총 무게	= 2210 g

무게 모형 = (전체 무게 + 40%) - (풍선 무게)

= 2210 × 1.4 - (1200) = 3094 - 1200 = 1894 g

각 지점마다 풍선꾸러미 준비와 발사에 대한 루틴이 다를 수 있다. 여기서는 일반적인 절차들을 제시한다.

- 페이로드 얼레와 언와인더가 걸리지 않고 일정하게 풀리는지 항상 확인한다. 일반적인 레칫 페이로드 얼레에는 줄이 풀리는 속도를 늦추기 위해 원통 막대 주위를 감는 끈의 고리가 있다.
- 일반적인 기상 라디오존데 언와인더는 작은 라디오존데 무게만을 위해 설계되었으며, 최대 1kg의 무게가 나가는 오존존데 패키지와 함께 사용될 수 없다. 언와인더 줄이 너무 빨리 풀릴 경우 종종 기기가 비양 이후 지면으로 떨어질 수 있다.
- 풍선이 팽창하거나 움직이면서 고무 풍선을 긁을 수 있는 반지, 시계 또는 기타 착용품을 해제한다.
- 바람이 약 15~20 노트 미만일 때 혼자서 풍선을 띄울 수 있다. 팽창 시설에서 오존존데를 운반할 때는 한 손에는 낙하산 끝쪽과 고무로 된 풍선의 목 부분을 잡고, 다른 한 손에는 페이로드 얼레를 잡는 것이 가장 좋다. 페이로드 얼레와 존데의 줄이 팽팽해질 때까지 끈과 슈트(chute)를 천천히 위로 올린다. 바람이 강한 경우에는 손에서 놓기 직전에 몇 미터 정도 바람방향으로 약간 달려야 할 수 도 있다.
- 존데 비양을 위해 풍선꾸러미를 취급하는 동안 라디오존데 온도, 습도 센서 붐이 손이나 팔, 끈 등에 닿지 않도록 주의한다.

3.7 장애 대응

a) 자료 미수신

안테나 수신기로의 연결이 느슨하거나 불량인 경우가 가장 일반적인 원인

- 연결을 확인한다.
- 강한 신호로 조율된 대역에 수신기가 적절하게 조정되어 있고, 감쇠 버튼이 꺼져 있는지 확인한다.
- 지향성 안테나를 사용하여, 풍선 페이로드를 가리키고 있는지 확인한다.

b) 높은 배경전류(약 0.03 μA 이상)

당일 준비 절차에 설명된 대로 Cathode와 Anode 용액을 모두 교체한다. 여과 공기로 수분 간 작동시킨다. 여전히 배경전류가 높으면 다른 소스의 무오존 공기 또는 다른 필터로 오존존데 테스트를 수행해 본다. 여전히 배경전류가 높다면, 다른 오존존데를 사용하여 준비하는 것을 고려한다.

c) 주파수에 과도한 간섭

가능한 다른 신호와 분리시키기 위해 허용된 400~406 MHz 범위에서 더 깨끗한 영역으로 라디오존데 주파수를 위 또는 아래로 조정한다.

d) 펌프온도가 일반적인 범위를 벗어나거나 값이 나오지 않을 경우

펌프 온도계가 인터페이스 보드에 꽂혀 있고, 전선이 파손되거나 온도계와 분리된 도선이 없는지 확인한다.

e) 펌프 온도가 너무 낮거나 높을 경우 (5~30°C 범위를 벗어날 때)
펌프 온도는 처음 비양 시 25~35°C, 풍선이 터질 때는 10~20°C 사이에 위치해야 한다. 만약 펌프 온도가 풍선이 터질 때 20°C를 초과하는 경우에는 상자 옆면에 0.5 cm 직경의 환기구를 하나 또는 두 개 정도 만든다.
- 존데 프레임 옆에 저항 히터와 배터리 또는 밀봉된 물주머니를 추가한다.
- 덮개가 잘 밀봉되어 있는지 확인한다.
- 초기 펌프 온도가 약 29~35°C 또는 이보다 더 높은지 확인한다.

3.8 ECC 오존존데 컨디셔닝 및 사전 준비를 위한 체크리스트

다음은 오존존데의 운영자가 존데 준비 절차를 수행하면서 작성하게 될 ECC 센서 체크리스트의 예시이다. 체크리스트는 필수 메타데이터를 반영하고 지점의 운영 절치를 단계별로 설명한다. 관측 지점들은 표준 권장 절차에서 변경되거나 순서에 차이가 있거나, 또는 건너뛰거나 추가적인 절차가 있다면 아래 체크리스트와 다른 절차를 기록해야 한다. 제시된 체크리스트는 SHADOZ 및 NDACC에 속한 지점들이 대부분 따르는 절차를 나타낸다. TEI 또는 TECO 오존 분석기와 같은 독립적인 오존 소스를 통해 ECC 오존존데 교정 절차를 수행하는 지점들은 이러한 값들을 기록하도록 체크리스트를 수정해야 한다. 실제 절차들의 순서와 어떻게 교정되는지가 중요하다. 그것들은 오존존데 기록 전체에 걸쳐서 변경되어서는 안되지만, 변경된다면 언제 이들이 변경되었고 어떻게 변경되었는지를 명확하게 기록함으로써 장기 자료에 미치는 영향을 더 잘 이해할 수 있도록 하는 것이 중요하다.

체크리스트에는 모든 메타데이터가 기록되는 것은 아니기 때문에 소프트웨어를 통해 누락된 메타데이터를 기록하고 사용자에게 제공할 필요가 있다.

포항 오존존데 체크리스트

(ASOPOS 2.0 Version)

사전준비절차(비양 3~30일 전 준비)

1. 준비일자(YYYYMMDD) : _____, 지점명: 포항, 대한민국, 실험자: _____

2. 라디오존데 시리얼번호 : _____, 인터페이스 시리얼번호: _____

3. 오존존데 시리얼번호 : _____, 오존존데 제조일 (YYYYMMDD): _____

4. 제조사 펌프(모터)전압(V): _____, 제조사 펌프(모터)전류 (mA): _____

5. 제조사 유량(s/100ml) : _____/_____, 제조사 펌프압력 헤드/진공 (inHg): _____/_____

6. 감지용액/버퍼: _____, 감지용액 제조일: _____

7. **무오존** 공기로 **10분간** 가동: _____, 펌프전류 기록 (mA) _____ (< 120)

8. Cathode 챔버가 연결된 상태로 **고농도 오존**으로 **30분**간 가동: _____

9. **무오존** 공기로 **5분간** 가동: _____

10. **3.0 ml의 Cathode 용액** 추가하고, **2분간** 대기 후, **1.5 ml의 Anode** 용액 추가: _____

11. 전류가 **1.0 μA** 이하로 떨어질 때까지 **무오존** 공기로 **최소 10분** 이상 가동: _____

12. **5 μA 오존**으로 **10분간** 가동: _____

13. **무오존** 공기로 전환하고 전류가 4 μA에서 1.5 μA로 떨어지는 시간 측정 (s): _____

14. **10분간 무오존** 공기 가동: _____, 오존(배경)전류 기록 (μA): _____

15. 셀 전선 분리 및 쇼트플러그 결합한 후, 존데박스 보관

존데 비양 당일 준비절차

1. 일자(YYYYMMDD): _____, 실험자: _____

2. 셀 하부 누수를 확인하고, 존데를 꺼내 기존의 **Cathode와 Anode 용액 제거:** _____

3. **3.0 ml Cathode** 용액 추가하고, **2분** 대기 후 **1.5 ml Anode** 용액 추가: _____

4. 무오존 공기로 **20분** 가동: _____

5. 오존(배경)전류 I_{B0} 기록 (μA): _____ (< 0.2)

6. **5 μA 오존**으로 **10분간** 가동: _____

7. **무오존** 공기로 전환하고 전류가 4 μA에서 1.5 μA로 떨어지는 시간 측정 (s): _____

8. **무오존 공기**로 계속 가동하면서 5번의 유량 측정 (디지털 유량계: ml/min):

   _____/_____/_____/_____/_____

9. 다섯 번의 유량측정값 평균: _____ (170~240 ml/min 범위 내 확인)

10. 실험실 온도 T_{Lab} (°C): _____, 실험실 상대습도 RH_{Lab} (%): _____,

    실험실 압력 P_{Lab} (hPa): _____,

11. **무오존** 공기로 **20분** 가동 후, 오존(배경) 전류 기록 (I_{B1}) (μA): _____ (< 0.2)

12. 펌프모터 전류 (mA): _____

13. 준비종료 시간 (KST): _____ (비양 전 지상에서 최소 5분 이상 가동)

최종준비절차 이후 존데 기기가 비양되지 않은 경우:

1. 셀 전선 분리(short): _____

2. 셀 하부에 티슈를 깔고, 어두운 공간에 존데 박스에 보관: _____

비양당일 메타데이터

1. 실험자: _____

2. 라디오존데 타입: _____

3. 라디오존데 시리얼번호: _____

4. 인터페이스 타입: _____

5. 소프트웨어에 입력된 I_{B0} -배경전류 (오존에 노출되기 전) (μA): _____

6. 오존필터 제거 및 존데 비양 노장 조건 적응: _____

7. 지상에서 1.5 m 정도 높이에서 5분 간 오존 측정 _____

8. 비양 직전 지상 오존 농도 측정 (ppbv) _____

9. 지표 오존을 검증할 수 있는 장비와 동시 측정 및 상호비교-선택(ppbv) _____

10. 비양일자 (YYYYMMDD): _____

11. 비양시간 (LST, HH:MM): _____ 비양시간 (UTC, HH:MM): _____

12. 지상 압력 P_{surf} (hPa): _____

13. 지상 온도 T_{surf} (°C): _____

14. 지상 상대습도 RH_{surf} (%): _____

참고문헌

국립기상과학원, 2017: 지구대기감시 업무 매뉴얼(Ⅲ)

기상청, 1997: 오존 및 자외선 관측 요령.

기상청, 2017: 기후변화감시 용어해설집.

김지영, 윤용훈, 송기범, 김기현, 2000: 포항지역 오존의 수직분포 특성, 한국지구과학회, 21(3), 287-301.

Aimedieu, P., W.A. Matthews, W. Attmannspacher, R. Hartmannsgruber, J. Cisneros, W. Komhyr, D.E. Robbins, 1987: Comparison of in-situ stratospheric ozone measurements obtained during the MAP/Globus 1983 campaign, Planetary Space Science, 35, 563-585.

Attmannspacher, W. and H. Dütsch, 1970: International Ozone Sonde Intercomparison at the Observatory of Hohenpeissenberg, Berichte des Deutschen Wetterdienstes, 120.

Attmannspacher, W. and H. Dütsch, 1981: 2nd International Ozone Sonde Intercomparison at the Observatory of Hohenpeissenberg, Berichte des Deutschen Wetterdienstes, 157.

Baek, K., J. H. Kim, J. R. Herman, D. P. Haffner and J. Kim, 2017: Validation of Brewer and Pandora measurements using OMI total ozone, Atmos. Environ., 160, 165-175.

Beekmann, M., G. Ancellet, G. Megie, H.G.J. Smit, and D. Kley, 1994: Intercomparison campaign for vertical ozone profiles including electrochemical sondes of ECC and Brewer-Mast type and a ground-based UV-differential absorption lidar, Journal of Atmosheric Chemistry, 19, 259-288.

Beekmann, M., G. Ancellet, D. Martin, C. Abonnel, G. Duverneuil, F. Eidelimen, P. Bessemoulin, N. Fritz, and E. Gizard, 1995: Intercomparison of tropospheric ozone profiles obtained by electrochemical sondes, a ground-based lidar and airborne UVphotometer, Atmospheric Environment, 29, 1027-1042.

BIPM, 2019: http://www.bipm.org/en/bipm/chemistry/gas-metrology/ozone.html, accessed 12/07/2019

Clain, G., J. L. Baray, R. Delmas, R. Diab, J. Leclair de Bellevue, P. Keckhut, F. Posny, J. M. Metzger, J. P. Cammas, 2009: Tropospheric ozone climatology at two southern hemisphere tropical/subtropical sites, (Réunion Island and Irene, South Africa) from ozonesondes, LIDAR, and in-situ aircraft measurements, Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 1723-1734.

Da Silveira, R. B., Fisch, G. F., Machado, L. A. T., Dall'Antonia,A. M., Sapucci, L. F., Fernandes, D., Marques, R., and Nash, J., 2006: WMO intercomparison of GPS Radiosondes,

Alcantara, Brazil, 20 May-10 June, 2001, Instruments and Observing Methods, Report No. 90, WMO/TD-No. 1314, World Meteorological Organization, Geneva, https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=9322

Davies, J., C.T. McElroy, D.W. Tarasick and D.I. Wardle, 2003: Ozone capture efficiency in ECC ozonesondes: Measurements made in the laboratory and during balloon flights, EAE03-A-13703, in Geophysical Research Abstracts, Vol. 5, 13703, EGS-AGU-EUG Joint Assembly, Nice, France, 6-11 April 2003.

Deshler, T., J. Mercer, H.G.J. Smit, R. Stübi, G. Levrat, B.J. Johnson, S.J. Oltmans, R. Kivi, J. Davies, A.M. Thompson, J. Witte, F.J. Schmidlin, G. Brothers, T. Sasaki, 2008: Atmospheric comparison of electrochemical cell ozonesondes from different manufacturers, and with different cathode solution strengths: The Balloon Experiment on Standards for Ozonesondes, Journal of Geophysical Research, 113, D04307. https://doi.org/10.1029/2007JD008975

Deshler, T., Stübi, R., Schmidlin, F. J., Mercer, J. L., Smit, H.G.J., Johnson, B.J., Kivi, R. and Nardi, B., 2017: Methods to homogenize ECC ozonesonde measurements across changes in sensing solution concentration or ozonesonde manufacturer, Atmospheric Measurement Techniques, 10, 2012-2043. doi:10.5194/amt-10-2021-2017

EN-SCI Corporation, 1996: Instruction Manual, Model 1Z ECC-O3 Sondes, EN-SCI Corporation, Boulder, USA.

Galbally, I., 1968: Some measurements of ozone variation and destruction in the atmospheric surface layer, Nature, 218, 456-457.

GAW Report No. 201, 2014: Smit, H.G.J., and the ASOPOS Panel, Quality Assurance and Quality Control for Ozonesonde Measurements in GAW, WMO Global Atmosphere Watch Report Series, No. 201, World Meteorological Organization, Geneva. [Available online at https://library.wmo.int/pmb_ged/gaw_201_en.pdf]

GAW Report No. 268, 2021: Herman G.J. Smit, H.G.J., Tompson, A. M., and the ASOPOS 2.0 Panel, Ozonesonde Measurement Principles and Best Operational Practices: ASOPOS2.0 (Assessment of Standard Operating Procedures for Ozonesone), WMO Global Atmosphere Watch Report Series, No. 268, World Meteorological Organization, Geneva.

Hilsenrath, E., W. Attmannspacher, A. Bass, W. Evans, R. Hagemeyer, R.A. Barnes, W. Komhyr, K. Mauersberger, J. Mentall, M. Proffitt, D. Robbins, S. Taylor, A. Torres and E. Weinstock, 1986: Results from the balloon ozone intercomparison campaign (BOIC), Journal of Geophysical Research, 91, 13137-13152.

Hodges, J.T., Viallon, J., Brewer, P.J., Drouin, B.J., Gorshelev, V., Janssen, C., Lee, S., Possolo, A., Smith, M.A.H., Walden, J., Wielgosz, R.I., 2019: Recommendation of a consensus value of the ozone absorption cross-section at 253.65 nm based on a literature review, Metrologia. 56: 034001.
https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1681-7575/ab0bdd

Hubert, D., J.-C. Lambert, T. Verhoelst, J. Granville, A. Keppens, J.-L. Baray, U. Cortesi, D.A. Degenstein, L. Froidevaux, S. Godin-Beekmann, K.W. Hoppel, B.J. Johnson, E. Kyrölä, T. Leblanc, G. Lichtenberg, M. Marchand, C.T. McElroy, D. Murtagh, H. Nakane, R. Querel, J.M. Russell III, J. Salvador, H.G.J. Smit, K. Stebel, W. Steinbrecht, K.B. Strawbridge, R. Stübi, D.P.J. Swart, G. Taha, D.W. Tarasick, A.M. Thompson, J. Urban, J.A.E. van Gijsel, R. Van Malderen, P. von der Gathen, K.A. Walker, E. Wolfram and J.M. Zawodny, 2016: Ground-based assessment of the bias and long-term stability of 14 limb and occultation ozone profile data records, Atmospheric Measurement Techniques, 9, 2497-2534.
https://repository.library.noaa.gov/view/noaa/18344

Imai, K., M. Fujiwara, Y. Inai, N. Manago, M. Suzuki, T. Sano, C. Mitsuda, Y. Naito, F. Hasebe, T. Koide and M. Shiotani, 2013: Comparison of ozone profiles between Superconducting Submillimeter-Wave Limb Emission Sounder and worldwide ozonesonde measurements, Journal of Geophysical Research, 118(22), 12755-12765.
https://doi.org/10.1002/2013JD021094

Inai, Y., Shiotani, M., Fujiwara, M., Hasebe, F. and Vömel, H., 2015: Altitude misestimation caused by the Vaisala RS80 pressure bias and its impact on meteorological profiles, Atmospheric Measurement Techniques, 8, 4043-4054.
https://doi.org/10.1002/2013JD021094

Johnson, B.J., S.J. Oltmans, H. Vömel, H.G.J. Smit, T. Deshler and C. Kroeger, 2002: ECC Ozonesonde pump efficiency measurements and tests on the sensitivity to ozone of buffered and unbuffered ECC sensor cathode solutions, Journal of Geophysical Research, 107, D19.
https://doi.org/10.1029/2001JD000557

Kerr, J.B., H. Fast, C.T. McElroy, S.J. Oltmans, J.A. Lathrop, E. Kyro, A. Paukkunen, H. Claude, U. Köhler, C.R. Sreedharan, T. Takao, and Y. Tsukagoshi, 1994: The 1991 WMO International ozone sonde intercomparison at Vanscoy, Canada, Atmosphere-Ocean, 32, 685-716.

Kley, D., P.J. Crutzen, H.G.J. Smit, H. Vömel, S.J. Oltmans, H. Grassl, and V. Ramanathan, 1996: Observations of near-zero ozone levels over the convective Pacific: Effects on air chemistry, Science, 274, 230-233.

Komhyr, W.D., 1967: Nonreactive gas sampling pump, Review of Scientific Instruments, 38, 981-983.

Komhyr, W.D., 1969: Electrochemical concentration cells for gas analysis, Ann. Geoph., 25, 203-210.

Komhyr, W.D. and T.B. Harris, 1971: Development of an ECC Ozonesonde, NOAA Technical Report, ERL 200-APCL 18.

Komhyr, W.D., 1986: Operations handbook - Ozone measurements to 40 km altitude with model 4A-ECC ozone sondes, NOAA Technical Memorandum, ERL-ARL-149.

Komhyr, W.D., R.A. Barnes, G.B. Brothers, J.A. Lathrop and D.P. Opperman, 1995: Electrochemical concentration cell ozonesonde performance evaluation during STOIC 1989, Journal of Geophysical Research, 100, 9231-9244.

Liu, G., D. W. Tarasick, V. E. Fioletov, C. E. Sioris, and Y. J. Rochon, 2009: Ozone correlation lengths and measurement uncertainties from analysis of historical ozonesonde data in North America and Europe, Journal of Geophysical Research, 114, D04112. doi:10.1029/2008JD010576

Margitan, J.J., R. A. Barnes, G. B. Brothers, J. Butler, J. Burris, B. J. Connor, R. A. Ferrare, J. B. Kerr, W. D. Komhyr, M. P. McCormick, I. S. McDermid, C. T. McElroy, T. J. McGee, A. J. Miller, M. Owens, A. D. Parrish, C. L. Parsons, A. L. Torres, J. J. Tsou, T. D. Walsh and D. Whiteman, 1995: Stratospheric Ozone Intercomparison Campaign (STOIC) 1989: Overview, Journal of Geophysical Research, 100, 9193-9208.

McDermid, I.S., S. Godin, R.A. Barnes, C.L. Parsons, A. Torres, M.P. McCormick, W.P Chu, P. Wang, J. Butler, P. Newman, J. Burris, R. Ferrare, D. Whiteman and T.J. McGee, 1990: Comparison of ozone profiles from ground-based lidar, Electrochemical Concentration Cell balloon sonde, ROCOZ-A rocket ozonesonde, and Stratospheroic Aerosol and Gas Experiment satellite measurements, Journal of Geophysical Research, 95, 10037-10042.

McPeters, R.D. and G.J. Labow, 2012: Climatology 2011: An MLS and sonde derived ozone climatology for satellite retrieval algorithms, Journal of Geophysical Research, 117, D10303. doi: 10.1029/2011JD017006

Morris, G.A., W. Komhyr, J. Hirokawa, J. Flynn, N. Krotkov and B. Lefer, 2010: A balloon sounding technique for measuring SO2 NOAA, NOAA ozonesonde instruction, https://patrickcullis.com/ozonesonde-instructions.html (accessed on 9 August 2021).

Morris, G. A., G. Labow, H. Akimoto, M. Takigawa, M. Fujiwara, F. Hasebe, J. Hirokawa and T. Koide, 2013: On the use of the correction factor with Japanese ozonesonde data, Atmospheric Chemistry and Physics, 13(3), 1243-1260.
doi:10.5194/acp-13-1243-2013

Murray, F.W., 1967: On the computation of saturation vapour pressure, Journal of Applied Meteorology, 6, 203-204.
https://journals.ametsoc.org/jamc/article/6/1/203/351803/

Nash, J., R. Smout, T. Oakley, B. Pathack and S. Kurnosenko, 2006: WMO Intercomparison of Radiosonde Systems, Vacoas, Mauritius, 02-25 February 2005, WMO/TD-No.1303, 115 pp., World Meteorological Organization, Geneva,
https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=9312

Nash, J., T. Oakley, H. Vömel and L. Wei, 2011: WMO Intercomparison of High Quality Radiosonde Systems, Yangjiang, China, 12 July-3 August 2010, WMO/TD-No. 1580, 248 pp., World Meteorological Organization, Geneva.
https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=9467

Nuvolone, D., D. Petri, and F. Voller, 2018: The effects of ozone on human health. Environ Sci Pollut Res, 25, 8074-8088.
doi:10.1007/s11356-017-9239-3

Park, S. S., J. Kim, H. K. Cho, H. Lee, Y, Lee, and co-authors, 2012: Sudden increase in the total ozone density due to secondary ozone peaks and its effect on total ozone trends over Korea. Atmos. Environ., 47, 226-235.

Powell, D.B.B. and E.L. Simmons, 1969: Some laboratory and field investigations of the accuracy of Brewer-Mast ozone sensors, Ann. Geophys., 25, 323-327.

Reid S.J., G. Vaughan, A.R. Marsh and H.G.J. Smit, 1996: Intercomparison of ozone measurements by ECC sondes and BENDIX chemiluminescent analyser, Journal of Atmospheric Chemistry, 25, 215-226.

Rex, M., I. Wohltmann, T. Ridder, R. Lehmann, K. Rosenlof, P. Wennnberg, D. Weisenstein, J. Notholt, K. Krüger, V. Mohr and S. Tegtmeier, 2014: A tropical West Pacific OH minimum and implications for stratospheric composition, Atmospheric Chemistry and Physics, 14, 4827-4841, 2014.
https://doi.org/10.5194/acp-14-4827-2014

Saltzman, B.E. and N. Gilbert, 1959: Iodometric micro-determination of organic oxidants and ozone, resolution of mixtures by kinetic colorimetry, Analytical Chemistry, 31, 1914-1920.

Shin, D., S. Song, S. B. Ryoo and S. S. Lee, 2020: Variations in Ozone Concentration over the Mid-Latitude Region Revealed by Ozonesonde Observations in Pohang, South Korea, Atmosphere, 11(7), 746.

Smit, H.G.J., W. Sträter, D. Kley and M.H. Profitt, 1994: The evaluation of ECC ozonesondes under quasi flight conditions in the environmental simulation chamber at Jülich, in Proceedings of Eurotrac symposium 1994, edited by P.M. Borell et al., SPB Academic Publishing B.V., The Hague, The Netherlands, 349-353.

Smit, H.G.J., W. Straeter, B. Johnson, S. Oltmans, J. Davies, D.W. Tarasick, B. Hoegger, R. Stübi, F. Schmidlin, T. Northam, A. Thompson, J. Witte, I. Boyd and F. Posny, 2007: Assessment of the performance of ECC ozonesondes under quasi-flight conditions in the environmental simulation chamber: Insights from the Jülich Ozone Sonde Intercomparison Experiment (JOSIE), Journal of Geophysical Research, 112, D19306. doi:10.1029/2006JD007308

Smit, H.G.J., 2014: Ozonesondes, in Encyclopedia of Atmospheric Sciences, Second Edition, edited by G.R. North, J.A. Pyle, and F. Zhang, Vol 1, pp. 372-378, Academic Press, London.

SPARC-IOC-GAW, 1998, Assessment of Trends in the Vertical Distribution of Ozone, SPARC Report No. 1, WMO Global Ozone Research and Monitoring Project Report, No. 43, World Meteorological Organization, Geneva.

SPC, 2010: Science Pump Corporation Operator's Manual Model 6A ECC Ozonesonde.

Staufer, J., J. Staehelin, R. Stübi, T. Peter, F. Tummon and V. Thouret, 2013: Trajectory matching of ozonesondes and MOZAIC measurements in the UTLS - Part 1: Method description and application at Payerne, Switzerland, Atmospheric Measurement Techniques, 6, 3393-3406.

Staufer, J., J. Staehelin, R. Stübi, T. Peter, F. Tummon and V. Thouret, 2014: Trajectory matching of ozonesondes and MOZAIC measurements in the UTLS - Part 2: Application to the global ozonesonde network, Atmospheric Measurement Techniques, 7, 241-266. https://doi.org/10.5194/amt-7-2411-2014

Stauffer, R.M., A.M. Thompson, D.E. Kollonige, J.C. Witte, D.W. Tarasick, J.M. Davies, H. Vömel, G.A. Morris, R. Van Malderen, B.J. Johnson, R.R. Querel, H.B. Selkirk, R. Stübi and H.G.J. Smit, 2020: A post-2013 drop-off in total ozone at a third of global ozonesonde stations: Electrochemical Concentration Cell instrument artefacts, Geophysical Research Letters, 47.
https://doi.org/10.1029/2019GL086761

Steinbrecht W., R. Schwartz and H. Claude, 1998: New pump correction for the Brewer-Mast ozone sonde: Determination from experiment and instrument intercomparisons, Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 15, 144-156

Steinbrecht, W., H. Claude, F. Schönenborn, U. Leiterer, H. Dier and E. Lanzinger, 2008: Pressure and temperature differences between Vaisala RS80 and RS92 radiosonde systems, Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 25, 909-927. https://doi.org/10.1175/2007JTECHA999.1

Sterling, C.W., B.J. Johnson, S.J. Oltmans, H.G.J. Smit, A.F. Jordan, P.D. Cullis, E.G. Hall, A.M. Thompson and J.C. Witte, 2018: Homogenizing and estimating the uncertainty in NOAA's long-term vertical ozone profile records measured with the electrochemical concentration cell ozonesonde, Atmospheric Measurement Techniques, 11, 3661-3687. https://doi.org/10.5194/amt-11-3661-2018

Tang, W., D.S. Cohan, G.A. Morris, D.W. Byun and W.T. Luke, 2011, Influence of vertical mixing uncertainties on ozone simulation in CMAQ, Atmospheric Environment, 45, 2898-2909.

Tanimoto, H., R.M. Zbinden, V. Thouret and P. Nédélec, 2015: Consistency of tropospheric ozone observations made by different platforms and techniques in the global databases, Tellus A, 67: 1-20. https://doi.org/10.3402/tellusb.v67.27073

Tarasick D.W., J. Davies, K. Anlauf, M. Watt, W. Steinbrecht and H.J. Claude, 2002: Laboratory investigations of the response of Brewer-Mast ozonesondes to tropospheric ozone, Journal of Geophysical Research, 107, 4331. https://doi.org/10.1029/2001JD001167

Tarasick, D.W., J. Davies, H.G.J. Smit and S.J. Oltmans, 2016: A re-evaluated Canadian ozonesonde record: measurements of the vertical distribution of ozone over Canada from 1966 to 2013, Atmospheric Measurement Techniques, 9, 195-214. doi:10.5194/amt-9-195-2016

Tarasick, D., I.E. Galbally, O.R. Cooper, M.G. Schultz, G. Ancellet, T. Leblanc, T.J. Wallington, J. Ziemke, X. Liu, M. Steinbacher, J. Staehelin, C. Vigouroux, J.W. Hannigan, O. García, G. Foret, P. Zanis, E. Weatherhead, I. Petropavlovskikh, H. Worden, M. Osman, J. Liu, K.-L. Chang, A. Gaudel, M. Lin, M. Granados-Muñoz, A.M. Thompson, S.J. Oltmans, J. Cuesta, G. Dufour, V. Thouret, B. Hassler, T. Trickl and J.L. Neu, 2019: Tropospheric Ozone Assessment Report: Tropospheric ozone from 1877 to 2016, observed levels, trends and uncertainties. Elementa: Science of the Anthropocene, 7: 39. https://doi.org/10.1525/elementa.376

Tarasick, D.W., H.G.J. Smit, A.M. Thompson G.A. Morris, J.C. Witte, J. Davies, T. Nakano, R. van Malderen, R.M. Stauffer, T. Deshler, B.J. Johnson, R. Stübi, S.J. Oltmans and H. Vömel, 2021: Improving ECC ozonesonde data quality: Assessment of current methods and outstanding issues, Earth and Space Science, 8, e2019EA000914. https://doi.org/10.1029/2019EA000914

Thompson, A.M., J.C. Witte, H.G.J. Smit, S.J. Oltmans, B.J. Johnson, V.W.J.H. Kirchhoff and F.J. Schmidlin, 2007: Southern Hemisphere Additional Ozonesondes (SHADOZ) 1998-2004 tropical ozone climatology: 3. Instrumentation, station-to-station variability, and evaluation with simulated flight profiles, Journal of Geophysical Research, 112, D03304. doi:10.1029/2005JD007042

Thompson, A.M., N.V. Balashov, J.C. Witte, G.J.R. Coetzee, V. Thouret and F. Posny, 2014: Tropospheric ozone increases in the southern African region: Bellwether for rapid growth in southern hemisphere pollution?, Atmospheric Chemistry and Physics, 14, 9855-9869.

Thompson, A.M., J.C. Witte, C. Sterling, A. Jordan, B.J. Johnson, S.J. Oltmans, M. Fujiwara, H. Vömel, M. Allaart, A. Piters, G.J.R. Coetzee, F. Posny, E. Corrales, J. Andres Diaz, C. Félix, N. Komala, N. Lai, M. Maata, F. Mani, Z. Zainal, S.-Y. Ogino, F. Paredes, T. Luiz Bezerra Penha, F.R. da Silva, S. Sallons-Mitro, H.B. Selkirk, F.J. Schmidlin, R. Stübi and K. Thiongo, 2017: First reprocessing of Southern Hemisphere Additional Ozonesondes (SHADOZ) ozone profiles (1998-2016). 2. Comparisons with satellites and groundbased instruments, Journal of Geophysical Research, 122. https://doi.org/10.1002/2013JD019771

Thompson, A.M., H.G.J. Smit, J.C. Witte, R.M. Stauffer, B.J. Johnson, G.A. Morris, P. von der Gathen, R. van Malderen, J. Davies, A. Piters, M. Allaart, F. Posny, R. Kivi, P. Cullis, Nguyen T.H. Ahn, E. Corrales, T. Machinini, F.R. daSilva, G. Paiman, K Thiong'o, A. Zainal, G.B. Brothers, K.R. Wolff, T. Nakano, R. Stübi, G. Romanens, G.J.R. Coetzee, J.A. Diaz, S. Mitro, M. 'bt Mohamad and S.-Y. Ogino, 2019: Ozonesonde quality assurance: The JOSIE-SHADOZ (2017) experience, Bulletin of the American Meteorological Society, 100. https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33005057/

Thornton, D.C., and N. Niazy, 1982: Sources of background current in the ECC ozonesonde: Implication for total ozone measurements, Journal of Geophysical Research, 87, 8943-8950.

Thornton, D.C. and N. Niazy, 1983: Effects of solution mass transport on the ECC ozonesonde background current, Geophysical Research Letters, 10, 148-151.

Thouret, V., A. Marenco, J.A. Logan, P. Nédélec and C. Grouhel, 1998: Comparisons of ozone measurements from the MOZAIC airborne program and the ozone sounding netework at eight locations, Journal of Geophysical Research, 103, 25, 695-25, 720.

Vömel, H. and K. Diaz, 2010: Ozone sonde cell current measurements and implications for observations of near-zero ozone concentrations in the tropical upper troposphere, Atmospheric Measurement Techniques, 3, 495-505.
doi:10.5194/amt-3-495-2010, http://www.atmos-meas-tech.net/3/495/2010/

Vömel, H., H.G.J. Smit, D. Tarasick, B.J. Johnson, S.J. Oltmans, H. Selkirk, A.M. Thompson, R.M. Stauffer, J.C. Witte, J. Davies, R. Van Malderen, G.A. Morris, T. Nakano and R. Stübi, 2020: A new method to correct the ECC ozone sonde time response and its implications for "background current" and pump efficiency, Atmospheric Measurement Techniques., 13, 5667-5680.
https://amt.copernicus.org/articles/13/5667/2020/

Williamson, C. E., R. G. Zepp, R. M. Lucas, S. Madronich, A. T. Austin, C. L. Ballaré, M. Norval, B. Sulzberger, A. F. Bais, R. L. McKenzie, S. A. Robinson, D. P. Häder, N. D. Paul, and J. F. Bornman, 2014: Solar ultraviolet radiation in a changing climate, Nat. Clim. Change., 4, 434-441.

WMO/UNEP, 2019: Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 58, World Meteorological Organization, Geneva.

WHO, 2006: Air quality guidelines: global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.

Zbinden, R. M., V. Thouret, P. Ricaud, F. Carminati, J.-P. Cammas and P. Nédélec, 2013: Climatology of pure tropospheric profiles and column contents of ozone and carbon monoxide using MOZAIC in the mid-northern latitudes (24°N to 50°N) from 1994 to 2009, Atmospheric Chemistry and Physics, 13, 12363-12388.
DOI: https://dx.doi.org/10.5194/acp-13-12363-2013

연직오존 분석을 위한 오존존데 관측원리 및 표준운영절차

발 행 일 : 2022년 6월

발 행 처 : 국립기상과학원 기후연구부

63568 제주특별자치도 서귀포시 서호북로 33

국립기상과학원

작 성 자 1. 국립기상과학원 신대근, 고희정, 김정은, 부경온

2. 포항관측소 김정희, 이영일, 김일권, 박요한, 오상엽