

논문

# 2021~2022년 서울 도심의 PM<sub>2.5</sub> 조성과 전구 기체 분포 특성 Characteristics of PM<sub>2.5</sub> Composition and Precursor Gases in Urban Seoul during 2021~2022

이현민, 길준수, 이미혜\*

고려대학교 지구환경과학과

Hyunmin Lee, Junsu Gil, Meehye Lee\*

Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University, Seoul, Republic of Korea

접수일 2023년 7월 19일  
수정일 2023년 7월 28일  
채택일 2023년 7월 31일

Received 19 July 2023  
Revised 28 July 2023  
Accepted 31 July 2023

\*Corresponding author  
Tel : +82-(0)2-3290-3178  
E-mail : meehye@korea.ac.kr

**Abstract** In this study, the secondary inorganic ions including  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{NH}_4^+$ , and the precursor gases including  $\text{NH}_3$  were measured every hour using the Monitor for AeRosols and Gases in ambient Air (MARGA) in urban Seoul from May 2021 to November 2022, and examined their monthly distributions and characteristic relationship between  $\text{PM}_{2.5}$  composition and precursor gases.  $\text{PM}_{2.5}$  and particulate nitrate concentrations were highest in the late fall and lowest in the summer. While  $\text{NO}_2$  and  $\text{SO}_2$  were higher in the cold months than in the warm months,  $\text{NH}_3$  showed the opposite tendency, except for November 2022. Nitrate oxidation ratio (NOR) was lower than 0.1, which is even lower than those of Chinese cities, which is indicative of the nonlinear nature of the nitrate formation processes. The monthly analysis of neutralization factor ( $f_n$ ), reveals that  $\text{NH}_4^+$  was sufficient to neutralize  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$ .

**Key words:** MARGA,  $\text{PM}_{2.5}$  composition, Particulate nitrate, Nitrate oxidation ratio, Neutralization factor

## 1. 서론

지난 수십 년 동안 동아시아는 급속한 산업화로 인해 높은  $\text{PM}_{2.5}$  농도로 대기질이 악화되었다(Nirmalkar *et al.*, 2023; Haque *et al.*, 2019). 이는 동아시아 전체에 심각한 문제로 지역적 기후에 영향을 미치며 인체 건강에 해를 끼친다(Ji *et al.*, 2019). 이에 대한 한 예로, 고농도  $\text{PM}_{2.5}$ 의 빈번한 노출은 상피세포성장인자수용체(epidermal growth factor receptor, EGFR) 돌연변이 폐암 발생률을 40%에서 73%로 증가시킨다는 연구 결과가 최근에 보고되기도 했다(Hill *et al.*, 2023). 이처럼  $\text{PM}_{2.5}$ 의 증가는 조기 사망률을 높이는 등 건강에 미치는 영향이 크므로 특히 중국에서는 지난 20년간  $\text{PM}_{2.5}$ 의 핵심 전구 기체인  $\text{SO}_2$ 의 배출을

엄격하게 규제했다(Su *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2017). 그 결과 베이징에서는 2011년 이후  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 크게 감소하여  $\text{PM}_{2.5}$  농도 또한 뚜렷하게 감소했지만  $\text{NO}_3^-$ 는 상대적으로 적게 감소하여  $\text{PM}_{2.5}$  질량에 대한 비율이 증가했다(Wang *et al.*, 2022; Xu *et al.*, 2019). 서울도 베이징과 같이  $\text{PM}_{2.5}$  농도가  $\text{SO}_4^{2-}$ 와 함께 감소했으며  $\text{NO}_3^-$ 의 비중이 증가했다(Kim *et al.*, 2022b). 이러한 사전 연구 결과에 의하면 동아시아의  $\text{PM}_{2.5}$  농도 변동은  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ 를 포함한 2차 무기염 입자의 영향이 지배적이다.

$\text{NO}_3^-$ 의 전구 기체인  $\text{HNO}_3$ 는 질소 산화물( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ )이 OH 라디칼과 반응하거나 야간에  $\text{O}_3$ 에 의한 산화와 이질 반응에 의해 생성된다. 기체상  $\text{HNO}_3$ 는  $\text{NH}_3$ 와 반응하여  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ 를 거쳐 입자상

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 전환된다. 산성 전구 기체인 NO<sub>x</sub>와 SO<sub>2</sub>는 알칼리성 기체인 NH<sub>3</sub>와 기온과 습도에 따라 열역학적 평형을 이루며 2차 무기염 입자로 전환되고 궁극적으로는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 형태로 대기 중에서 제거된다 (Sung *et al.*, 2020; Pinder *et al.*, 2008). 따라서 NH<sub>3</sub>는 2차 무기염 입자의 상분배와 대기오염 제어에 있어 핵심 역할을 수행한다 (Ye *et al.*, 2022).

PM<sub>2.5</sub> 중 2차 무기염 입자와 전구 기체는 Ambient Ion Monitor (AIM)나 Monitor for Aerosols and Gases in ambient Air (MARGA)를 이용하여 동시에 분석이 가능하다. 국내에서는 서울특별시 보건환경연구원과 국립환경과학원 대기환경연구소에서 주로 PM<sub>2.5</sub>의 화학 조성 관측을 목적으로 AIM을 사용하고 있으며, MARGA 시스템을 추가적으로 도입하여 전구 기체 분석도 함께 수행하고 있다 (Son *et al.*, 2012). 최근 들어 전구 기체를 포집하는 디누더 (denuder) 시스템의 고도화 및 소형화를 통해 사용이 간편해지고 검출한계가 낮아졌으며, 이로 인해 국내외에서 MARGA를 활용한 2차 무기염 입자, 그리고 전구 기체의 동시 측정 및 관련 연구가 더욱더 활발히 수행되고 있다 (Kim *et al.*, 2022a; Ding *et al.*, 2019).

2차 무기염 입자인 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 전구 기체인 NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>는 응축 및 휘발을 포함한 비선형적 반응을 통해 대기화학 조성을 변화시킨다 (Kolb and Worsnop, 2012). 이 과정에서 rBC 입자 표면에 응축하여 코팅의 두께를 증가시키고 결과적으로 혼합 입자의 입경과 질량 증가에 기여할 수도 있다 (Lim *et al.*, 2022). 그러므로 대기 중의 2차 무기염 입자 생성 과정을 파악하려면 입자상 물질과 기체상 물질 이외에도 대기 중 존재하는 유용한 표면의 특성까지도 파악할 필요가 있다.

본 연구에서는 PM<sub>2.5</sub> 고농도 사례 시 2차 무기염 입자 분포 특성이 중요하기 때문에 MARGA 시스템을 사용하여 2021년 5월부터 2022년 11월까지 2차 무기염 입자 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 전구 기체 NH<sub>3</sub>를 측정하여 서울 도심에서 PM<sub>2.5</sub> 조성과 전구 기체의 분포 특성과의 상관성을 파악하고자 한다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 PM<sub>2.5</sub> 2차 무기염 입자 및 전구 기체 측정

2021년 5~6월, 10~11월 및 2022년 1월, 3월, 5~6월, 11월 서울 성북구 고려대학교 메디힐지구환경관 7층에서 NH<sub>3</sub> 및 PM<sub>2.5</sub> 중 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>을 MARGA (2060 MARGA R, Metrohm AG) 시스템을 이용하여 1시간 간격으로 연속 측정했고 NO<sub>2</sub> (T500U, Tele-dyne API)는 2분 간격으로 연속 측정했다. MARGA는 공기를 16.7 L min<sup>-1</sup>의 유량으로 impactor를 통해 흡입된다. 채취된 공기는 회전 습식 디누더 (wet rotating denuder)를 통과하며, 1차적으로 기체상 성분이 액상에 포집된다. 디누더의 포집 효율은 99% 이상이며 검출 한계는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0.01 µg m<sup>-3</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.006 µg m<sup>-3</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 0.05 µg m<sup>-3</sup>이다 (US EPA, 2011). 분석 종의 기체 및 입자상 농도는 이온 크로마토그래피 시스템으로 실시간 주입된 액상 샘플 중 Li/Br 혼합 용액의 농도와 conductivity 이론값을 기준으로 계산된 후 기체상 농도로 산출된다. 측정 기간 동안 PM<sub>2.5</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>는 고려대학교에서 가장 가까운 동대문구 도시대기 측정망 자료를 활용했고 기상 변수는 기상청의 서울관측소 자료를 사용했다.

### 2.2 입자의 산화도 및 중화도

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 및 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 각각 그 전구 기체인 NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 및 NH<sub>3</sub>로부터 산화되어 생성되었다고 가정하고 아래와 같이 NOR (nitrate oxidation ratio), SOR (sulfate oxidation ratio), NHR (ammonium conversion ratio)을 계산하여 대기 중 산성 물질이 입자상으로의 산화도를 간단하게 추정했다 (Wang *et al.*, 2006).

$$\text{NOR} = [\text{NO}_3^-] / ([\text{NO}_2] + [\text{NO}_3^-]) \quad (\text{식 1})$$

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

$$\text{NHR} = [\text{NH}_4^+] / ([\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]) \quad (\text{식 3})$$

또한 대기 중의 산화도는 2차 무기염 입자들 간의 중화도로 진단할 수 있고 다음과 같이 산정할 수 있다

(Jo *et al.*, 2020; Fisher *et al.*, 2011).

$$f_N = [\text{NH}_4^+] / (2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]) \quad (\text{식 4})$$

식 1~4에서 사용된 각 성분들은 몰농도이다.

$f_N = 1$ 일 때  $\text{NO}_3^-$ 는  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 로,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 형태로 존재함을 의미하며,  $f_N$ 이 1보다 작을 때는  $\text{NH}_4^+$ 가 충분하지 않아  $\text{SO}_4^{2-}$ 가  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 로 존재할 가능성이 높다.  $f_N$ 이 1보다 큰 경우에는  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 가 모두 중화되었음을 의미하며, 이때 여분의  $\text{NH}_4^+$ 는 유기산의 기여로 인한 영향으로 추정된다(Jo *et al.*, 2020; Fisher *et al.*, 2011).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 PM<sub>2.5</sub> 조성 및 전구 기체 분포

2021년 5월부터 2022년 11월까지 전체 측정 기간의 평균 농도는 PM<sub>2.5</sub> 21.1  $\mu\text{g m}^{-3}$ ,  $\text{NO}_3^-$  4.55  $\mu\text{g m}^{-3}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  1.90  $\mu\text{g m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4^+$  2.49  $\mu\text{g m}^{-3}$ ,  $\text{O}_3$  29.3 ppbv,  $\text{NO}_2$  20.4 ppbv,  $\text{SO}_2$  2.88 ppbv,  $\text{NH}_3$  6.40 ppbv이다. 2021년과 2022년 서울 연평균 PM<sub>2.5</sub> 농도는 각각 19.7  $\mu\text{g m}^{-3}$ 과 19.4  $\mu\text{g m}^{-3}$ 으로 본 연구 결과보다 낮다. 우리나라의 PM<sub>2.5</sub> 농도는 겨울철에 높고 여름철에 낮는데(Lee *et al.*, 2020) 본 연구에서는 강수량이 많고 직접적으로 태풍의 영향을 받은 한여름 7~9월이 측정에서 제외되었기 때문이다.

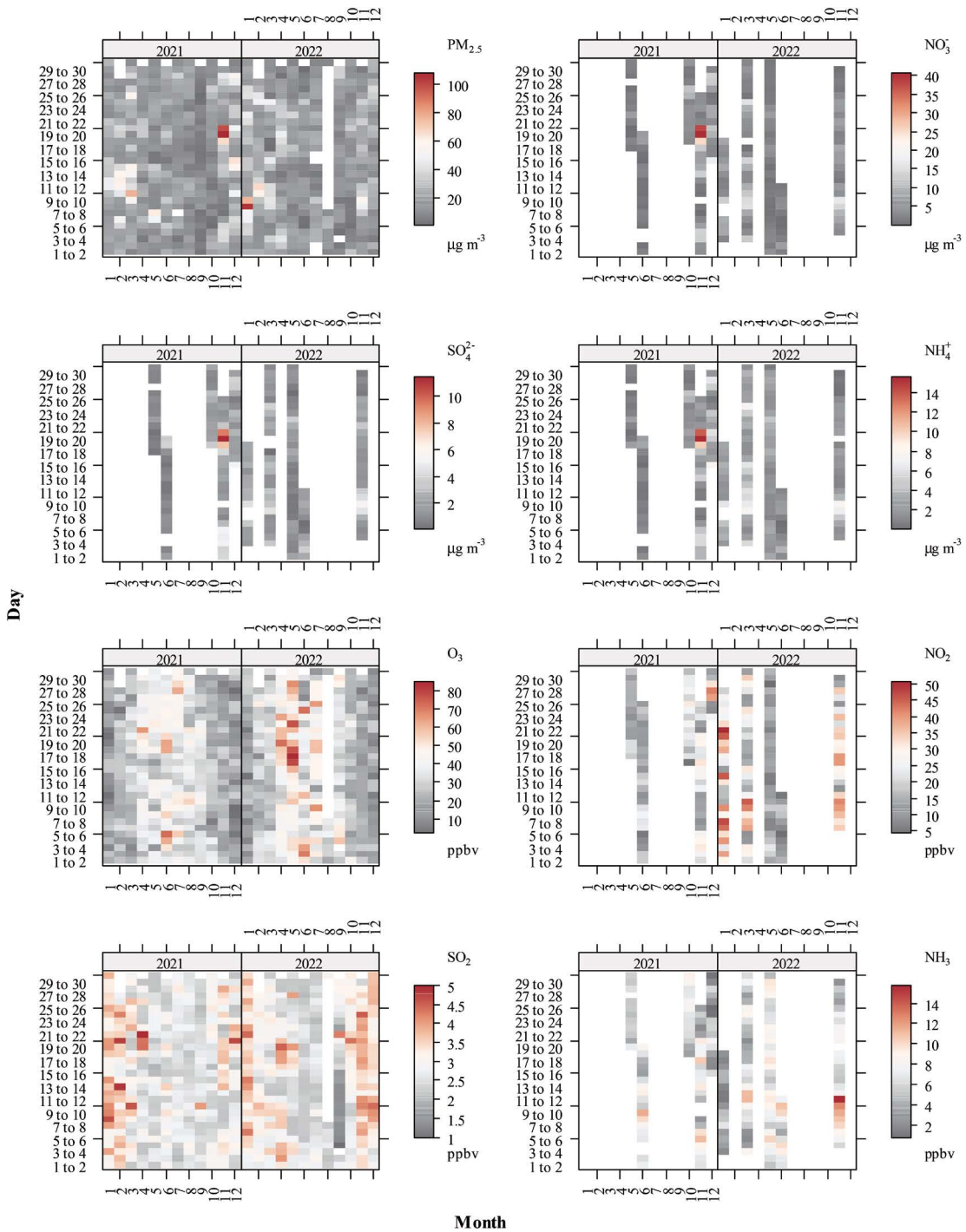
일반적으로 국내에서 관측되는 PM<sub>2.5</sub> 농도는 여름철인 5~6월(19.2~28.3  $\mu\text{g m}^{-3}$ )보다 계절관리제가 시행되는 겨울철인 12~3월(28.6~45.0  $\mu\text{g m}^{-3}$ )에 높다(Bae and Kim, 2022). 본 연구가 수행된 2021~2022년에는 11월에 PM<sub>2.5</sub> 일평균 농도 35  $\mu\text{g m}^{-3}$  초과인 고농도 사례가 8일로 빈번히 관측되어 PM<sub>2.5</sub> 농도가 겨울철보다 가을철로 구분되는 11월에 더 높았다(그림 1).  $\text{NO}_2$  및  $\text{SO}_2$ 는 여름철(12.9 ppbv, 2.56 ppbv)보다 겨울철(26.5 ppbv, 3.06 ppbv)에 농도가 높은 반면  $\text{NH}_3$ 는 겨울철(4.68 ppbv)보다 여름철(7.17 ppbv)에 농도가 높았다. PM<sub>2.5</sub>와  $\text{NO}_3^-$  일평균 농도는 2021년

11월 20일 108  $\mu\text{g m}^{-3}$  및 41.0  $\mu\text{g m}^{-3}$ 으로 최고 농도였다. 이때  $\text{NO}_2$ 도 29.8 ppbv로 겨울철 농도보다 높았다. 같은 날  $\text{SO}_4^{2-}$ 도 일평균이 11.5  $\mu\text{g m}^{-3}$ 으로 최고 농도를 보였으나  $\text{SO}_2$ 는 3.54 ppbv로 겨울철 평균 3.06 ppbv보다 약간 높은 수준이었다.

측정 기간 동안 풍계는 북동풍이 우세했던 6월 및 10월을 제외하면 대부분 평년과 유사하게 서풍이 우세했다(그림 2). 기상청에서는 풍속이 0.5  $\text{m s}^{-1}$  미만을 정온 상태로 분류하는데 월별로는 11월에 정온 상태가 0.7%로 다른 기간과 비교해 발생 빈도가 높았다. 정온 상태는 입자의 2차 생성에 우호적이며 외부에서 미세 먼지가 유입될 경우 사례를 장기적으로 악화시킬 수 있으므로(Kim *et al.*, 2023), 이러한 기상 조건이 11월 고농도 사례 발생에 크게 기여했을 것으로 추정된다.

PM<sub>2.5</sub>의 월평균 농도는 2021년 11월(29.3  $\mu\text{g m}^{-3}$ )과 2022년 1월(31.3  $\mu\text{g m}^{-3}$ )에 높았다(그림 3).  $\text{NO}_3^-$ 는 2021년 11월에 9.70  $\mu\text{g m}^{-3}$ 으로 가장 높았고 2021년 6월에 1.58  $\mu\text{g m}^{-3}$ 으로 가장 낮았다.  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 일반적으로  $\text{SO}_2$ 의 광화학반응 또는 액상 입자에서 산화되어 생성되는데 서울의 과거 계절 분포에서는 여름철 농도가 겨울철에 비해 약간 높았다(Sung *et al.*, 2020). 그러나 본 연구 기간 동안  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 고농도 사례가 발생했던 2021년 11월에 3.69  $\mu\text{g m}^{-3}$ 으로 가장 높았던 반면 2021년 5월에는 강수량이 평년에 비해 많아 0.71  $\mu\text{g m}^{-3}$ 으로 가장 낮아 결과적으로  $\text{NO}_3^-$ 와 월변동 경향성이 비슷했다.  $\text{NO}_2$ 는 2022년 1월 평균 농도가 31.2 ppbv로 가장 높았고 2022년 6월의 평균 농도 10.6 ppbv에 가장 낮았으며  $\text{NO}_3^-$ 와 월변동 경향성이 비슷했다.  $\text{SO}_2$ 는 2022년 11월 3.61 ppbv로 가장 높았고 2022년 6월 2.30 ppbv로 가장 낮았으며 월변동은  $\text{NO}_2$ 보다 작았다.  $\text{NH}_3$ 는  $\text{NH}_3$  고농도가 있었던 2022년 11월(7.63 ppbv)을 제외하면 월변동은  $\text{NO}_2$ 와 반대 양상을 보였다.

PM<sub>2.5</sub> 농도에 대해 측정된 화학 조성( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ )만을 고려하여 이에 대한 조성비를 산출했을 때,  $\text{NO}_3^-$  조성비는 농도와 유사하게 2021년 11월(25%)에 높은 반면  $\text{SO}_4^{2-}$  조성비는 2022년 6월(14%)에 높았다



**Fig. 1.** Daily mean concentrations of major inorganic composition ( $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) and precursor gases ( $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) in Seoul during 2021~2022.

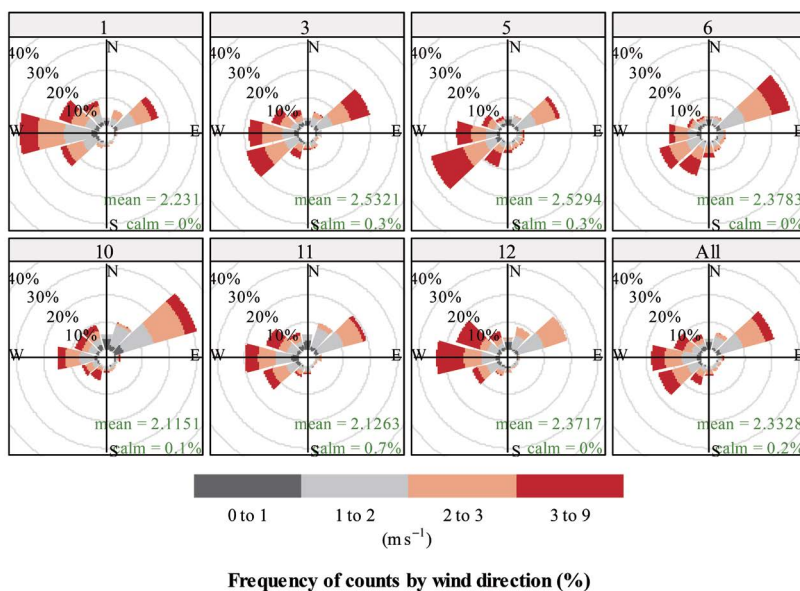


Fig. 2. Monthly wind rose in Seoul during 2021~2022 when measurements were made.

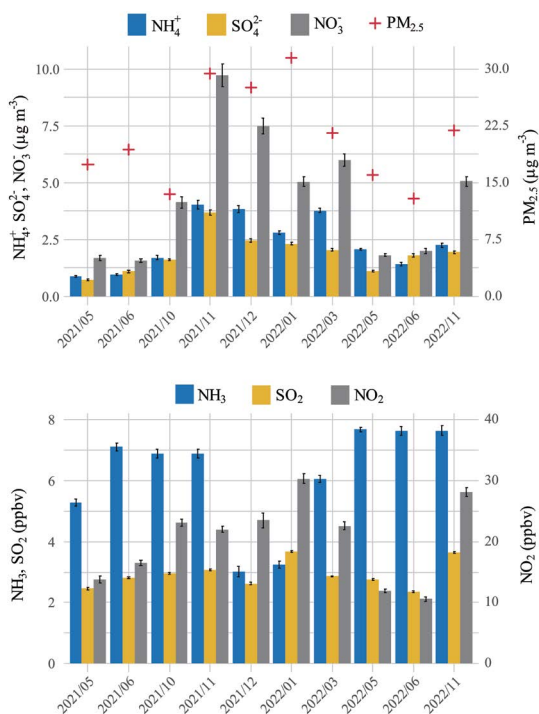


Fig. 3. Monthly mean concentrations of major inorganic composition (PM<sub>2.5</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) and precursor gases (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) in Seoul during 2021~2022 (black line for standard error).

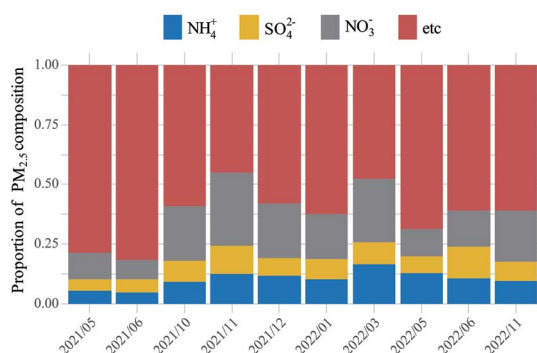


Fig. 4. Monthly average contribution of PM<sub>2.5</sub> composition in Seoul during 2021~2022.

(그림 4). 과거 서울의 측정 결과에서는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 조성비는 각각 겨울철과 여름철에 가장 높았다 (Sung *et al.*, 2020). 과거와 비교하면 최근 2년 동안 서울에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 월변동에 차이가 있었지만 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 월별 조성비는 큰 차이가 없었다.

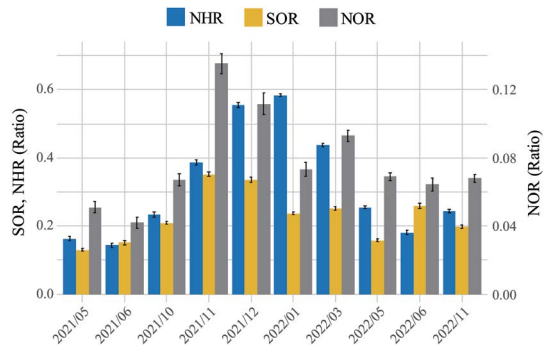
### 3.2 기체와 입자 간 상관관계

대기 중 PM<sub>2.5</sub>의 2차 무기염 입자 산화 정도는 측정 값을 이용하여 NOR, SOR, NHR로 산정했고(식 1~3)

이를 월별로 평균하여 비교했다. NOR의 월평균은 2021년 11월 0.13으로 가장 높았고 2021년 6월 0.04로 가장 낮았다(그림 5). SOR은 2021년 11월 0.34로 가장 높았고 2021년 5월 0.12로 가장 낮았다. NHR은 2022년 1월 0.58로 가장 높았고 2021년 6월 0.15로 가장 낮았다. NO<sub>2</sub> 및 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도는 월변동이 비슷하고 SO<sub>2</sub>는 월변동이 작았지만 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도는 몬순의 전환 기간인 11월에 농도가 높아져 SOR은 NOR과 월변동이 유사했다. 그리고 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 최고 농도가 관측되었던 2021년 11월에 NOR과 SOR의 최댓값이 나타났다. 이와 반대로 NH<sub>3</sub>는 여름철에 높고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 겨울철에 높아 NHR은 NOR 및 SOR에 비해 가장 큰 월변동을 보였고 PM<sub>2.5</sub> 월변동과 가장 유사했다.

전체 측정 기간 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 평균 농도는 4.55 μg m<sup>-3</sup>이었고 11월 평균 농도는 7.37 μg m<sup>-3</sup>으로 더 높았다(표 1). NOR 역시 측정 기간 평균 0.078에 비해 11월

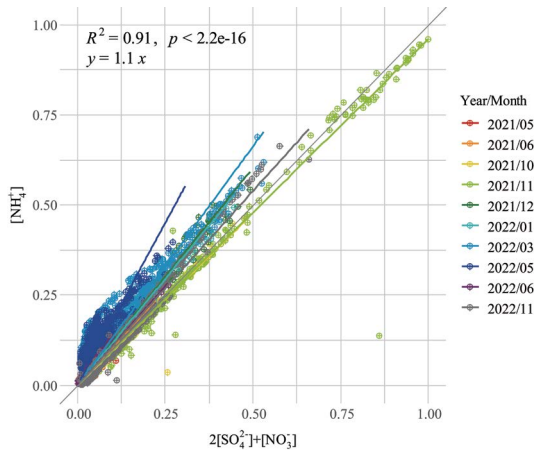
평균은 0.10으로 더 높았다. 이는 과거 겨울철 서울에서 측정된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도(8.87 μg m<sup>-3</sup>)보다 낮지만 NOR(0.091)은 높았고(Kim *et al.*, 2022c), 베이징(0.16,



**Fig. 5.** Monthly variation in NOR ( $[\text{NO}_3^-]/([\text{NO}_2] + [\text{NO}_3^-])$ ), SOR ( $[\text{SO}_4^{2-}]/([\text{SO}_2] + [\text{SO}_4^{2-}])$ ), NHR ( $[\text{NH}_4^+]/([\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+])$ ) in Seoul during 2021~2022 (black bars indicate standard error).

**Table 1.** Concentrations of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub> and NOR reported from previous studies in East Asia.

Locations	Periods	Methods of NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub>	NOR	References
Seoul, Korea	May, 2021~Nov, 2022 Nov, 2021 & Nov, 2022	Monitor for AeRosols and Gases in ambient Air (MARGA)	4.55 ± 6.16 μg m <sup>-3</sup> 7.37 ± 9.18 μg m <sup>-3</sup>	20.4 ± 13.6 ppbv 24.4 ± 13.7 ppbv	0.078 ± 0.077 0.10 ± 0.10	This study
Seoul, Korea	Jan, 2017~Feb, 2017	High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS)	8.87 ± 8.4 μg m <sup>-3</sup>	38.3 ± 18.1 ppbv	0.091 ± 0.06	Kim <i>et al.</i> , 2022c
Beijing, China	Dec, 2016~Mar, 2017 Dec, 2017~Mar, 2018	Monitor for AeRosols and Gases in ambient Air (MARGA)	15.7 ± 17.1 μg m <sup>-3</sup> 10.6 ± 16.9 μg m <sup>-3</sup>	66.6 ± 46.0 μg m <sup>-3</sup> 47.3 ± 32.1 μg m <sup>-3</sup>	0.16 0.22	Pang <i>et al.</i> , 2021
Changzhou, China	May, 2019~Jun, 2019	Monitor for AeRosols and Gases in ambient Air (MARGA)	10.6 μg m <sup>-3</sup>	14.8 ± 9.5 ppbv	0.28 ± 0.14	Zhai <i>et al.</i> , 2023
Wuhai, China	Mar, 2021	Monitor for AeRosols and Gases in ambient Air (MARGA)	2.13 ± 2.48 μg m <sup>-3</sup>	38.9 ± 29.8 μg m <sup>-3</sup>	0.0414	Li <i>et al.</i> , 2023
Jinan, China	Mar, 2021	Ambient Ion Monitor (AIM)	10.5 ± 7.46 μg m <sup>-3</sup>	43.6 ± 26.0 μg m <sup>-3</sup>	0.168	Li <i>et al.</i> , 2023
Xitou, Taiwan	Dec, 2013~Oct, 2014	Super-SASS aerosol sampler	2.59 ± 2.86 μg m <sup>-3</sup>	3.19 ± 3.69 ppbv	0.386 ± 0.197	Lee <i>et al.</i> , 2019



**Fig. 6.** Monthly scatter plot of  $2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$  versus  $[\text{NH}_4^+]$  in Seoul during 2021~2022.

0.22)과 창저우(0.28), 지난(0.168)과 같은 중국의 대도시보다는 NOR이 낮은 값이다(Li *et al.*, 2023; Zhai *et al.*, 2023; Pang *et al.*, 2021). 대도시가 아닌 교외 지역인 중국 우하이(0.0414)와 비교하면 NOR은 높으며 같은 교외 지역인 대만 시터우는  $\text{NO}_3^-$  농도( $2.59 \mu\text{g m}^{-3}$ )가 낮았지만 상대적으로 더 낮은  $\text{NO}_2$  농도(3.19 ppbv)로 인해 NOR(0.386)은 가장 높았다(Li *et al.*, 2023; Lee *et al.*, 2019). 이와 같이 동아시아 지역 대도시들과 비교할 때 서울은  $\text{NO}_2$ 가 높고  $\text{NO}_3^-$ 가 낮아 NOR은 낮은 편이다. 그리고 본 연구 전체 측정 기간 대비 11월은 상대적으로  $\text{NO}_3^-$ 가  $\text{NO}_2$ 보다 높아  $\text{NO}_3^-$ 는 NOR과 양의 상관관계를 보였다. 대도시에서는  $\text{NO}_2$ 가  $\text{NO}_3^-$ 에 비해 상대적으로 매우 높고 교외 지역과 NOR 차이를 보았을 때  $\text{NO}_2$ 가  $\text{NO}_3^-$ 의 생성을 모두 설명하지 못하며 NOR은 질산염 생성과정의 비선형성을 잘 나타낸다.

황산염과 질산염의 중화도( $f_N$ )는 2차 무기염 입자 생성의 열역학적 특성을 파악하는 데 유용한 지시자로 활용된다(식 4). 도심에서  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 를 형성하는  $\text{NH}_3$ 와  $\text{HNO}_3$ 는 입자와 완전한 평형 상태보다는 생성과 소멸 반응이 균형을 이루는 적당한 과포화의 정상 상태를 이루는 것으로 알려져 있다(Wang *et al.*, 2020). 측정 기간 월별  $f_N$ 은 계절에 따라 약간의 변동

**Table 2.** Monthly  $f_N$  and  $R^2$  in Seoul during 2021~2022.

Periods	$f_N$	$R^2$
May, 2021	1.1	0.82
Jun, 2021	1.1	0.99
Oct, 2021	0.95	0.97
Nov, 2021	0.96	0.97
Dec, 2021	1.2	0.98
Jan, 2022	1.2	0.97
Mar, 2022	1.3	0.94
May, 2022	1.8	0.80
Jun, 2022	1.1	0.98
Nov, 2022	1.1	0.98

은 있지만 전체  $f_N$ 은 1.1로  $\text{NH}_4^+$ 가  $\text{SO}_4^{2-}$  및  $\text{NO}_3^-$ 를 중화하기에 충분한 양으로 존재함을 알 수 있다(그림 6). 특히 2021년 11월 고농도 사례 시  $f_N$ 이 0.96으로 1에 가깝게 나타났는데(표 2), 이는 국내 PM<sub>2.5</sub> 고농도 사례 시 질산염과 황산염이 전반적으로 중화가 잘 되어있는 상태임을 지시한다. 반면 PM<sub>2.5</sub> 농도가 낮은 2022년 5월에는  $f_N$ 이 1.8로 1보다 크게 나타났는데, 이는 앞서 언급했던 것처럼 유기산의  $\text{NH}_4^+$ 에 대한 기여가 증가했기 때문으로 추정된다.

#### 4. 결 론

2021년 5~6월, 10~11월 및 2022년 1월, 3월, 5~6월, 11월 서울 성북구 고려대학교 메디힐지구환경관 7층에서 PM<sub>2.5</sub>의 2차 무기염 입자인  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ 와 전구 기체  $\text{NH}_3$ 를 MARGA를 이용하여 1시간 간격으로 측정하였다. 더불어 주요 전구 기체인  $\text{NO}_2$ 를 함께 측정하였다. 측정 기간 중 PM<sub>2.5</sub> 및 주요 무기염 입자의 농도는 겨울철에 높았고 여름철에 낮았다. 전구 기체는 전형적인 계절 특성을 보여  $\text{NO}_2$  및  $\text{SO}_2$ 는 겨울철에 높고  $\text{NH}_3$ 는 여름철에 높았다.  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 모두 11월에 가장 높았는데 PM<sub>2.5</sub>에 대한 조성비는  $\text{NO}_3^-$ 가 10월 및 11월에 높았으며  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 6월에 높았다. 측정 기간 동안 PM<sub>2.5</sub> 고농도 사례는 11월에 빈번했으며 이때  $\text{SO}_4^{2-}$ 보다  $\text{NO}_3^-$ 의 기여가 컸다.

$\text{NO}_3^-$ 와  $\text{NO}_2$ 의 몰농도 비율인 NOR은 서울 도심에

서는 0.1 이하로 낮고 변동폭도 작았으며 중국의 대도시에 비해서도 낮았다. 2차 무기염 입자의 중화 정도를 나타내는  $f_N$ 은 전반적으로 1에 가까웠으며, 이는  $PM_{2.5}$  고농도 사례 시  $SO_4^{2-}$  및  $NO_3^-$ 가  $NH_4^+$ 에 의해 충분히 중화되었음을 의미한다. 도심에서  $NH_4NO_3$ 를 형성은 열역학적 특성 이외에도 대기 중 존재하는 유용한 표면의 특성도 중요하기 때문에 추후 분석이 필요하다.

본 연구에서는 최근 2년간 서울의  $PM_{2.5}$  고농도 사례가 11월에 빈번히 발생하며 농도가 높아 COVID-19 이전 12~3월에  $PM_{2.5}$  농도가 높았던 것과 차이를 보였다.  $PM_{2.5}$  조성은 과거와 유사하게  $NO_3^-$ 의 비중이 가장 높았으며, 정온 조건이 11월에 가장 빈도가 높아 고농도 사례 발생에 기여했을 것으로 판단된다. 현재 11월은 계절관리제에 포함되지 않으므로, 추후 해당 계절의  $PM_{2.5}$  관리를 위해 고농도 사례 발생 조건에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

## 감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2020R1A2C3014592).

## References

- Bae, M., Kim, S. (2022) Adjustment of Foreign Emission Impacts on Provincial  $PM_{2.5}$  Concentrations in South Korea based on Upwind Observations and Estimation of Domestic Emission Uncertainty, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 38(4), 624-636. <https://doi.org/10.5572/kosae.2022.38.4.624>
- Ding, J., Zhao, P.S., Su, J., Dong, Q., Du, X., Zhang, Y.F. (2019) Aerosol pH and its driving factors in Beijing, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(12), 7939-7954. <https://doi.org/10.5194/acp-19-7939-2019>
- Fisher, J.A., Jacob, D.J., Wang, Q.Q., Bahreini, R., Carouge, C.C., Cubison, M.J., Dibb, J.E., Diehl, T., Jimenez, J.L., Leibensperger, E.M., Lu, Z.F., Meinders, M.B.J., Pye, H.O.T., Quinn, P.K., Sharma, S., Streets, D.G., van Donkelaar, A., Yantosca, R.M. (2011) Sources, distribution, and acidity of sulfate-ammonium aerosol in the Arctic in winter-spring, *Atmospheric Environment*, 45(39), 7301-7318. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.030>
- Haque, M.M., Kawamura, K., Deshmukh, D.K., Fang, C., Song, W.H., Bao, M.Y., Zhang, Y.L. (2019) Characterization of organic aerosols from a Chinese megacity during winter: predominance of fossil fuel combustion, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(7), 5147-5164. <https://doi.org/10.5194/acp-19-5147-2019>
- Hill, W., Lim, E.L., Weeden, C.E., Lee, C., Augustine, M., Chen, K., Kuan, F.C., Marongiu, F., Evans, E.J. Jr., Moore, D.A., Rodrigues, F.S., Pich, O., Bakker, B., Cha, H., Myers, R., van Maldegem, F., Boumelha, J., Veeriah, S., Rowan, A., Naceur-Lombardelli, C., Karasaki, T., Sivakumar, M., De, S., Caswell, D.R., Nagano, A., Black, J.R.M., Martínez-Ruiz, C., Ryu, M.H., Huff, R.D., Li, S., Favé, M.J., Magness, A., Suárez-Bonnet, A., Priestnall, S.L., Lüchtenborg, M., Lavelle, K., Pethick, J., Hardy, S., McRonald, F.E., Lin, M.H., Troccoli, C.I., Ghosh, M., Miller, Y.E., Merrick, D.T., Keith, R.L., Al Bakir, M., Bailey, C., Hill, M.S., Saal, L.H., Chen, Y., George, A.M., Abbosh, C., Kanu, N., Lee, S.H., McGranahan, N., Berg, C.D., Sasieni, P., Houlston, R., Turnbull, C., Lam, S., Awadalla, P., Grönroos, E., Downward, J., Jacks, T., Carlsten, C., Malanchi, I., Hackshaw, A., Litchfield, K., DeGregori, J., Jamal-Hanjani, M., Swanton, C. (2023) Lung adenocarcinoma promotion by air pollutants, *Nature*, 616(7955), 159-167. <https://doi.org/10.1038/s41586-023-05874-3>
- Ji, D.S., Gao, W.K., Maenhaut, W., He, J., Wang, Z., Li, J.W., Du, W.P., Wang, L.L., Sun, Y., Xin, J.Y., Hu, B., Wang, Y.S. (2019) Impact of air pollution control measures and regional transport on carbonaceous aerosols in fine particulate matter in urban Beijing, China: insights gained from long-term measurement, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(13), 8569-8590. <https://doi.org/10.5194/acp-19-8569-2019>
- Jo, Y.J., Lee, H.J., Jo, H.Y., Woo, J.H., Kim, Y., Lee, T., Heo, G., Park, S.M., Jung, D., Park, J., Kim, C.H. (2020) Changes in inorganic aerosol compositions over the Yellow Sea area from impact of Chinese emissions mitigation, *Atmospheric Research*, 240, 104948. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.104948>
- Kim, C.H., Kim, J., Hwang, K., Kim, P., Shin, S.H., Park, J.S., Park, S., Lee, G., Lee, J.Y., Kim, J.B. (2023) Characteristics Analysis of  $PM_{2.5}$  in Industrial Complex Near Area Accord-



- ing to Domestic and Foreign Influences in Case of High Concentration PM<sub>2.5</sub> Episode Occurrence, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 39(1), 63-76. <https://doi.org/10.5572/kosae.2023.39.1.62>
- Kim, J.E., Jung, W.S., Seo, W., Li, S.L., Oh, S.M., Shin, D., Ko, H.J., Yoo, H.J., Chung, C.Y., Kim, Y.H. (2022a) Characteristics of Asian Dust Observed over the Yellow Sea during YES-AQ Campaign in March, 2021 based on Vessel and Aircraft Measurement, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 38(4), 557-576. <https://doi.org/10.5572/kosae.2022.38.4.557>
- Kim, N.K., Kim, Y.P., Shin, H.J., Lee, J.Y. (2022b) Long-Term Trend of the Levels of Ambient Air Pollutants of a Megacity and a Background Area in Korea, *Applied Sciences*, 12(8), 4039. <https://doi.org/10.3390/app12084039>
- Kim, Y., Kim, H., Kang, H., de Foy, B., Zhang, Q. (2022c) Impacts of secondary aerosol formation and long range transport on severe haze during the winter of 2017 in the Seoul metropolitan area, *Science of The Total Environment*, 804, 149984. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149984>
- Kolb, C.E., Worsnop, D.R. (2012) Chemistry and Composition of Atmospheric Aerosol Particles, *Annual Review of Physical Chemistry*, 63, 471-491. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143706>
- Lee, C.S.L., Chou, C.C.K., Cheung, H.C., Tsai, C.Y., Huang, W.R., Huang, S.H., Chen, M.J., Liao, H.T., Wu, C.F., Tsao, T.M., Tsai, M.J., Su, T.C. (2019) Seasonal variation of chemical characteristics of fine particulate matter at a high-elevation subtropical forest in East Asia, *Environmental Pollution*, 246, 668-677. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.033>
- Lee, H.K., Choi, E.L., Lee, H.J., Lee, S.Y., Lee, J.Y. (2020) A Study on the Seasonal Correlation between O<sub>3</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Seoul in 2017, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(4), 533-542. <https://doi.org/10.5572/kosae.2020.36.4.533>
- Li, R.Y., Zhang, M., Du, Y.M., Wang, G.X., Shang, C.L., Liu, Y., Zhang, M., Meng, Q.P., Cui, M., Yan, C.Q. (2023) Impacts of dust events on chemical characterization and associated source contributions of atmospheric particulate matter in northern China, *Environmental Pollution*, 316, 120597. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120597>
- Lim, S., Lee, M., Laj, P., Kim, S.W., Ahn, K.H., Gil, J., Shang, X., Zanatta, M., Kang, K.S. (2022) Regional characteristics of fine aerosol mass increase elucidated from long-term observations and KORUS-AQ campaign at a Northeast Asian background site, *Elementa*, 10(1), 00020. <https://doi.org/10.1525/elementa.2022.00020>
- Nirmalkar, J., Jung, J.S., Han, S.B., Dong, Z.C., Xu, Z.J., Fu, P.Q., Pavuluri, C.M. (2023) Chemistry of PM<sub>2.5</sub> in haze events in two East Asian cities during winter-spring 2019. *Atmospheric Environment*, 293, 119457. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119457>
- Pang, N.N., Gao, J., Zhu, G.H., Hui, L.R., Zhao, P.S., Xu, Z.J., Tang, W., Chai, F. (2021) Impact of clean air action on the PM<sub>2.5</sub> pollution in Beijing, China: Insights gained from two heating seasons measurements. *Chemosphere*, 263, 127991. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127991>
- Pinder, R.W., Dennis, R.L., Bhawe, P.V. (2008) Observable indicators of the sensitivity of PM<sub>2.5</sub> nitrate to emission reductions - Part I: Derivation of the adjusted gas ratio and applicability at regulatory-relevant time scales, *Atmospheric Environment*, 42(6), 1275-1286. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.039>
- Son, J.Y., Lee, J.T., Kim, K.H., Jung, K., Bell, M.L. (2012) Characterization of Fine Particulate Matter and Associations between Particulate Chemical Constituents and Mortality in Seoul, Korea, *Environmental Health Perspectives*, 120(6), 872-878. <https://doi.org/10.1289/ehp.1104316>
- Su, J., Zhao, P.S., Ge, S.S., Ding, J. (2022) Aerosol liquid water content of PM<sub>2.5</sub> and its influencing factors in Beijing, China, *Science of The Total Environment*, 839, 156342. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156342>
- 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<sub>2.5</sub>, 2009-2018, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(2), 249-261. <https://doi.org/10.5572/kosae.2020.36.2.249>
- United States Environmental Protection Agency (US EPA) (2011) Environmental Technology Verification Report and Statement for Applikon MARGA Semi-Continuous Ambient Air Monitoring System. [https://cfpub.epa.gov/si/si\\_public\\_record\\_report.cfm?lab=nrml&direntryid=238475](https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?lab=nrml&direntryid=238475)
- Wang, H.K., Zhang, Y.X., Zhao, H.Y., Lu, X., Zhang, Y.X., Zhu, W.M., Nielsen, C.P., Li, X., Zhang, Q., Bi, J., McElroy, M.B. (2017) Trade-driven relocation of air pollution and health impacts in China. *Nature Communications*, 8, 738. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00918-5>
- Wang, J.Q., Gao, J., Che, F., Wang, Y.L., Lin, P.C., Zhang, Y.C. (2022) Decade-long trends in chemical component properties of PM<sub>2.5</sub> in Beijing, China (2011-2020), *Science of*

- The Total Environment, 832, 154664. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154664>
- Wang, M.Y., Kong, W.M., Marten, R., He, X.C., Chen, D.X., Pfeifer, J., Heitto, A., Kontkanen, J., Dada, L., Kurten, A., Yli-Juuti, T., Manninen, H.E., Amanatidis, S., Amorim, A., Baalbaki, R., Baccarini, A., Bell, D.M., Bertozzi, B., Brakling, S., Brilke, S., Murillo, L.C., Chiu, R., Chu, B.W., De Menezes, L.P., Duplissy, J., Finkenzeller, H., Carracedo, L.G., Granzin, M., Guida, R., Hansel, A., Hofbauer, V., Krechmer, J., Lehtipalo, K., Lamkaddam, H., Lampimaki, M., Lee, C.P., Makhmutov, V., Marie, G., Mathot, S., Mauldin, R.L., Mentler, B., Muller, T., Onnela, A., Partoll, E., Petaja, T., Philippov, M., Pospisilova, V., Ranjithkumar, A., Rissanen, M., Rorup, B., Scholz, W., Shen, J.L., Simon, M., Sipila, M., Steiner, G., Stolzenburg, D., Tham, Y.J., Tome, A., Wagner, A.C., Wang, D.Y.S., Wang, Y.H., Weber, S.K., Winkler, P.M., Wlasits, P.J., Wu, Y.H., Xiao, M., Ye, Q., Zauner-Wieczorek, M., Zhou, X.Q., Volkamer, R., Riipinen, I., Dommen, J., Curtius, J., Baltensperger, U., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Kirkby, J., Seinfeld, J.H., El-Haddad, I., Flagan, R.C., Donahue, N.M. (2020) Rapid growth of new atmospheric particles by nitric acid and ammonia condensation, *Nature*, 581(7807), 184-189. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2270-4>
- Wang, Y., Zhuang, G.S., Sun, Y.L., An, Z.S. (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>
- Xu, Q.C., Wang, S.X., Jiang, J.K., Bhattarai, N., Li, X.X., Chang, X., Qiu, X.H., Zheng, M., Hua, Y., Hao, J.M. (2019) Nitrate dominates the chemical composition of PM<sub>2.5</sub> during haze event in Beijing, China, *Science of The Total Environment*, 689, 1293-1303. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.294>
- Ye, Z.L., Li, J., Pan, Y.P., Wang, Z.F., Guo, X.R., Cheng, L., Tang, X., Zhu, J., Kong, L., Song, Y., Xing, J., Sun, Y.L., Pan, X.L. (2022) Synergistic effect of reductions in multiple gaseous precursors on secondary inorganic aerosols in winter under a meteorology-based redistributed daily NH<sub>3</sub> emission inventory within the Beijing-Tianjin-Hebei region, China, *Science of The Total Environment*, 821, 153383. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153383>
- Zhai, T.Y., Lu, K.D., Wang, H.C., Lou, S.R., Chen, X.R., Hu, R.Z., Zhang, Y.H. (2023) Elucidate the formation mechanism of particulate nitrate based on direct radical observations in the Yangtze River Delta summer 2019, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 23(4), 2379-2391. <https://doi.org/10.5194/acp-23-2379-2023>

## Authors Information

- 이현민 (고려대학교 지구환경과학과 석박사통합과정)  
(hmleophys@korea.ac.kr)
- 김준수 (고려대학교 지구환경과학과 연구교수)  
(darkuncler@korea.ac.kr)
- 이미혜 (고려대학교 지구환경과학과 교수)  
(meehye@korea.ac.kr)