

논문

국내 배출 NO_x와 SO₂의 대기 중 산화율 추정

Estimating Oxidation Rates of NO_x and SO₂ Released from Domestic Emission Sources in South Korea

강윤희, 김순태^{1),*}

아주대학교 환경연구소, ¹⁾아주대학교 환경안전공학과

Yoon-Hee Kang, Soontae Kim^{1),*}

Environmental Institute, Ajou University, Suwon, Republic of Korea

¹⁾Department of Environmental and Safety Engineering, Ajou University, Suwon, Republic of Korea

접수일 2022년 8월 25일
수정일 2022년 10월 1일
채택일 2022년 10월 4일

Received 25 August 2022
Revised 1 October 2022
Accepted 4 October 2022

*Corresponding author
Tel : +82-(0)31-219-2511
E-mail : soontaekim@ajou.ac.kr

Abstract Nitrate (NO₃⁻) and sulfate (SO₄²⁻) are one of the main components of PM_{2.5} and are formed by atmospheric chemical processes of NO_x and SO₂, respectively. In this study, the Nitrogen Oxidation Ratio (NOR) and Sulfur Oxidation Ratio (SOR) of the air pollutants emitted from domestic emission sources in South Korea during the study period of 2019 were estimated to quantify how much domestic NO_x and SO₂ emissions are converted into nitrate and sulfate, respectively. To estimate the NOR/SOR, impacts of domestic NO_x and SO₂ emissions from the major source categories on PM_{2.5} were estimated using the Community Multi-scale Air Quality (CMAQ) - Brute Force Method (BFM) and Clean Air Policy Support System (CAPSS) 2016 emission inventory. The annual mean NOR and SOR were 0.083 and 0.085, respectively. During the seasonal PM management period (i.e., from January to March, and December), NOR was 0.02 higher than the annual average, however, SOR for the seasonal PM management period was 0.05 lower than the annual average. The annual average of NOR and SOR was lower than 0.1 in major metropolitan cities and/or the regions where large emission sources are located (e.g., Seoul metropolitan area and Ulsan) while they increased over downwind suburban or rural areas, such as Gyeongbuk, Jeju, and Gangwon. Among major 6 source sectors, production process that emits a large amount of NH₃ emissions showed the highest annual mean NOR (0.233). In the combustion in manufacturing industries and production process, the SORs are both 0.099. While developing efficient and effective the emission reduction policy, it is recommended to take into account the seasonal, regional, and emission sectoral variations in the gas-to-particle conversion rates of NO_x and SO₂ as well as their impacts on PM_{2.5} concentrations.

Key words: PM_{2.5}, Emission, Gas-to-particle Conversion Rate, Nitrate Oxidation Ratio (NOR), Sulfur Oxidation Ratio (SOR)

1. 서론

국내 PM_{2.5} 농도를 저감하기 위해 정부에서는 대기 환경개선 종합계획 (2020~2024), 미세먼지 계절관리제 등 다양한 정책적 노력을 진행해 오고 있다. PM_{2.5} 농도 저감을 위한 국내 정책을 살펴보면 노후 경유차의 조기 폐차 및 운행 제한, 석탄발전 감축, 선박 연료 황함량기준 강화 및 친환경 연료 전환 지원 등이 포

함되어 있으며, 대기 중 PM_{2.5} 농도에 영향을 미치는 주요 배출부문의 대기오염물질 배출량 감축을 유도하고 있다(ME, 2022a). 이러한 노력의 결과로 2차 미세먼지 계절관리제 기간 (2020년 12월~2021년 3월) 과 비교하여 2021년 12월부터 22년 3월까지 시행된 3차 미세먼지 계절관리제 기간에는 전국 PM_{2.5} 평균 농도가 4% (1 µg/m³) 낮아진 것으로 발표되었다(ME, 2022b). 해당 기간에는 앞서 언급된 발전, 수송, 산업

등 다양한 배출부문에 대한 저감 대책으로 총 132,486톤의 PM_{2.5} 관련 배출량이 감축된 것으로 분석되었고, PM_{2.5} 농도 저감 효과는 인구가 밀집된 수도권보다 충남, 경북, 부산 등에서 상대적으로 크게 나타났다. 이와 같은 지역별 PM_{2.5} 농도 저감 효과의 차이는 지자체별 주요 배출원과 삭감 배출량의 차이로부터 기인할 수 있다. 또한 동일 규모의 NO_x, SO₂ 배출량 삭감이더라도 대기 중 질산염과 황산염에 대한 농도 영향은 주변 배출 여건과 이동 경로상의 농도 조건 등에 따라 2차 생성 정도가 달라질 수 있다 (Xie *et al.*, 2022; Du *et al.*, 2021; Ju *et al.*, 2019; Ma *et al.*, 2018; Kim *et al.*, 2017).

국내 배출부문별 PM_{2.5} 농도 영향과 관련된 선행 연구는 주로 수도권, 충남과 같이 대기오염물질의 배출이 많고, PM_{2.5} 농도가 상대적으로 높은 지역을 중심으로 수행되어 왔다 (Kim *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2017). 최근 Kang *et al.* (2021)에서는 국내 2016년 국가대기오염물질 배출량 (Clean Air Policy Support System, CAPSS) (NIER, 2019)을 기반으로 13종의 배출 부문별 배출량이 PM_{2.5} 및 성분농도에 미치는 영향에 대해 정량적으로 제시한 바 있다. 해당 연구에 따르면 우리나라에서는 암모니아 배출량만을 산정하고 있는 농업부문을 제외하고는 도로이동오염원의 PM_{2.5} 농도 영향이 1.4 µg/m³으로 연평균 모사농도의 8%가량을 차지하였고, 그 다음으로 제조업연소와 비도로이동오염 부문이 각각 1.3 (7%)와 0.9 µg/m³ (5.3%)로 높게 나타났다. 하지만 국내 오염원에서 대기 중으로 배출된 NO_x와 SO₂가 PM_{2.5}의 구성성분인 질산염과 황산염으로 얼마나 산화되는지를 살펴본 연구는 드물다. 특히, 가스상 NO_x, SO₂의 입자로의 전환에는 시간이 소요되고 (Seinfeld and Pandis, 2016), 국내의 국토 면적이 10만 km²로 협소할 뿐 아니라 삼면이 바다라는 점에서 국내에서 배출된 가스상 대기오염물질이 국내 영토를 벗어나기 이전에 입자가 되는 비율을 높지 않을 수 있다. 또한, NO_x에 의한 질산염과 SO₂에 의한 황산염으로의 산화는 기상과 대기화학 조건 변화에 의한 계절 변화를 보이기도

한다 (Kim *et al.*, 2021b; Bae *et al.*, 2020; Yu *et al.*, 2020; Bae *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2019).

본 연구에서는 미세먼지 계절관리제 기간 동안 국내 CAPSS 배출목록상의 대분류 배출부문별 가스상 NO_x와 SO₂ 배출량이 어느 정도 입자상 질산염과 황산염으로 전환되는지를 제시하기 위하여 대기질 모사를 기반으로 Nitrogen Oxidation Ratio (NOR)와 Sulfur Oxidation Ratio (SOR)를 추정하였다. 이러한 가스상 대기오염물질의 2차 PM_{2.5} 생성에는 배출과 대기화학 조건의 영향이 미치는 점을 감안하여 17개 시도별 해당 산화율의 차이와 함께, 계절적 기상 변화에 의한 산화율의 변화를 제시하였다.

2. 연구방법 및 자료

2.1 CAPSS 2016 배출목록

CAPSS 2016은 환경부에서 산정·배포하고 있는 국가 대기오염물질 배출량 중 2016년 기준으로 작성된 배출목록이며, ‘미세먼지 관리 종합계획’ 및 ‘권역별 대기환경관리 기본 계획’과 같은 국가 미세먼지 관련 정책 수립 과정에서 기본 배출량으로 사용되었다. 이에 본 연구에서도 CAPSS 2016을 기반으로 분석하였다. 이후 3.1절에서 제시될 배출부문별 NO_x, SO₂ 배출량과 PM_{2.5}, 질산염, 황산염의 농도 영향을 고려하여 분석 대상 배출원을 선별하였으며 NO_x-질산염 산화율의 경우 에너지산업 연소, 비산업 연소, 제조업 연소, 생산공정, 도로이동오염원, 비도로이동오염에 대해, SO₂-황산염 산화율의 경우, 에너지산업 연소, 비산업 연소, 제조업 연소, 생산공정, 비도로이동오염, 폐기물처리에 대해 제시하였다.

2.2 대기질 모사

본 연구에서는 가스상으로 배출되는 NO_x와 SO₂의 질산염과 황산염으로의 산화율을 계산하기 위하여 3차원 광화학 대기화학 모델을 이용하였다. 사용된 대기화학 모델은 The Community Multi-scale Air Qual-

ity (CMAQ) ver.4.7.1 (U.S. EPA, 2010)이며 대상연도는 2019년, 모사영역은 27 km 수평해상도를 갖는 동아시아 영역 (174×128 격자)과 9 km 수평해상도의 전국을 포함한 한반도 영역 (67×82 격자)으로 구성하여 국외로부터 유입되는 대기오염물질의 영향을 고려할 수 있도록 설계하였다. 모사에 사용된 배출목록은 국내의 경우 CAPSS 2016, 국외는 KORUSv5 (Woo *et al.*, 2020)이며, Sparse Matrix Operator Kernel Emissions (SMOKE) ver.3.1 (Benjey *et al.*, 2001) 모델을 이용하여 CMAQ-ready 입력자료로 변환하였다. CMAQ의 기상 입력자료는 Weather Research & Forecasting (WRF) ver.3.9.1 (Skamarock *et al.*, 2008) 모델에서 계산된 2019년에 대한 1시간 간격의 격자별 기상인자(기온, 상대습도, 풍향, 풍속 등)를 Meteorology-Chemistry Interface Processor (MCIP) 전처리과정을 거쳐 생성하였다. 모델의 세부 옵션과 기본 모사의 수행평가 결과는 Kang *et al.* (2021)에서 참고할 수 있다.

대기질 모사는 국내 전체 및 배출부문별 배출량 삭감에 따른 대기오염물질 농도 영향을 검토하기 위하여 기본 모사(BASE) 외 ‘국내 배출량을 100% 삭감한 모사(D100)’와 각 13종의 ‘배출부문별 배출량을 100% 삭감한 모사(에너지산업 연소, 비산업 연소, 제조업 연소, 생산공정, 에너지수송 및 저장, 유기용제 사용, 도로이동오염원, 비도로이동오염원, 폐기물처리, 농업, 기타 먼오염원, 비산먼지, 생물성 연소)’를 각각 수행하였고 2.1절에서 제시한 선정된 배출부문에 대한 NO_x와 SO₂의 산화율을 계산하였다.

2.3 산화율 산정방법

대기 중 가스상 대기오염물질의 산화 정도는 관측과 대기질 모사 등을 이용하여 분석되어 왔다(Lee *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2021; Lee *et al.*, 2020; Sung *et al.*, 2020). 다만, 장거리 이동 등 외부 영향이 높은 국내에서는 국내 배출과 국외 유입되는 대기오염물질의 산화 정도를 관측만으로 구분하기는 쉽지 않다. 따라서 국내에서 배출되는 가스상 대기오염물질의

산화율은 여러 방법을 통해 산정하고, 그 범위를 검토하는 과정이 필요하다. 가스상 배출물질의 산화율의 활용은 대기질 현황 이해, 주요 오염원 영향 분석, 배출량 저감에 따른 대기질 개선 등 많은 분야에서 적용될 수 있다. 그 가운데, 본 연구에서는 배출량 저감에 따른 입자상 물질의 농도 변화를 유추하는데 이용할 수 있는 산화율 산정에 주안점을 두었다.

본 연구에서는 NO_x와 SO₂가 배출되어 대기 중에서 2차 무기성 에어로졸인 질산염과 황산염으로의 산화 정도를 제시하기 위하여 질소(N)의 산화비율인 NOR과 황(S)의 산화비율인 SOR을 이용하였다(Fang *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2006). 일반적으로 NOR과 SOR은 배출원 부근에서 1차 물질이 대부분일 경우 0.1 이하이고, 0.1보다 클 경우 SO₂와 NO_x가 광화학적으로 산화되어, NOR과 SOR 값이 클수록 가스상보다는 입자상 물질로 존재한다(Wang *et al.*, 2021; Sun *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2006). 또한 PM_{2.5} 고농도 시에 2차 에어로졸의 생성에 의해 NOR과 SOR이 상승하는 특징을 보이며(Ji *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2005), 배경지역인 백령도와 비교하여 서울의 낮은 NOR과 SOR에서 국지 배출의 영향이 크게 나타났다(Kim *et al.*, 2022).

본 연구에서 NOR과 SOR의 계산은 다음과 같다. 먼저 CMAQ을 이용한 기본 모사를 수행하였다. 기본 모사에는 CAPSS 2016에서 산정한 국내 배출량이 모두 이용된다. 기본 모사 외에 대상 배출량을 모두 제외하는 방식(Zero-out approach)으로 Brute Force Method (BFM) 기반의 민감도 모사를 수행하였다.

$$\Delta C = C_{BASE} - C_{Zero-out} \quad (1)$$

식(1)에서 C_{BASE}는 기본 모사 농도, C_{Zero-out}은 대상 배출량을 모두 제외한 모사 농도, ΔC는 그에 따른 물질별 농도 변화를 의미한다. 이를 이용하여 배출량 변화에 따른 질산염과 황산염, NO₂와 SO₂ 농도 영향을 산출하였으며, 식(2)와 (3)에서처럼 NOR과 SOR을 계산할 수 있다.

$$\text{NOR} = \Delta[n\text{NO}_3^-] / \{\Delta[n\text{NO}_x] + \Delta[n\text{NO}_3^-]\} \quad (2)$$

$$\text{SOR} = \Delta[n\text{SO}_4^{2-}] / \{\Delta[n\text{SO}_2] + \Delta[n\text{SO}_4^{2-}]\} \quad (3)$$

위 식들에서 $[n\text{NO}_3^-]$ 은 입자상 질산염의 몰농도, $[n\text{NO}_2]$ 은 가스상 NO₂의 몰농도, $[n\text{SO}_4^{2-}]$ 은 입자상 황산염의 몰농도, $[n\text{SO}_2]$ 은 가스상 SO₂의 몰농도를 의미하며, 대상 물질에 대한 몰농도 변화($\Delta[nX]$, $X = \text{NO}_x, \text{NO}_3^-, \text{SO}_2, \text{SO}_4^{2-}$)는 식(1)에서 산정된 농도 영향과 물질별 분자량을 이용하여 계산할 수 있다. 식(2)와 (3)에 제시된 NOR과 SOR은 식(1)에서 계산되는 물질별 농도 영향에 따라 달라진다.

이러한 물질별 농도 영향은 연구에서 마련된 배출 저감 시나리오에 따라 달라질 수 있으므로, 1) 국내 모든 인위적 배출량 변화에 따른 NOR, SOR 산정과 함께, 2) 2.1절에서 제시된 NO_x와 SO₂의 주요 배출부문에 대한 NOR, SOR로 구분하여 산정하고 제시하였다. 다만, 현재까지의 대기질 관리정책에서는 개별 배출물질보다는 배출부문별로 시행되는 것이 일반적이므로, 본 연구에서는 정책적 활용을 위하여 제시된 두 가지 방법에서 대상 배출물질은 NO_x와 SO₂에 국

한하지 않고, NH₃, VOC, Primary PM_{2.5} 등 모든 배출 물질을 포함하였다. 이러한 결과는 NO_x 또는 SO₂ 개별 삭감 시나리오와는 다른 NOR, SOR이 산정될 수 있으며, 이에 대한 비교는 향후 연구에서 별도로 논의할 예정이다.

본 연구에서 NOR과 SOR은 대기질 모사가 수행된 2019년에 대한 연평균 산화물 외에 PM_{2.5} 고농도 기간인 미세먼지 계절관리제 기간(1~3월, 12월; Seasonal PM management)을 별도로 분리하여 산정하였다. 국내 평균 또는 시도별 NOR과 SOR을 계산 시에는 인구 노출 관점에서 분석하기 위하여 바다는 제외하였다. 기상조건에 따른 계절적 차이를 살펴보기 위해 산화물의 월변화도 함께 검토하였다.

3. 연구 결과

3.1 NO_x와 SO₂의 주요 배출원

CAPSS 2016의 전국 NO_x와 SO₂ 연간 배출량은 각각 1,248,309톤, 358,951톤이다. 표 1은 국가미세먼지

Table 1. Annual emission amounts of NO_x, SO₂ from the individual source sectors and annual impacts of emissions to the nation-wide annual mean PM_{2.5}, NO₃⁻, and SO₄²⁻ concentrations during 2019.

Source classification category	Annual emission amounts (tons)				Annual mean impacts (µg/m ³)*		
	NO _x		SO ₂		PM _{2.5}	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Combustion in energy industries	145,445	(11.7%)	91,696	(25.5%)	0.65 (3.8%)	0.37 (5.6%)	0.11 (3.8%)
Non-industrial combustion	85,824	(6.9%)	24,015	(6.7%)	0.23 (1.3%)	0.12 (1.9%)	0.04 (1.4%)
Combustion in manufacturing industries	175,332	(14.0%)	86,593	(24.1%)	1.31 (7.6%)	0.31 (4.7%)	0.19 (6.7%)
Production process	55,932	(4.5%)	112,734	(31.4%)	0.77 (4.5%)	0.37 (5.6%)	0.17 (6.0%)
Storage and distribution of fuels	-		-		0.01 (0.1%)	0.01 (0.1%)	0.00 (0.0%)
Solvent use	-		-		0.10 (0.6%)	0.03 (0.5%)	-0.00 (-0.2%)
Road transport	452,995	(36.3%)	231	(0.1%)	1.37 (8.0%)	0.93 (14.2%)	-0.02 (-0.8%)
Other mobile sources and machinery	309,986	(24.8%)	41,443	(11.5%)	0.91 (5.3%)	0.47 (7.2%)	0.05 (1.7%)
Waste treatment and disposal	13,570	(1.1%)	2,161	(0.6%)	0.04 (0.2%)	0.02 (0.4%)	0.00 (0.1%)
Agriculture	-		-		5.00 (29.0%)	3.63 (55.5%)	0.08 (2.7%)
Other sources and sinks	167	(0.0%)	-		0.17 (1.0%)	0.12 (1.8%)	0.01 (0.2%)
Fugitive dust	-		-		0.42 (2.5%)	0.01 (0.1%)	0.01 (0.2%)
Biomass burning	9,059	(0.7%)	78	(0.0%)	0.29 (1.7%)	0.04 (0.6%)	0.01 (0.2%)
Total emissions	1,248,309	(100.0%)	358,951	(100.0%)	-	-	-

*Annual mean impacts of source sectoral emissions on PM_{2.5}, Nitrate, and Sulfate are from Kang *et al.* (2021).

정보센터의 배출량 통계 (NAIR, 2022)와 Kang *et al.* (2021)의 연구결과를 정리한 것으로, NO_x의 주요 배출원을 살펴보면 도로이동오염과 비도로이동오염이 각각 36.3%와 24.8%로 절반 이상을 차지하고 있고, 에너지산업 연소, 비산업 연소, 제조업 연소가 각각 11.7%, 6.9%, 14.0%, 생산공정도 4.5%를 차지한다. 반면 SO₂는 생산공정(31.4%)과 연소과정(에너지산업 연소, 비산업 연소, 제조업 연소; 56.4%)이 대부분을 차지하고, 비도로이동오염에서 11.5%로 비중이 높다.

각 배출부문별 질산염의 연평균 농도 영향에서는 NO_x와 SO₂ 배출이 없는 농업부문을 제외하고 도로 이동오염의 영향이 모사농도의 14.2%를 차지하여 가장 컸고, 비도로이동오염(7.2%), 에너지산업연소와 생산공정(5.6%) 순으로 컸다. 황산염의 농도에 주요하게 작용한 배출부문은 제조업연소(6.7%), 생산공정(6.0%), 에너지산업연소(3.8%), 비도로이동오염(1.7%)이었다. 각 배출 활동 부문별로 NO_x, SO₂, NH₃, VOC 등 다양한 대기오염물질의 배출이 동시에 이루어지고 있고, 다양한 화학반응을 거쳐 대기 중 농도가 결정되기 때문에 NO_x와 SO₂ 배출량과 PM_{2.5}, 질산염, 황산염의 농도 영향은 선형적이지 않았다.

그림 1은 CAPSS 2016년 배출량을 기반으로 17개 시도별 배출부문별 NO_x와 SO₂의 배출밀도를 제시한 것이다. NO_x의 경우, 서울의 단위면적당 배출이 120,691 ton/yr/km²으로 가장 높았다. 다음으로는 부산(64,249 ton/yr/km²), 울산(48,456 ton/yr/km²), 인천(46,450 ton/yr/km²), 대구(34,079 ton/yr/km²) 순으로 주요 대도시에서 높았고, 강원도에서 4,949 ton/yr/km²으로 가장 낮았다. 배출부문별로 살펴보면, 대부분의 지자체에서 도로이동오염에 의한 NO_x 배출이 가장 많았으나, 선박 배출량이 많은 부산, 울산, 제주, 전남과 건설장비 배출량이 많은 세종에서는 비도로이동오염에 의한 NO_x 배출이 높은 비중을 차지하였다. 서울의 경우 비산업연소에 의한 NO_x 배출도 높았고(33,498 ton/yr/km²), 울산에서는 제조업 연소에 의한 NO_x 배출도 11,729 ton/yr/km²로 적지 않았다.

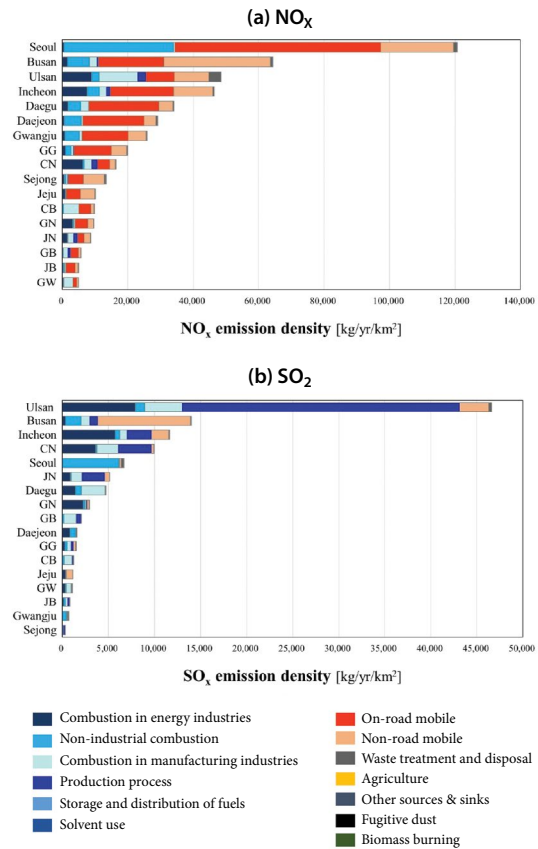


Fig. 1. (a) NO_x and (b) SO₂ emission density (kg/yr/km²) according to major source classification categories of CAPSS 2016 in the major authorities. Acronyms for the provinces are as follows; GG: Gyeonggi-do, ACN: Gangwon-do, CN: Chungcheongnam-do, CB: Chungcheongbuk-do, GN: Gyeongsangnam-do, GB: Gyeongsangbuk-do, JN: Jeollanam-do, JB: Jeollabuk-do.

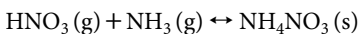
반면 SO₂의 경우, 산업활동과 관련된 배출부문(에너지산업 연소, 제조업 연소, 생산공정)의 배출량이 많았는데, 국내 지자체 중 가장 높은 SO₂ 배출밀도를 보인 울산(46,555 ton/yr/km²)에서는 생산공정에서의 배출밀도가 30,126 ton/yr/km²으로 울산 전체 배출의 64.7%를 차지하였다. 다음으로 SO₂ 배출밀도가 높은 지자체는 부산(13,997 ton/yr/km²), 인천(11,632 ton/yr/km²), 충남(9,949 ton/yr/km²), 서울(6,674 ton/yr/km²) 순이었으며, 부산의 경우는 비도로이동오염, 서울은 비산업 연소에 의한 SO₂ 배출밀도가 각 지자체

체 전체 배출의 71.9%, 92.4%를 차지하여 주요 배출 원으로 파악되었다.

3.2 국내 배출량에 대한 NOR과 SOR

대기질 모사를 기반으로 계산된 2019년 국내 배출에 의한 전국 연평균 NO_x와 질산염의 농도 영향은 각각 8.8 ppb와 4.6 μg/m³이었다(그림 2). 국내 NO_x 배출량의 질산염 전환 정도를 설명하는 NOR은 연평균 0.083 수준이었고, 격자별로는 최대 0.178로 경남과 전남의 경계인 지리산 부근에서 높게 나타났다(그림 3). 본문에 보이지는 않았으나 국내 배출에 의한 NO₂로의 농도 영향은 연평균 0.6 ppb로 NO_x의 6.8% 수준으로 낮았다. 고농도 PM_{2.5} 발생이 상대적으로 빈번한 미세먼지 계절관리제(이하 ‘계절관리제’) 기간 동안 국내 배출에 의한 NO_x와 질산염의 농도 영향은 각각 10.4 ppb와 6.7 μg/m³으로 연평균과 비교하여 NO_x는 1.6 ppb (18%), 질산염은 2.1 μg/m³ (47%) 높았다.

계절관리제 기간 평균 NOR은 0.102로 국내에서 배출된 NO_x의 약 10% 정도가 질산염 형태로 대기 중에 존재하며, 연평균 NOR에 비해 0.019 높은 수치이다. 이는 아래 반응식과 같이 계절관리제 기간이 포함된 추운 계절 동안에는 대기 중에서 생성된 HNO₃가 NH₃ 풍부한 국내 조건에서 대부분 질산염으로 전환되나(Jeon, 2021; Kim *et al.*, 2021; Sung *et al.*, 2020), 기온이 높은 여름철의 경우 입자상 질산염(NO₃⁻)보다는 가스상 HNO₃ 형태로 주로 존재하기 때문이다(Bae *et al.*, 2020; Bae *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2012). 국내 배출에 의한 NOR의 월변화에서는 7월에 0.053으로 가장 낮고, 3월에 0.136으로 가장 큰 값을 보였다(그림 S1 참고).



반면 국내 SO₂ 배출량에 대한 SOR은 연평균 0.085로 NOR과 비슷한 수준이었으나, 계절관리제 기간에 대해서는 0.030으로 낮아졌다. 연평균 SO₂와 황산염 각각에 대한 국내 배출의 농도 영향을 살펴보면 1.40

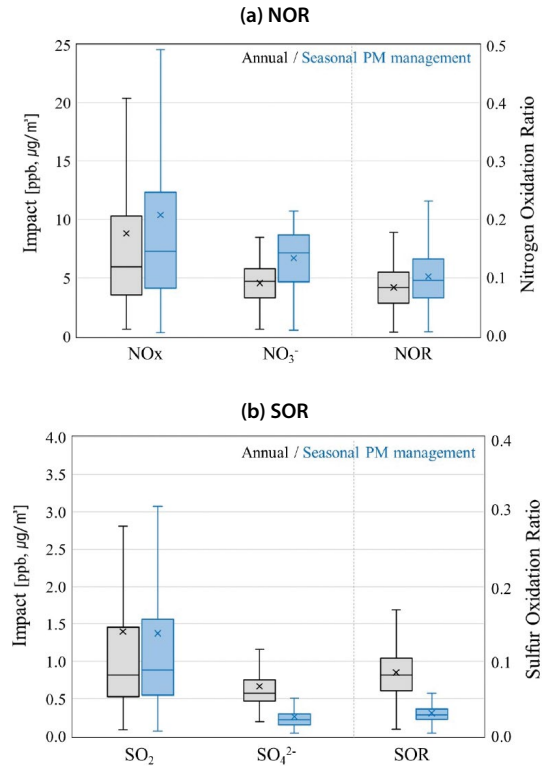


Fig. 2. Box-whisker plots of (a) NOR, and (b) SOR with the impacts on NO_x, NO₃⁻, SO₂, and SO₄²⁻ for domestic NO_x and SO₂ emissions in South Korea during 2019 and the seasonal PM management period, respectively.

ppb, 0.67 μg/m³인데 반해, 계절관리제 기간에는 SO₂는 비슷한 1.38 ppb이나 황산염은 0.26 μg/m³으로 연평균 농도 영향의 39% 수준이었다. 계절관리제 기간 동안 국내 배출에 의한 황산염 농도 영향이 낮은 이유는 SO₂가 광화학 반응 혹은 구름상에서 산화하여 황산염을 생성하는데(Sung *et al.*, 2020), 겨울철에는 낮은 기온으로 인해 액상, 기체상 산화가 용이하지 않기 때문이다(Bae *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020; Bae *et al.*, 2019; Fang *et al.*, 2019). SOR은 1월에 가장 낮은 0.013, 7월에 가장 높은 0.244로 모사되었고 겨울철보다는 상대습도와 기온이 높은 하계 동안 높아졌다(그림 S1 참고).

국내 NO_x 배출량에 의한 대기 중 NO_x와 질산염의 농도 영향은 수도권, 부산, 대구 등 주요 대도시 및 고

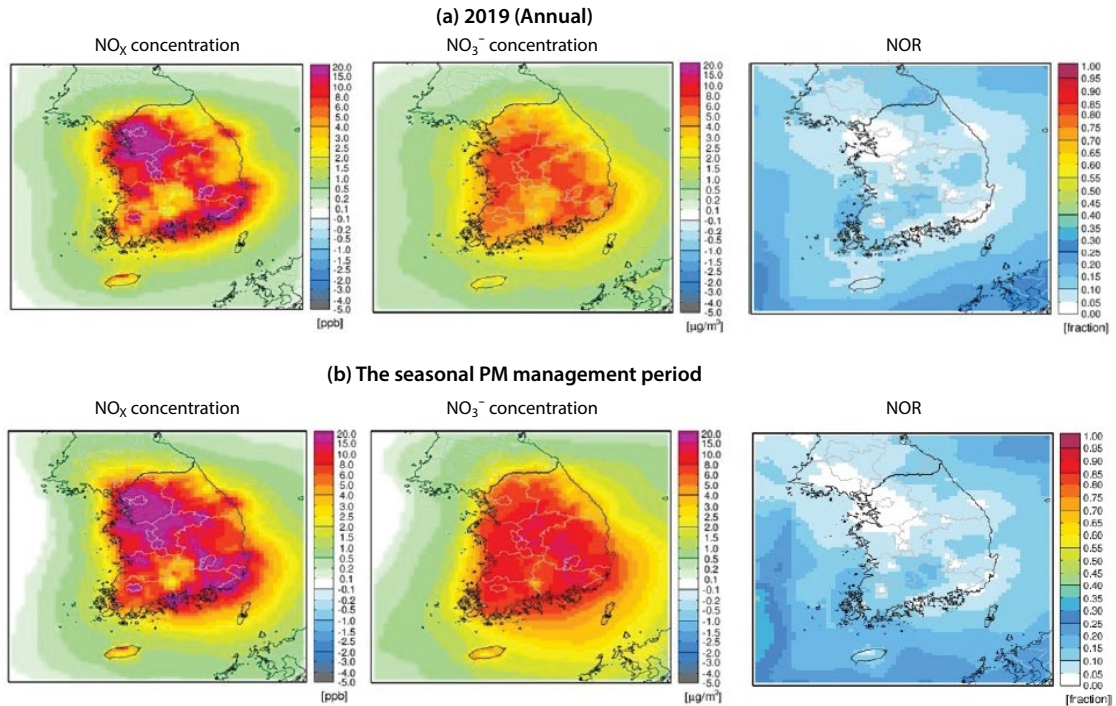


Fig. 3. Spatial distributions of mean NO_x (left) and nitrate (center) concentrations, and NOR (right) calculated for domestic NO_x emissions for (a) 2019 and (b) the seasonal PM management period.

통량이 많은 주요 고속도로(예, 경부고속도로)와 주요 대형 점 오염원이 위치하는 지역(예, 충남 당진, 포항 등)을 중심으로 높다(그림 3). 국내 배출에 의한 연평균 NOR은 3.1절에서 제시한 바와 같이 NO_x 배출이 높은 서울, 인천, 부산, 울산, 포항 등 도시지역에서는 fresh NO_x 영향으로 0에 가까운 낮은 값이 계산되었다. 이에 반해 주요 NO_x 배출지역에서 멀어질수록 aged NO_x 가 증가하였으며, 강원도와 경북, 전남, 경북, 경남 일부지역에서 최대 0.178로 높았다. 계절관리제 기간에 대한 국내 배출의 NOR은 연평균과 비슷한 공간분포를 보이나, 전남과 이어지는 경남 서부 일부지역에서 최대 0.239로 높게 나타났다.

연간 및 계절관리제 기간에 대한 국내 배출의 NOR을 지자체별로 살펴보면, 서울이 0.010으로 가장 낮았고, 최대 NOR은 전북 0.112(연평균), 전남 0.126(계절관리제 평균)으로 확인되었다(그림 5a). 두 기간의 NOR을 비교하면 남부지역인 전남, 경남,

제주에서 계절관리제 기간의 국내 배출에 의한 NOR 상승이 두드러진다. 반면, 연평균과 계절관리제 기간의 NOR이 연평균 값과 비슷하거나 오히려 낮아지는 지자체도 확인되며, 대표적으로 경기(0.043→0.037), 세종(0.051→0.046), 충북(0.072→0.064), 대전(0.046→0.045)으로 중부지역에 해당되었다. 이들 지역의 경우, 겨울철 강해지는 북서 계절풍의 영향으로 수도권에서 배출된 NO_x 가 남동쪽으로 빠르게 이동하여 유입이 증가하고, 여름에 비해 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ 산화 속도가 낮아지면서 NO_x 농도가 상대적으로 증가하는 것으로 보인다.

국내 배출에 의한 연평균 SO_2 농도 영향은 산업단지 및 발전소가 집중된 충남 당진과 광양, 울산, 포항에서 최고 41.1 ppb이었으나(그림 4), 다른 지역에서는 2 ppb 미만의 농도 영향을 보였다. 계절관리제 기간에도 비슷한 공간 분포를 보이나, 최고 농도 수준은 다소 낮아졌다(최고 30.6 ppb). 국내 SO_2 배출의

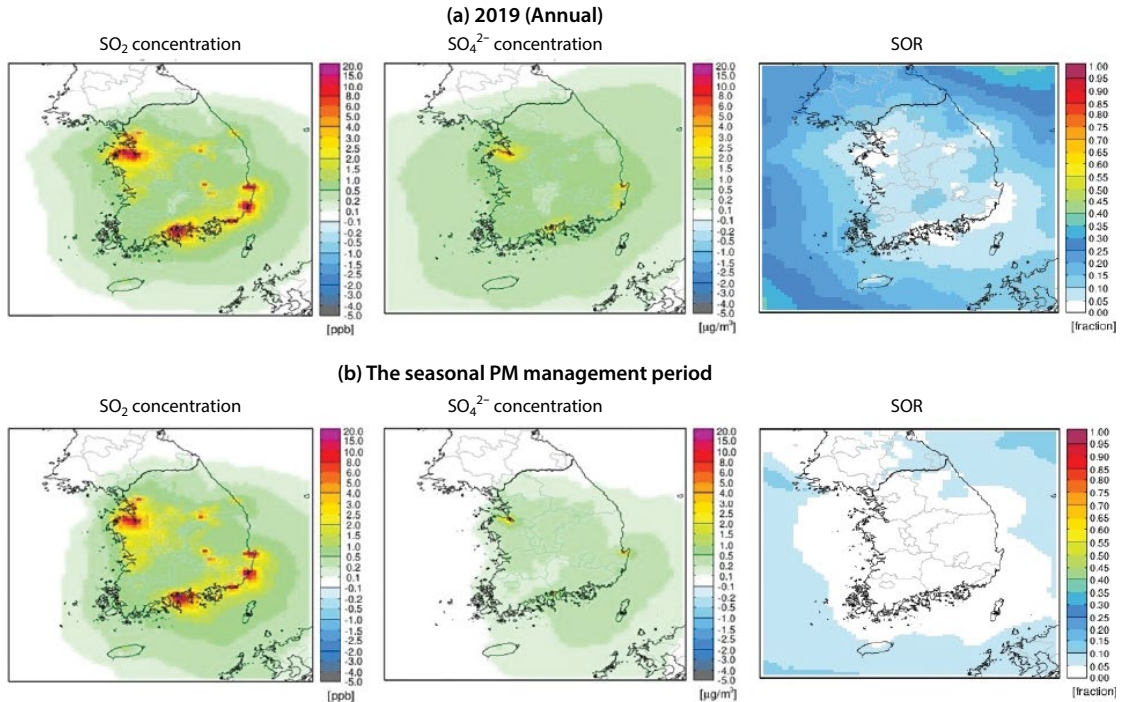


Fig. 4. Spatial distributions of mean SO₂ (left) and sulfate (center) concentrations, and SOR (right) calculated for domestic SO₂ emissions for (a) 2019 and (b) the seasonal PM management period.

황산염 농도에 대한 영향은 SO₂와 마찬가지로 당진과 포항, 울산, 광양에서 최고 8.0 µg/m³까지 높았으나, 계절관리제 기간에는 황산염에 대한 농도 영향은 다소 감소하였다(최고 7.2 µg/m³).

국내 배출 SO₂에 대한 연평균 SOR은 동해 연안을 따라 강원도와 경북 일부지역에서 최고 0.220으로 상대적으로 높았는데, 계절관리제 기간에는 황산염의 농도 영향 감소로 인해 전국적으로 0.004~0.094 정도의 낮은 SOR 값을 보였다. 연평균 지자체별 SOR(그림 5b)은 강원과 제주가 각각 0.119, 0.118로 높았고 나머지 지자체는 0.100 미만의 SOR값을 보였다. 계절관리제 기간에는 모든 지자체에서 SOR이 낮아졌고 제주와 강원은 각각 0.056, 0.042로 모사되었다.

이상을 요약하면 배출원이 밀집된 대도시(수도권, 부산, 울산 등)에서 NOR과 SOR이 0.01 이하로 매우 낮았고, 배출원에서 멀어질수록 높아지는 경향을 보여(제주, 강원, 전남/경남 등) 국내 NOR과 SOR의 최

대값은 각각 0.18, 0.22이 산정되었다. Zhou *et al.* (2012)에 따르면 중국 베이징의 2006년 측정농도 기반의 NOR, SOR이 각각 0.14, 0.4이었다. 산정방법이 달라 직접적인 비교는 어려우나 본 연구에서 제시된 국내 배출에 의한 연평균 NOR(0.083)과 SOR(0.085)과 비교하면 각각 약 0.06, 0.32만큼 높은 수치이다. 이에 대해서는 NO_x → 질산염, SO₂ → 황산염 전환에는 시간이 소요되며(Seinfeld and Pandis, 2016), 국토면적이 좁고 삼면이 바다로 둘러싸인 국내 여건상 내륙에서의 충분한 가스 → 입자 전환이 이뤄지기 이전에 국내에서 배출된 NO_x와 SO₂가 국내 내륙지역을 빠져나가는 것으로 판단된다.

3.3 국내 주요 배출부문별 NOR

주요 NO_x 배출부문별 전국 연평균 NOR은 생산공정(SCC4)에서 0.233로 가장 높았고, 이는 국내 전체 NO_x 배출에 의한 NOR(0.086)의 2.7배에 해당한다

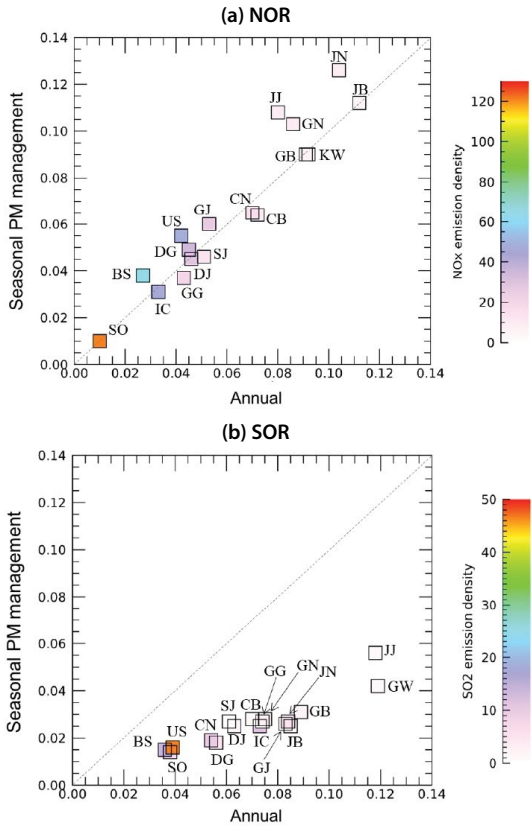


Fig. 5. Scatter plots between annual and seasonal PM management period mean (a) NOR and (b) SOR. Acronyms for 17 provinces are as follows; SO: Seoul, BS: Busan, IC: Incheon, DG: Daegu, DJ: Deajeon, US: Ulsan, GJ: Gwangju, SJ: Sejong, GG: Gyeonggi-do, GW: Gangwon-do, CN: Chungcheongnam-do, CB: Chungcheongbuk-do, GN: Gyeongsangnam-do, GB: Gyeongsangbuk-do, JN: Jeollanam-do, JB: Jeollabuk-do, JJ: Jeju. The unit of NO_x and SO_2 emission density is $\text{ton}/\text{yr}/\text{km}^2$.

(그림 6). 다음으로는 에너지산업 연소 (SCC1) $0.083 >$ 제조업 연소 (SCC3) $0.059 >$ 도로이동오염 (SCC7) $0.050 >$ 비도로이동오염 (SCC8) $0.042 >$ 비산업 연소 (SCC2) 0.035 순이었다. 이를 국내 배출에 의한 NOR과 비교하면 각각 0.97, 0.69, 0.58, 0.49, 0.41 배 수준이다. 생산공정의 NO_x 배출량에 대한 NOR이 다른 배출부문에 비해 높게 계산된 이유는, NO_x 배출을 저감하기 위해 설치된 선택적 촉매 및 비촉매 환원 (SCR/SNCR) 설비 등으로부터 발생하는 암모니아

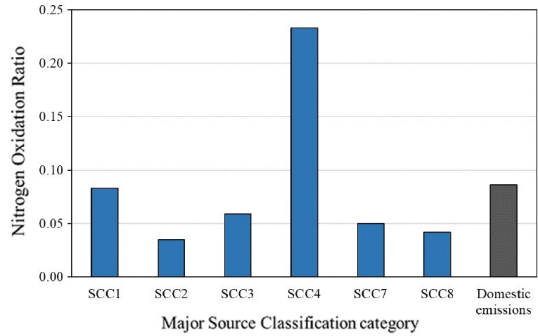


Fig. 6. The comparison of annual NORs for the emissions released from major source classification categories (blue bars) and domestic emissions (gray bar). SCC1, SCC2, SCC3, SCC4, SCC7, and SCC8 indicate combustion in energy industries, non-industrial combustion, combustion in manufacturing industries, production process, on-road mobile, and non-road mobile sources, respectively.

아 슬립 (ammonia slip) 배출이 해당 배출부문에 포함 되어 있기 때문이다. 생산공정의 연간 NH_3 배출량은 42,489 ton으로 국내 전체 NH_3 배출량의 14.1%에 해당한다. 본 연구에서는 배출부문별 활동도 제어 시 모든 배출물질이 동시에 감소하는 것으로 가정하였기 때문에 생산공정 시 발생하는 암모니아 배출량도 함께 삭감되었다. 따라서, 다른 배출물질 배출량의 변화 없이 NO_x 배출량만을 변화시킬 경우, 산정되는 영향과 NOR 등은 본 연구에서 달라질 수 있다.

각 배출부문에 대한 NOR과 질산염의 농도 영향을 시도별로 살펴보면(그림 7), 생산공정 부문에서 지자체간 NOR 차이가 크게 나타났다. 생산공정에서는 제주와 강원도가 각각 0.443, 0.320으로 높은 NOR을 보였으나, 질산염 농도 영향은 $0.14, 0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 매우 낮았다. 반면 울산의 경우, 생산공정에 대한 질산염의 농도 영향이 $0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높았으나 NOR은 0.168 수준이었다. 그 외 시도들은 0.069 (세종)~0.223 (전북)의 NOR 범위를 보였다. 생산공정 이외의 산업 부문의 NOR은 에너지산업 연소 0.023 (서울)~0.104 (경북), 비산업 연소 0.000 (서울)~0.051 (제주), 제조업 연소 0.022 (인천)~0.145 (제주)의 범위를 가진다 (그림 S2 참고). 대부분 남해상에 위치한 제주에서

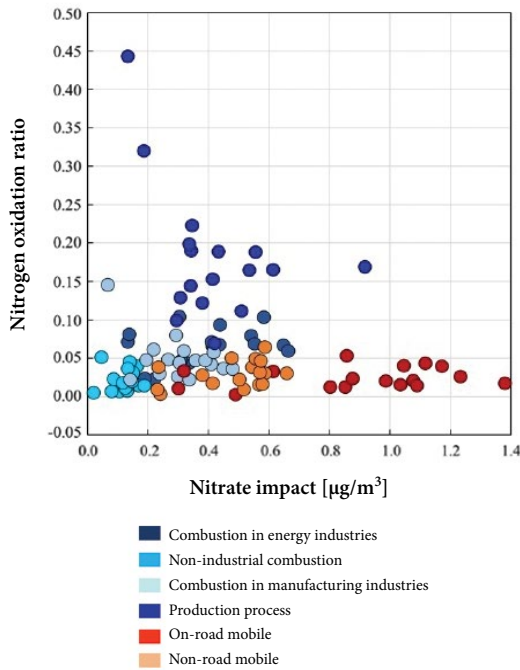


Fig. 7. Scatter plots between source sectoral NORs and impacts of nitrate for the selected six source sectors of the CAPSS 2016 in the major authorities. Six source sectors include combustion in energy industries, non-industrial combustion, combustion in manufacturing industries, production process, on-road mobile, and non-road mobile.

NOR 최대값을 보이는데 반해 에너지산업 연소의 경우, 경북에서 최대 NOR이 나타난 것은 경북과 인접한 충남과 경남, 울산 등 주요 풍상 지역에서 배출된 NO_x가 이동과정 중 질산염으로 전환된 것으로 사료된다.

도로이동오염과 비도로이동오염의 NOR에서는 각각 0.002 (서울)~0.053 (전남), 0.003 (서울)~0.064 (전북)로 질산염의 농도 영향이 크에도 불구하고 전국적으로 매우 낮은 값을 보였다. 특히 대구의 경우, 도로이동오염에 의한 질산염 농도 영향이 1.37 µg/m³로 높았으나, NOR은 0.017 수준이었다. 이는 해당 배출부분의 NO_x 배출량이 전국의 많은 지역에서 높고, 그 fresh NO_x 영향이 배출 및 주변 지역에서 나타나기 때문이다.

대부분의 배출부문에서 3월부터 10월인 봄/여름 계절에 NOR이 높았고, 7월 동안 낮아지는 NOR은 장마에 의한 강수 세정효과로 파악된다(그림 8). 이러한 NOR의 계절변화는 국외 선행연구 결과와 유사하다 (Zhou *et al.*, 2012; Gao *et al.*, 2011). 생산공정의 경우, 연평균 NOR에서 제시된 것처럼 11월과 12월을 제외하고는 연중 0.20 이상으로 타 배출부문과 비

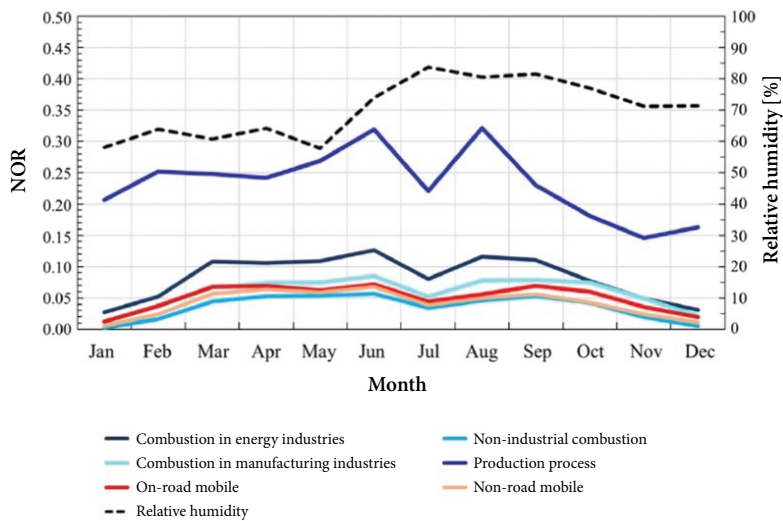


Fig. 8. Monthly variations of NORs for the selected six source sectors in the CAPSS 2016 and the simulated relative humidity.

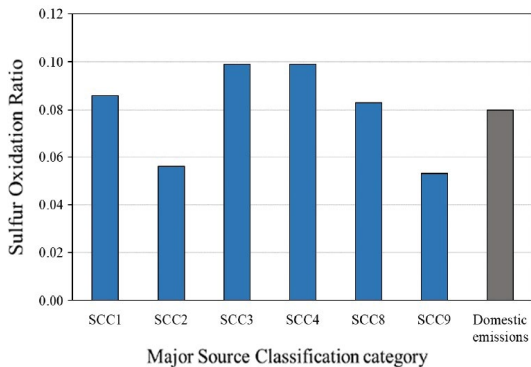


Fig. 9. The comparison of annual SORs for the emissions released from major source classification categories (blue bars) and domestic emissions (gray bar). SCC1, SCC2, SCC3, SCC4, SCC8, and SCC9 indicate combustion in energy industries, non-industrial combustion, combustion in manufacturing industries, production process, non-road mobile, and waste treatment and disposal sources, respectively.

교하여 월등히 높았다. 그 다음으로는 3~6월, 8~9월의 에너지산업 연소의 NOR이 0.10 이상으로 높았고, 겨울(12, 1~2월)의 NOR은 0.03~0.05로 낮았으나 질산염의 농도 영향은 기간 평균 $0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (월평균 최고값 $0.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$)으로 적지 않았다.

3.4 국내 주요 배출부문별 SOR

국내 주요 SO_2 배출부문에 대한 전국 연평균 SOR은 제조업연소(SCC3)와 생산공정(SCC4)에서 0.099로 가장 높았고, 에너지산업연소(SCC1) 0.086, 비도료이동오염(SCC8) 0.083, 비산업연소(SCC2) 0.056, 폐기물처리(SCC9) 0.053 순이었으나 배출부문 간 SOR 차이는 크지 않았다. 앞서 3.1절에서 제시된 국내 전체 배출에 의한 연평균 SOR은 0.080이었다. 이와 비교하여 제조업연소(SCC3)와 생산공정(SCC4)은 1.2배, 에너지산업연소(SCC1), 비도료이동오염(SCC8), 비산업연소(SCC2), 폐기물처리(SCC9)은 각각 1.1, 1.0, 0.7, 0.6배 수준이었다.

시도별 SOR과 황산염 농도 영향에 대해 배출부문을 구분하여 살펴보면(그림 10), 폐기물처리를 제외하고 황산염에 대한 농도 영향이 증가할수록 SOR이

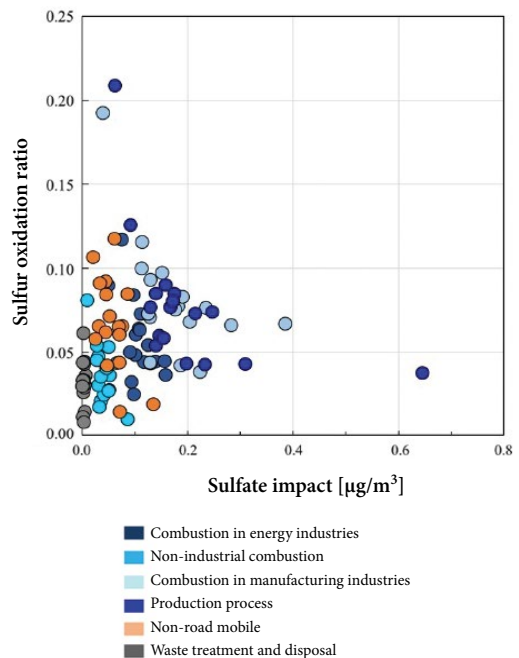


Fig. 10. Scatter plots between source sectoral SORs and impacts of sulfate for the selected six source sectors of the CAPSS 2016 in the major authorities. Six source sectors include combustion in energy industries, non-industrial combustion, combustion in manufacturing industries, production process, non-road mobile, and waste treatment and disposal sources.

낮아지는 음의 상관관을 보였다. 예를 들어, 제주도에서 생산공정과 제조업 연소의 SOR이 각각 0.209와 0.192로 가장 높았으나, 황산염의 농도 영향은 $0.06 \sim 0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 수준으로 높지 않았다. 또한 생산공정 중 $0.646 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 가장 높은 황산염 농도 영향을 보였던 울산의 SOR은 0.038이었다. 폐기물처리의 경우, 황산염의 농도 영향은 $0.001 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (제주)~ $0.007 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (세종)로 비슷하였으나, SOR에서는 0.008 (울산)~0.061 (강원)로 지자체별 차이가 확인되었다(그림 S3 참고).

배출부문별 SOR의 월변화는 대체로 7월에 가장 높고 1월에 가장 낮았다(그림 11). 7월에 대한 국내 평균 SOR은 비도료이동오염 0.270, 생산공정 0.258, 제조업 연소 0.243, 에너지산업 연소 0.232으로 비스

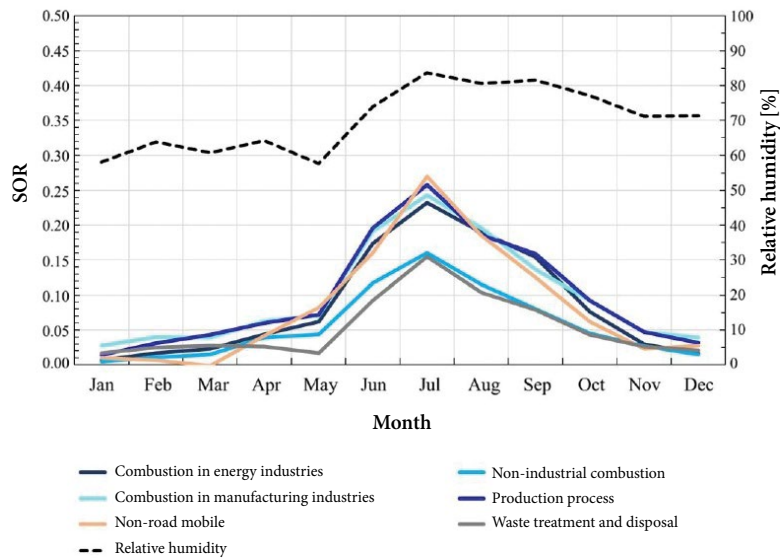


Fig. 11. Monthly variations of SORs for the selected six source sectors in the CAPSS 2016 and the simulated relative humidity.

하였고, 비산업 연소와 폐기물처리에서 각각 0.160, 0.155로 상대적으로 낮았다. 비도로이동오염을 제외한 나머지 배출부문의 경우, 5월 이후 7월까지 SOR이 크게 증가하는데 이는 상대습도의 증가로 인한 황산염 생성과 연관이 있다(Zhang *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2015). 배출부문별 SOR과 상대습도의 상관계수는 0.75(비도로이동오염)~0.81(폐기물처리)로 제시된 모든 배출부문에서 높은 상관성을 보였다. Bae *et al.* (2020)에 따르면, 국내 석탄 발전 관련 SO₂ 배출량에 의한 황산염 농도 영향은 7~8월에 증가하였으며, 추운 계절에 대해서는 낮은 영향을 설명하였다. 이러한 결과는 본 연구에서 제시한 SOR의 월간 변화와 유사하다. 따라서, 계절관리제가 시행되는 기간 동안 국내 SO₂ 배출 삭감에 따른 PM_{2.5} 농도 저감 효과는 연평균적인 SOR에 기반한 예측보다 작을 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 CAPSS 2016 배출목록과 대기질 모사를 기반으로 국내에서 배출되는 가스상 NO_x와

SO₂의 대기 중 산화 정도를 NOR과 SOR을 통해 제시하였다. 기존 연구에서는 배출량-농도 관계(emission-to-concentration transition coefficient), PPM_{2.5} 대비 PM_{2.5} 농도 저감 효과를 나타내기 위한 offset ratio 등은 언급된 바 있으나, 국내 배출물질에 대한 가스 → 입자 전환율(gas-to-particle conversion rate)을 3차원 광화학 모델을 이용하여 국내 지역을 대상으로 평가한 연구는 드물다.

연구 결과를 요약하면, 국내에서 배출된 NO_x와 SO₂는 국내를 벗어나기 이전에 연평균 8% 정도가 질산염과 황산염으로 산화되는 것으로 조사되었다. 월별 NOR은 0.053(7월)~0.136(3월), SOR은 0.013(1월)~0.244(7월)의 범위를 보였다. PM_{2.5} 고농도가 빈번한 미세먼지 계절관리제 기간(1~3, 12월)에 대해서는 NO_x → 질산염(NO₃⁻)은 10%로 2% 정도 높아지나, 국내 NO_x 배출에 의한 질산염 농도 영향은 연평균 4.6 μg/m³에서 6.7 μg/m³로 45%가량 증가하였다. 이에 비해 미세먼지 계절관리제 기간 동안 SO₂ → 황산염(SO₄²⁻) 산화율은 3%로 낮아졌다.

국내 주요 NO_x 배출부문별 연평균 NOR은 암모니아 슬립 배출이 포함된 생산공정에서 0.233으로 가장

높았으나, 다른 배출부문에서는 0.035 (제조업 연소)~0.083 (에너지산업 연소)의 범위로 최대 0.048의 차이를 보였다. 연평균 SOR은 제조업 연소와 생산공정에서 0.099로 가장 높았고, 0.053 (폐기물처리)~0.086 (제조업 연소)로 배출부문별 연평균 SOR은 최대 0.033의 차이를 보였다.

본 연구에서 제시된 국내 배출에 의한 질산염과 황산염 영향과 산화물의 경우 다음과 같은 세 가지 특징을 보인다. 첫째, 교통, 발전과 산업 등 다양한 배출원을 갖는 NO_x는 배출 밀집지역에서 농도가 높으나, 질산염 농도 영향은 배출 지역보다는 그 풍하 지역에서 높다. 이로 인해 NOR은 NO_x 배출이 높은 지역보다는 강원, 경북 등 NO_x 배출이 낮은 풍하 지역에서 오히려 증가한다. 이런 점에서 PM_{2.5} 개선 대책 마련 시에는 가스상 배출 물질이 입자상 물질의 농도로 제시되는 영향과, 가스→입자 전환율의 지역적인 차이를 함께 고려하는 것이 중요해 보인다.

둘째, SOR 역시 NOR과 비슷한 양상을 보이나, 한 가지 다른 특징은 계절관리제 기간 동안에는 주요 SO₂ 배출 지역을 비롯한 모든 지역에서 SOR이 낮다는 것이다. SOR은 계절적인 차이가 크며, 겨울철 동안 낮은 SOR을 감안하면 SO₂ 배출량 저감에 따른 PM_{2.5} 농도 감소 효과는 다른 계절에 비해 낮아진다. 따라서, 계절별 기상 요인 변화와 그에 따른 2차 PM_{2.5} 생성을 고려한 대책 마련이 중요하다.

셋째, 국내 주요 배출부문별 활동도 감소에 따른 PM_{2.5} 관련 모든 배출물질의 배출량 감소를 가정할 시, NOR과 SOR은 배출부문에 따라 각각 최대 6.6배, 1.9배 차이를 보인다. 따라서, 삭감하는 NO_x와 SO₂의 배출총량이 정해진 조건에서도 배출부문별 삭감 배출량 할당에 따라 PM_{2.5} 개선 효과가 달라질 수 있다. 이러한 결과에서 계절관리제 기간 동안 효과적인 PM_{2.5} 개선을 위해서는 삭감 물질과 적용 배출부문의 선택이 중요하다. 또한, 배출량 삭감에 따른 PM_{2.5} 농도 변화를 이해하는 과정이 필요하며, 이러한 과정을 제대로 재현할 수 있는 대기질 모사와 시공간 해상도가 높은 측정자료의 확보가 요구된다. 향후 대기질

개선 대책에서 배출량 관리보다는 농도 관리의 접근이 점점 중요해지는 점을 고려하면, 이에 대한 준비가 시급해 보인다.

감사의 글

본 연구는 삼성전자 종합 기술원과 국가미세먼지 정보센터, 환경부 기후변화특성화대학원사업의 지원으로 수행되었습니다.

References

- Bae, C., Kim, B.-U., Kim, H.C., Yoo, C., Kim, S. (2019) Long-Range Transport Influence on Key Chemical Components of PM_{2.5} in the Seoul Metropolitan Area, South Korea, during the Years 2012-2016, *Atmosphere*, 11(1). <https://doi.org/10.3390/atmos11010048>
- Bae, M., Kim, B.-U., Kim, H.C., Kim, S. (2020) A Multiscale Tiered Approach to Quantify Contributions: A Case Study of PM_{2.5} in South Korea During 2010-2017, *Atmosphere*, 11(2), 141. <https://doi.org/10.3390/atmos11020141>
- Bae, M., Yoo, C., Kim, S. (2020) Estimating the Shutdown Effect of the Old Coal-fired Power Plants on PM_{2.5} and its Composition, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(1), 48-63, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/kosae.2020.36.1.048>
- Benjey, W., Houyoux, M., Susick, J. (2001) Implementation of the SMOKE emission data processor and SMOKE tool input data processor in models-3. US EPA.
- Du, H., Li, J., Wang, Z., Yang, W., Chen, X., Wei, Y. (2021) Sources of PM_{2.5} and its responses to emission reduction strategies in the Central Plains Economic Region in China: Implications for the impacts of COVID-19, *Environmental Pollution*, 288, 117783. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117783>
- Fang, C., Zhang, Z., Jin, M., Zou, P., Wang, J. (2017) Pollution Characteristics of PM_{2.5} Aerosol during Haze Periods in Changchun, China, *Aerosol and Air Quality Research*, 17(4), 888-895. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.09.0407>
- Fang, Y., Ye, C., Wang, J., Wu, Y., Hu, M., Lin, W., Xu, F., Zhu, T. (2019) Relative humidity and O₃ concentration as

- two prerequisites for sulfate formation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(19), 12295-12307. <https://doi.org/10.5194/acp-19-12295-2019>
- Gao, X., Yang, L., Cheng, S., Gao, R., Zhou, Y., Xue, L., Shou, Y., Wang, J., Wang, X., Nie, W., Xu, P., Wang, W. (2011) Semi-continuous measurement of water-soluble ions in PM_{2.5} in Jinan, China: Temporal variations and source apportionments, *Atmospheric Environment*, 45(33), 6048-6056. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.07.041>
- Jeon, B.-I. (2021) Characteristics of Fine Particle Concentration and Ionic Elements of PM_{2.5} during Sea Breeze Occurrences in Summertime in Busan, *Journal of Environmental Science International*, 30(6), 465-474. <https://doi.org/10.5322/jesi.2021.30.6.465>
- Ji, D., Wang, Y., Wang, L., Chen, L., Hu, B., Tang, G., Xin, J., Song, T., Wen, T., Sun, Y. (2012) Analysis of heavy pollution episodes in selected cities of northern China, *Atmospheric Environment*, 50, 338-348.
- Ju, H., Yoo, C., Kim, B.-U., Kim, H.C., Kim, S. (2019) Impact of Stack Parameters on Modeled PM_{2.5} Conversion Rates: A Case Study of Chungnam during the KORUS-AQ 2016, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 35(5), 593-608, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/kosae.2019.35.5.593>
- Kang, Y.-H., Kim, E., You, S., Bae, M., Son, K., Kim, B.-U., Kim, H.C., Kim, S. (2021) Source sectoral impacts on provincial PM_{2.5} concentrations based on the CAPSS 2016 using the CMAQ model, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 37(1), 17-44. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2021.37.1.017>
- Kim, E., Kim, H.C., Kim, B.-U., Kim, S. (2019) PM_{2.5} Simulations for the Seoul Metropolitan Area: (VI) Estimating Influence of Sectoral Emissions from Chungcheongnam-do, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 35(2), 226-248, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/kosae.2019.35.2.226>
- Kim, E., Kim, B.-U., Kim, H.C., Kim, S. (2021) Sensitivity of fine particulate matter concentrations in South Korea to regional ammonia emissions in Northeast Asia, *Environmental Pollution*, 273, 116428. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116428>
- Kim, N.-K., Kim, Y.-P., Shin, H.-J., Lee, J.-Y. (2022) Long-Term Trend of the Levels of Ambient Air Pollutants of a Megacity and a Background Area in Korea, *Applied Sciences*, 12(8). <https://doi.org/10.3390/app12084039>
- Kim, S., Bae, C., Yoo, C., Kim, B.-U., Kim, H.C., Moon, N. (2017) PM_{2.5} Simulations for the Seoul Metropolitan Area: (II) Estimation of Self-Contributions and Emission-to-PM_{2.5} Conversion Rates for Each Source Category, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 33(4), 377-392, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/kosae.2017.33.4.377>
- Kim, Y., Kim, E., Kang, Y.-H., You, S., Bae, M., Son, K., Kim, S. (2021b) Impact of Diesel Vehicle Emissions on PM_{2.5} Concentrations in Seoul Metropolitan Area during the Seasonal PM_{2.5} Management, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 37(1), 169-190. <https://doi.org/10.5572/kosae.2021.37.1.169>
- Lee, A., Kim, Y.P., Kim, N.K., Jeong, H.-J., Lee, J.-Y., Jung, C.-H. (2022) Study on the pH Dependence of the Contribution of Aqueous-Phase Sulfate in Aerosols Formation: On the Cases in Seoul, 2015, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 38(3), 323-340. <https://doi.org/10.5572/kosae.2022.38.3.323>
- Lee, B.-J., Son, S.-C., Yu, G.-H., Ju, S., Park, S., Lee, S. (2020) A Study on Oxidative Potential of Fine Particles Measured at an Urban Site and a Rural Site, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(6), 727-741. <https://doi.org/10.5572/kosae.2020.36.6.727>
- Liu, X., Sun, K., Qu, Y., Hu, M., Sun, Y., Zhang, F., Zhang, Y. (2015) Secondary Formation of Sulfate and Nitrate during a Haze Episode in Megacity Beijing, China, *Aerosol and Air Quality Research*, 15(6), 2246-2257. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2014.12.0321>
- Ma, J., Chu, B., Liu, J., Liu, Y., Zhang, H., He, H. (2018) NO_x promotion of SO₂ conversion to sulfate: An important mechanism for the occurrence of heavy haze during winter in Beijing, *Environmental Pollution*, 233, 662-669. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.103>
- Ministry of Environment (2022a) https://www.blueskyday.kr/intro/intro_1.php
- Ministry of Environment (2022b) <http://www.me.go.kr/home/web/board/read.do?menuId=10525&boardMasterId=1&boardCategoryId=39&boardId=1528700>
- National Air Emission Inventory and Research Center (NAIR) (2022) https://www.air.go.kr/jbmd/sub43_detail.do?tabPage=3&detailKey=70025P07&inputSchTxt=&typeSchOption=titleNm&menuId=POT037
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2019) 2016 National Air Pollutants Emission.

- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2016) Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, John Wiley & Sons.
- Skamarock, W.C., Klemp, J.B., Dudhia, J., Gill, D.O., Barker, D.M., Duda, M.G., Huang, X.-Y., Wang, W., Powers, J.G. (2008) A Description of the Advanced Research WRF Version 3. NCAR Tech. Note NCAR/TN-475+STR, 113 pp.
- Sun, Y., Zhuang, G., Tang, A., Wang, Y., An, Z. (2006). Chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in haze-fog episodes in Beijing, *Environmental Science & Technology*, 40(10), 3148-3155.
- Sung, M.Y., Park, J.S., Lim, J.H., Park, H.Y., Cho, S.Y. (2020) A Long Term Trend of Gaseous and Particulate Acid/Base Species and Effects of Ammonia Reduction on Nitrate Contained in PM~2018, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(2), 249-261. <https://doi.org/10.5572/kosae.2020.36.2.249>
- U.S. Environment Protection Agency (2010) CMAQ (Version 4.7.1). <https://doi.org/10.5281/zenodo.1079879>
- Wang, C., Yan, Y., Niu, Y., Li, R., Xu, Y., Hu, D., Wu, J., Peng, L. (2020) Formation and driving factors of sulfate in PM_{2.5} at a high-level atmospheric SO₂ city of Yangquan in China, *Air Quality, Atmosphere & Health*, 14(4), 491-501. <https://doi.org/10.1007/s11869-020-00953-0>
- Wang, H., Wang, S., Zhang, J., Li, H. (2021). Characteristics of PM_{2.5} Pollution with Comparative Analysis of O₃ in Autumn-Winter Seasons of Xingtai, China, *Atmosphere*, 12(5). <https://doi.org/10.3390/atmos12050569>
- Wang, Y., Zhuang, G., Tang, A., Yuan, H., Sun, Y., Chen, S., Zheng, A. (2005) The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 39(21), 3771-3784. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.03.013>
- Wang, Y., Zhuang, G., Sun, Y., An, Z. (2006) The variation of characteristics and formation mechanisms of aerosols in dust, haze, and clear days in Beijing, *Atmospheric Environment*, 40(34), 6579-6591. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.066>
- Woo, J.-H., Kim, Y., Kim, J., Park, M., Jang, Y., Kim, J., Bu, C., Lee, Y., Park, R., Oak, Y., Emmons, L., Crawford, J. (2020) KORUS Emissions: A Comprehensive Asian Emissions Information in Support of the NASA/NIER KORUS-AQ mission, *Elementa: Science of the Anthropocene*, in preparation.
- Xie, X., Hu, J., Qin, M., Guo, S., Hu, M., Wang, H., Lou, S., Li, J., Sun, J., Li, X., Sheng, L., Zhu, J., Chen, G., Yin, J., Fu, W., Huang, C., Zhang, Y. (2022) Modeling particulate nitrate in China: Current findings and future directions, *Environment International*, 166, 107369. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107369>
- Yu, Z., Jang, M., Kim, S., Bae, C., Koo, B., Beardsley, R., Park, J., Chang, L.S., Lee, H.C., Lim, Y.-K., Cho, J.H. (2020) Simulating the Impact of Long-Range-Transported Asian Mineral Dust on the Formation of Sulfate and Nitrate during the KORUS-AQ Campaign, *ACS Earth and Space Chemistry*, 4(7), 1039-1049. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00074>
- Zhang, H., Hu, J., Kleeman, M., Ying, Q. (2014) Source apportionment of sulfate and nitrate particulate matter in the Eastern United States and effectiveness of emission control programs, *Science of the Total Environment*, 490, 171-181. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.064>
- Zhang, H., Li, J., Ying, Q., Yu, J.Z., Wu, D., Cheng, Y., He, K., Jiang, J. (2012) Source apportionment of PM_{2.5} nitrate and sulfate in China using a source-oriented chemical transport model, *Atmospheric Environment*, 62, 228-242. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.08.014>
- Zhang, S., Xing, J., Sarwar, G., Ge, Y., He, H., Duan, F., Zhao, Y., He, K., Zhu, L., Chu, B. (2019) Parameterization of heterogeneous reaction of SO₂ to sulfate on dust with coexistence of NH₃ and NO₂ under different humidity conditions, *Atmospheric Environment*, 208, 133-140. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.004>
- Zhao, X.J., Zhao, P.S., Xu, J., Meng, W., Pu, W.W., Dong, F., He, D., Shi, Q.F. (2013) Analysis of a winter regional haze event and its formation mechanism in the North China Plain, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(11), 5685-5696. <https://doi.org/10.5194/acp-13-5685-2013>
- Zhou, J., Zhang, R., Cao, J., Chow, J.C., Watson, J.G. (2012) Carbonaceous and Ionic Components of Atmospheric Fine Particles in Beijing and Their Impact on Atmospheric Visibility, *Aerosol and Air Quality Research*, 12(4), 492-502. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2011.11.0218>

Authors Information

강윤희 (아주대학교 환경연구소 연구조교수)
(ykang@ajou.ac.kr)

김순태 (아주대학교 환경안전공학과 교수)
(soontaekim@ajou.ac.kr)

Supplementary Materials

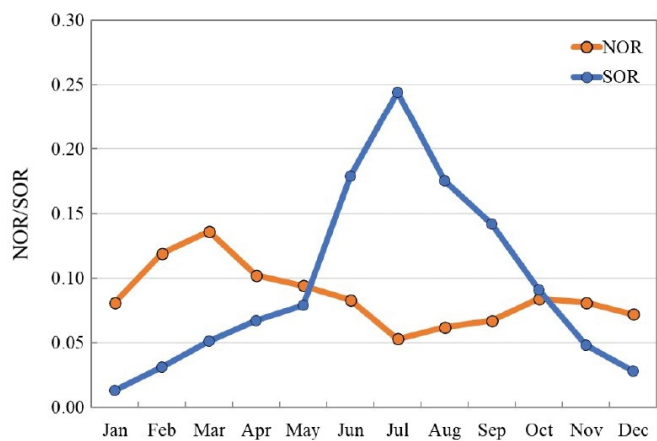


Fig. S1. Monthly variations of NORs and SORs for the domestic emissions in the CAPSS 2016.

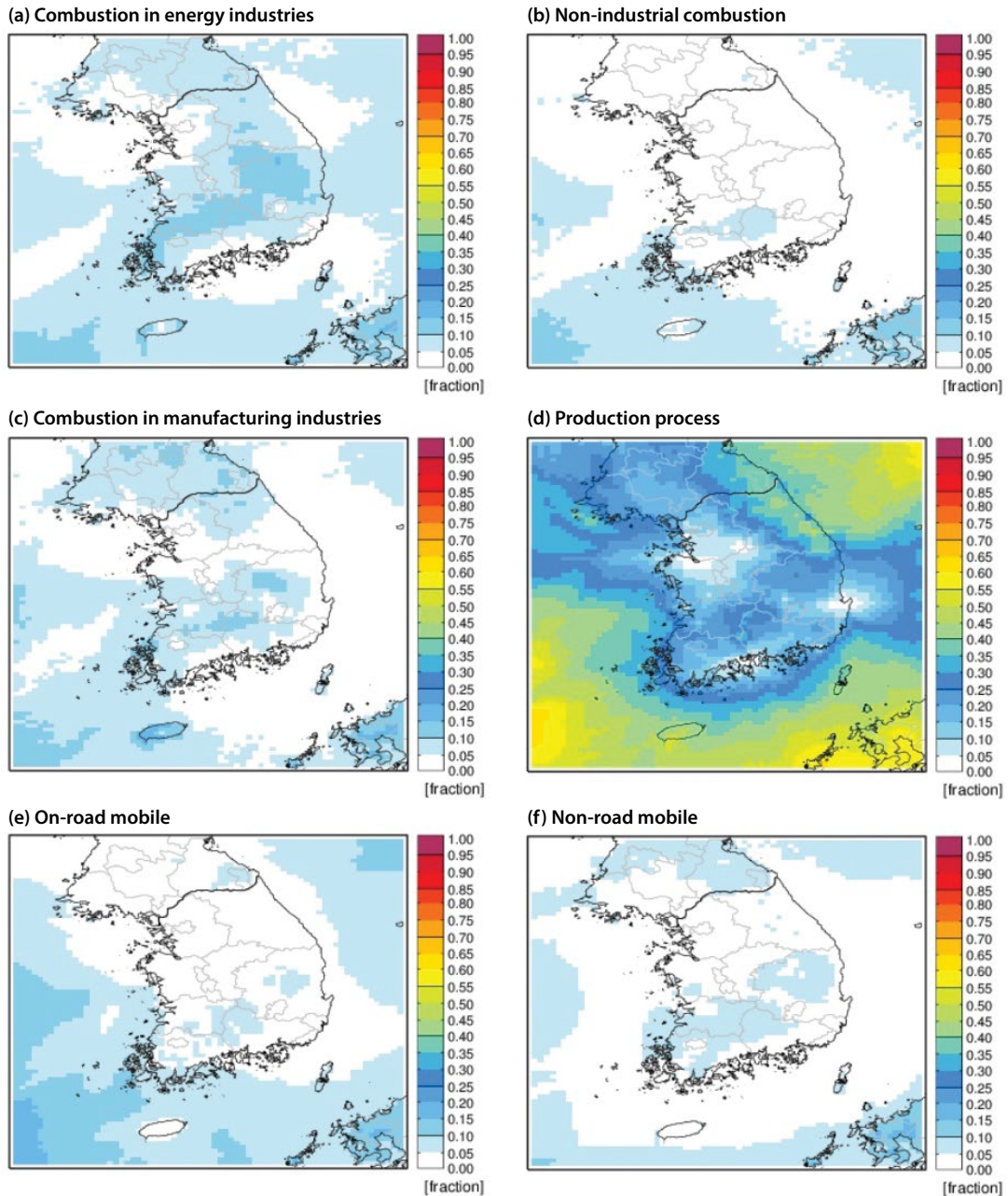


Fig. S2. Spatial distributions of annual mean NORs for the selected six source sectors in the CAPSS 2016 during the simulation period of 2019.

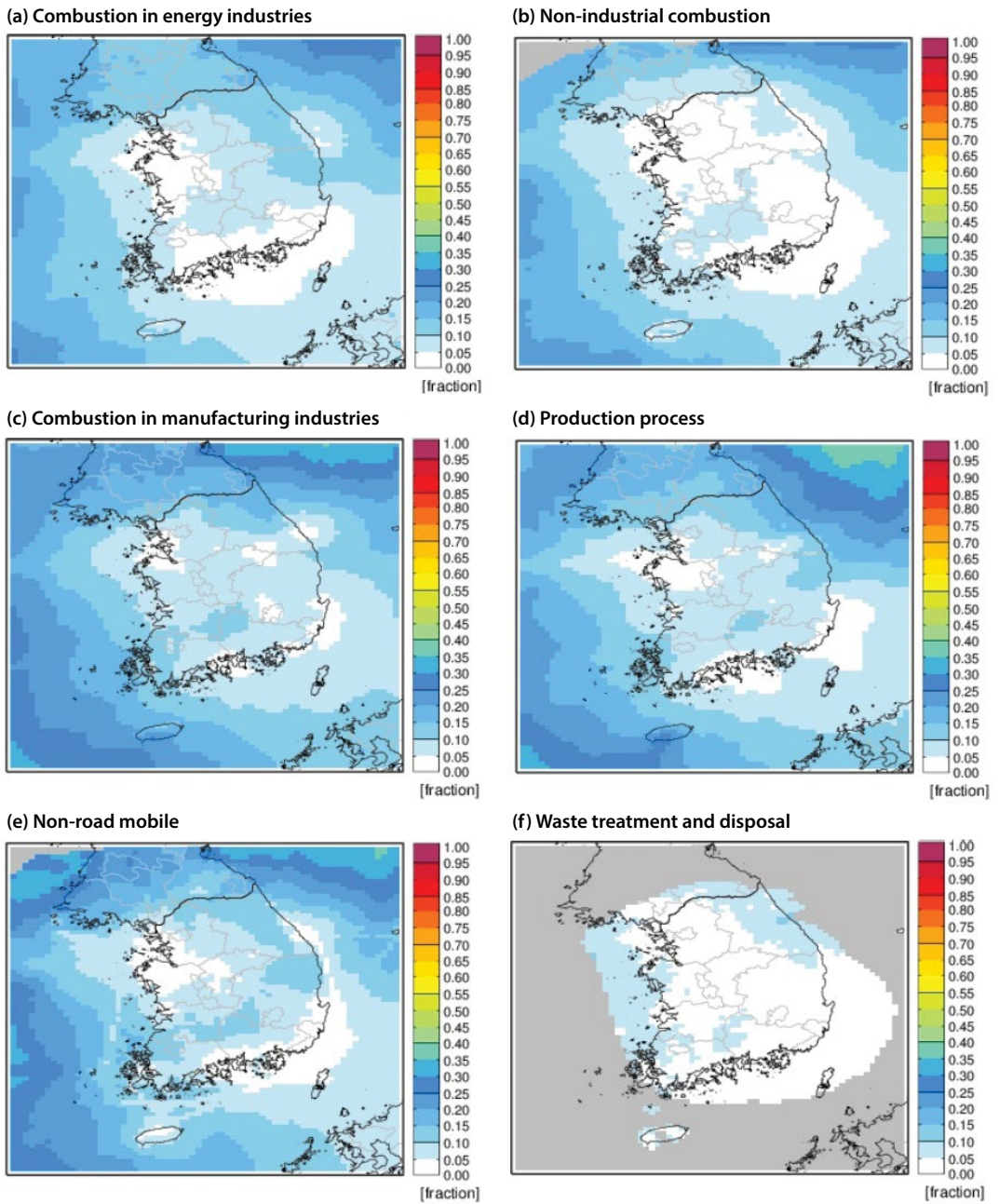


Fig. S3. Spatial distributions of annual mean SORs for the selected six source sectors in the CAPSS 2016 during the simulation period of 2019.