

논문

서울시 PM_{2.5} 질산염의 장기 변동 특성 분석 Long-term Changes in PM_{2.5} Nitrate in Seoul

신지원, 권혁규, 이현민*, 박종성¹⁾, 박승명¹⁾, 김수민¹⁾

고려대학교 지구환경과학과, ¹⁾국립환경과학원 대기환경연구과

Jiwon Shin, Hyeokkyu Kwon, Hyunmin Lee*, Jong Sung Park¹⁾,
Seung-Myung Park¹⁾, Sumin Kim¹⁾

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

¹⁾Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon,
Republic of Korea

접수일 2026년 3월 30일
수정일 2026년 6월 11일
채택일 2026년 7월 13일

Received 30 March 2026
Revised 11 June 2026
Accepted 13 July 2026

*Corresponding author
Tel : +82-(0)2-3290-3645
E-mail : hmleephy@korea.ac.kr

Abstract Fine particulate matter (PM_{2.5}) in Seoul has decreased substantially over the past decade, but the behavior of particulate nitrate during high-pollution episodes remains insufficiently understood. In this study, we analyzed hourly PM_{2.5} chemical composition and gaseous pollutant observations measured at the Seoul Metropolitan Area Air Quality Research Center from 2012 to 2023 to examine long-term changes in PM_{2.5} composition, with a focus on nitrate during high-pollution days (daily mean PM_{2.5} > 35 µg/m³). Over the study period, both PM_{2.5} concentrations and the frequency of high-pollution days decreased. The sulfate fraction declined markedly, from 22% to 13% on non-high days and from 21% to 9% on high-pollution days. In contrast, the nitrate fraction decreased on non-high days (from 16% to 11%) but remained high on high-pollution days and showed a slight increase overall (from 20% to 26%). Although observed NO₂ levels declined over time, nitrate concentrations on high-pollution days did not show a commensurate decrease. Ozone concentrations increased during the same period, particularly in spring, suggesting that changes in the oxidizing environment may have contributed to the limited decrease in particulate nitrate. These results indicate that future PM_{2.5} mitigation in Seoul should consider not only precursor reductions but also changing chemical conditions associated with nitrate formation.

Key words: PM_{2.5}, NO₃⁻, NO₂, Long-term variability, Seoul

1. 서론

PM_{2.5} (초미세먼지)는 직경이 2.5 µm 미만인 대기 중의 입자상 물질로 정의된다(MCEE, 2025). PM_{2.5}는 대기오염물질의 일종으로, 2013년에는 발암물질로 지정되는 등 인체와 환경에 유해하다(Nirmalkar *et al.*, 2023; Thangavel *et al.*, 2022; Ji *et al.*, 2019; IARC, 2015). 황산염(SO₄²⁻), 질산염(NO₃⁻), 암모늄(NH₄⁺) 이온을 포함한 각종 이온 성분들과 유기탄소(OC), 원소탄소(EC)가 PM_{2.5}를 구성하는 주성분이다. 이 중 큰 부분을 차지하는 2차 무기이온인 황산염, 질산염, 암모늄

이온을 SNA로 통칭한다(NASA, 2017; Jeon *et al.*, 2015; Heo *et al.*, 2009). 질산염은 그 자체로도 20% 이상을 차지하지만, 암모늄과 결합해 질산암모늄을 형성한다(Fan *et al.*, 2023; Lin *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2022). 이는 전체 PM_{2.5} 질량의 1/3가량을 차지한다. 따라서 2차 무기이온 중 질산염은 매우 중요한 성분이라 할 수 있다.

한국을 포함한 동아시아는 오랜 기간 높은 PM_{2.5} 오염에 시달렸다. 이에 대한민국 정부와 서울시 등 지자체는 PM_{2.5} 오염에 대응하기 위해 오랜 노력을 기울였다. 그 결과, 연평균 PM_{2.5} 농도와 고농도 사례일 수 모두 감소했다(Oak *et al.*, 2025; Chen *et al.*, 2024). 특히

1980년대 시작된 서울시의 배출 저감 정책과 1990년대부터 2010년대까지 이어진 중국 정부의 SO₂ (아황산가스) 규제는 황산염을 성공적으로 줄였다(Wang *et al.*, 2026; Pendergrass *et al.*, 2025b; Wang *et al.*, 2024a; Dao *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2019; Han and Kim, 2015; Kim, 2006; MCEE, 1998). 반면, 최근 동아시아 주요 도시에서는 질산염의 비중이 상대적으로 커지는 조성의 변화가 보고되고 있다(NIER, 2025b; Wang *et al.*, 2024b). 특히 여전히 발생하는 고농도 사례와 함께 나타나는 질산염 비중 증가에 주목할 필요가 있다(Qiu *et al.*, 2023; Wen *et al.*, 2023; Xie *et al.*, 2022).

국립환경과학원은 2011년부터 꾸준히 미세먼지 성분 자료를 생산해 왔다(NIER, 2013). 해당 자료의 장기 추세 분석 결과 또한, 수도권에서 황산염의 큰 감소와 질산염 비중의 증가와 겨울철, 봄철 질산염 고농도 사례의 증가를 보고한다(NIER, 2025a, 2024, 2023). 하지만 이 분석은 권역별 장기 추세를 제시하는 데 초점을 두었으며, 서울의 고농도 PM_{2.5} 사례를 대상으로 질산염 농도 자료를 자세히 분석하지는 않았다. 다른 선행 연구에서도 연평균 데이터만 활용하거나, 특정 계절의 농도만 분석하는 등 전체 농도 분포를 분석하지 않았다(Pendergrass *et al.*, 2025a; Yeo *et al.*, 2025). 그러나 대포값만으로는 질산염 농도 분포의 변화 양상을 충분히 설명하기 어렵다.

따라서 본 연구는 2012~2023년 서울 PM_{2.5} 감소 과정에서 고농도 사례일의 질산염은 어떻게 변화했으며, 그 변화가 무엇과 관련되는지를 살펴본다. 이를 위해 장기 관측 자료를 활용하여 서울 PM_{2.5}와 주요 성분의 변화를 분석하고, 비고농도일과 고농도 사례일을 구분해 황산염과 질산염의 변화를 비교한다. 마지막으로, NO₂ (이산화질소), SO₂, O₃ (오존)의 장기 변화를 함께 검토하여 질산염 변화의 가능한 원인을 해석하고자 했다. 본 연구는 장기적인 관점에서 PM_{2.5} 구성 성분의 변화를 체계적으로 정량화함으로써, 향후 특정 성분 및 반응 기작에 대한 세부 연구의 기초 자료로 활용될 수 있다.

2. 자료의 출처 및 연구 방법

데이터는 국립환경과학원에서 제공받았으며 수도권 대기환경연구소(측정소 코드: 111181; 37.611°N, 126.933°E)의 1시간 평균 측정 자료를 사용하였다. 분석 기간은 2012년 1월 1일부터 2023년 12월 31일로 총 12년이다.

항목당 일 평균값은 1일 24개 시간 자료 중 18개 이상이 존재하는 경우만 산정하였다(표 1). 2014년 8, 9월의 PM_{2.5} 유효일은 각각 12, 11일에 불과했다. 질산염, 황산염, 암모늄, 기타 무기이온(non-SNA ions) 결측은 2015년 10월부터 2016년 2월까지의 시기에 집중되었다. 유기탄소, 원소탄소 성분의 결측은 2014년 12월부터 2015년 7월, 2017년 6월부터 10월의 기간에 집중되었다. 따라서 위 시기 분석 결과를 해석할 때에는 주의가 필요하다. 특히, 2015~2016년 무기이온 결측과 2014~2015년 탄소 성분 결측은 고농도 사례일이 많은 겨울철과 시기가 겹쳐, 연도별 결과의 대표성이 일부 제한될 수 있다. 본 연구에서는 12년 전체 기간의 변화 흐름을 중심으로 해석하였다.

각 성분의 PM_{2.5} 대비 비율은 PM_{2.5}와 해당 성분의 일 평균값이 모두 유효한 날에 한해 계산하였다. 성분별, 연도별 유효일 수에는 차이가 있으나, 전체적으로 75% 이상의 자료 포괄률을 확보하여 장기 변화의 대표적 추세를 해석하는 데에는 큰 무리가 없는 것으로 판단하였다(표 1).

PM_{2.5} 조성비 분석을 위해 질산염, 황산염, 암모늄, 유기탄소, 원소탄소, 기타 무기이온, 잔차(residuals) 총 7개의 항목을 정의하였다. 유기탄소의 질량을 유기물 전체의 질량으로 환산하기 위하여, 유기탄소 값에 1.6을 곱해 organic matter (OM)를 계산했다(Chan *et al.*, 2010; Russell, 2003; Turpin and Lim, 2001). 기타 무기이온은 Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺를 더한 값이다. 잔차는 PM_{2.5}에서 나머지 6개 항목을 뺀 값으로 정의하였다.

본 연구에서는 일평균 PM_{2.5}가 35 µg/m³를 초과하는 날을 고농도 사례일로 정의하였다. 이는 국내 일평균 PM_{2.5} 대기환경기준에 기반한 것이다. 이에 따라

Table 1. Number of valid daily observations (≥ 18 hourly measurements) for each species by year (2012~2023) and by month, along with overall data completeness (%).

Yearly													
Year	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	Overall
NO ₂	363	361	358	357	353	358	361	345	362	363	363	355	98.1%
SO ₂	362	363	329	361	355	354	361	345	366	363	365	330	97.1%
PM _{2.5}	355	352	302	362	347	356	358	356	355	344	341	330	94.9%
OC	296	294	281	144	324	178	319	314	316	312	308	310	77.5%
NO ₃ ⁻	282	287	229	213	228	280	320	322	314	306	260	257	75.2%
Total	366	365	365	365	366	365	365	365	366	365	365	365	4,383
Monthly													
Month	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Overall
NO ₂	360	329	363	360	368	360	356	360	352	370	358	363	98.1%
SO ₂	366	335	336	355	369	356	361	365	352	370	357	332	97.1%
PM _{2.5}	369	328	362	344	358	347	346	321	315	361	349	358	94.9%
OC	309	281	309	304	285	254	239	237	257	310	300	311	77.5%
NO ₃ ⁻	289	257	295	280	261	279	302	264	265	276	263	267	75.2%
Total	372	339	372	360	372	360	372	372	360	372	360	372	4,383

비고농도일과 고농도 사례일로 나누어 상세 특성을 분석하였다. 2012년부터 2023년까지 총 4,383일이고, 그중 4,158일에서 PM_{2.5} 일 평균값을 사용할 수 있었다. 이 날들에 일평균 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 기준을 적용해 고농도 사례일과 비고농도일을 구분한 결과, 비고농도일은 3,149일, 고농도 사례일은 1,009일로 나타났다.

또한 PM_{2.5} 일평균 농도를 5개 구간 (≤ 15 , $15 \sim 35$, $35 \sim 50$, $50 \sim 75$, $> 75 \mu\text{g}/\text{m}^3$)으로 나누어 연도별 빈도수를 비교하였다. 통합대기환경지수의 PM_{2.5} 기준은 24시간 평균 좋음 0~15, 보통 16~35, 나쁨 36~75, 매우 나쁨 76~500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다. 기후에너지환경부가 2025년 개정한 대기환경기준은 연간 PM_{2.5} 평균치 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하, 24시간 평균치 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하이다(MCEE, 2025). 또한, 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 는 고농도 미세먼지 비상저감조치, 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 는 초미세먼지 주의보의 발령 기준에 사용된다.

장기 변동 특성을 평가하기 위해 연도별 및 월별 평균값과 분포를 산정하였다. 장기 변화의 유의성은 연도별 평균값 또는 비율에 대해 선형 회귀를 적용하여 기울기와 p-value로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PM_{2.5} 장기 및 계절 변동 특성

그림 1(a)는 연도별 PM_{2.5} 농도의 확률밀도분포를 나타낸 것이다. PM_{2.5} 농도는 일반적으로 오른쪽으로 치우친 분포를 나타내므로 자연로그 변환(ln)을 적용하였다. 그림에서 연한 막대는 관측 자료의 히스토그램을, 실선은 각 연도 자료에 적합한 정규분포곡선을 나타낸다. 이를 통해 연도별 농도 분포를 직관적으로 비교할 수 있다. 12년간(2012~2023년) 서울의 PM_{2.5}는 유의한 감소를 보였다(그림 1(a), slope = $-1.29 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{yr}$, $p = 0.0016$, $R^2 = 0.65$). 다만 연도별 변동이 존재하여 매년 단조롭게 감소한 것은 아니며, 일부 연도(2020년 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 2023년 22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)에서는 일시적인 농도 증가가 관찰되었다. 일평균 PM_{2.5} 분포의 중심은 연구 기간 전반에 걸쳐 낮은 농도 쪽으로 이동하였고, 이는 서울 PM_{2.5} 농도가 장기적으로 감소했음을 보여준다.

PM_{2.5} 농도 감소와 함께 고농도 사례일(일평균 PM_{2.5} $> 35 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 발생 빈도는 2012년 104일(29.3%)

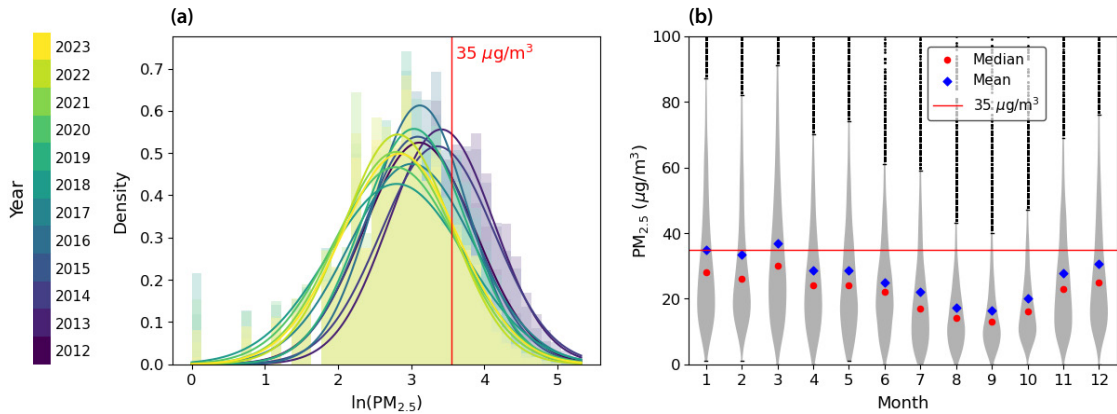


Fig. 1. Temporal variations in daily PM_{2.5} concentrations in Seoul during 2012~2023: (a) annual probability density distributions and (b) monthly distributions shown as violin plots. Black dots represent outliers. The red solid line indicates the daily PM_{2.5} standard (35 µg/m³) in both (a) and (b).

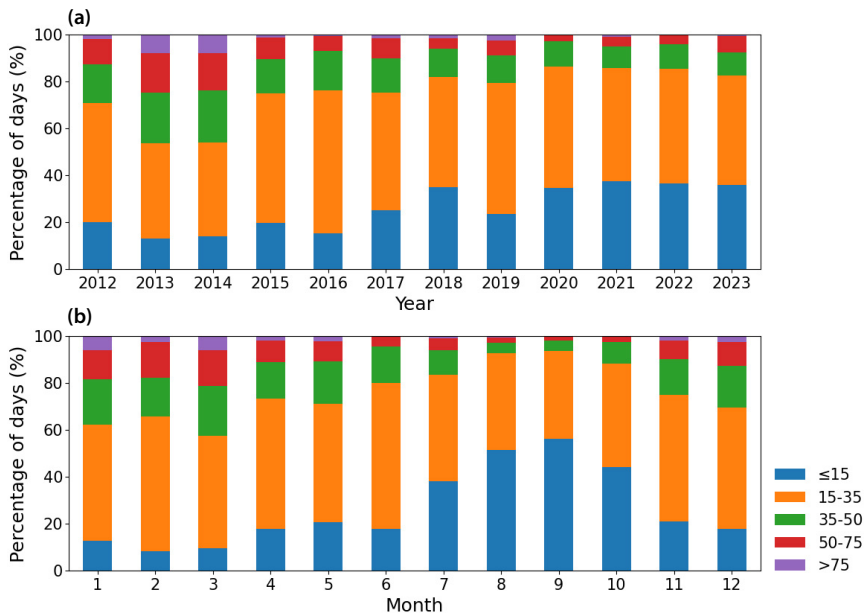


Fig. 2. Frequency distribution of daily mean PM_{2.5} by concentration bins in Seoul during 2012~2023: (a) annual frequency and (b) monthly frequencies.

에서 2023년 57일(17.3%)로 감소하였다(그림 2(a)). 일평균 PM_{2.5} 농도가 35 µg/m³를 초과하는 날의 비율은 최근 연도일수록 낮아졌으며, 특히 75 µg/m³를 초과하는 매우 높은 농도 사례의 발생이 크게 줄었다. 75 µg/m³ 초과일 수는 2012년 7일에서 2023년 2일로 감

소하였고, 가장 많았던 해는 2013년(28일), 가장 적었던 해는 2020년(0일)이었다.

월별로는 12~3월에 PM_{2.5} 농도가 다른 기간에 비해 높게 나타났으며, 고농도 사례일은 여전히 겨울~초봄에 집중되었다(그림 2(b)). 1~3월에는 35 µg/m³ 초과

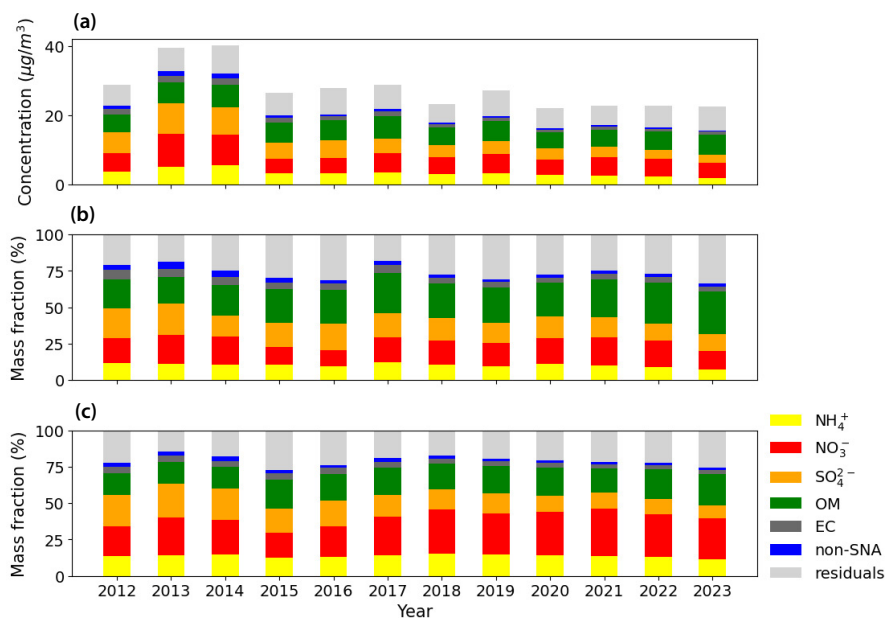


Fig. 3. Annual concentrations and mass fractions of major PM_{2.5} components in Seoul during 2012~2023. (a) Annual mean concentrations of major PM_{2.5} components for all days. (b) Annual mass fractions of PM_{2.5} components during non-high days. (c) Annual mass fractions of PM_{2.5} components during high-pollution days (daily mean PM_{2.5} > 35 µg/m³). Residuals represent PM_{2.5} mass not accounted for by the included components.

구간의 비율이 상대적으로 높았고, 고농도 사례일 수는 3월에 가장 많았다. 반면 7~9월에는 15 µg/m³ 이하 구간의 비율이 가장 높아 상대적으로 대기 질이 양호했다. 따라서 서울 PM_{2.5}는 장기적으로 감소했지만, 고농도 사례의 계절성은 여전히 겨울에서 봄으로 이어지는 기간에 집중되는 특징을 보였다.

이러한 결과는 먼저 PM_{2.5} 농도가 장기적으로 감소했고, 그 결과 고농도 사례의 발생 빈도 역시 줄어들었음을 보여준다. 다음으로는 이러한 농도 감소가 어떤 조성 변화, 특히 2차 무기이온 성분(황산염, 질산염, 암모늄)의 변화와 관련되는지를 살펴보았다.

3.2 PM_{2.5} 조성의 장기 변화

PM_{2.5} 농도와 고농도 사례 빈도의 감소가 어떤 조성 변화와 관련되는지 확인하기 위해, 전체 유효일과 고농도 사례일의 연도별 조성을 비교하였다(그림 3). 성분별로는 2차 무기이온 성분 중 특히 황산염의 감소가 가장 뚜렷했다. 황산염 비율은 전체 유효일과 고농도

사례일 모두에서 지속적으로 감소했으며($p < 0.001$), 고농도 사례일에서는 최근으로 갈수록 더 낮은 비율을 보였다. 고농도 사례일의 황산염 비율은 2013년 22.8%에서 2023년 8.8%로 감소하였다. 이는 서울 PM_{2.5} 장기 감소와 고농도 사례 감소 과정에서 황산염 감소가 중요한 조성 변화였음을 시사한다. 황산화물의 배출 저감은 연구 대상 기간 이전에 더욱 많이 이루어졌으나(Kim, 2006), 국내 SO₂ 배출 저감뿐 아니라, 서론에서 언급한 바와 같이 중국을 포함한 동아시아 지역에서 장기간 추진된 SO₂ 배출 관리와 그에 따른 장거리 수송 기여 변화가 함께 반영된 결과일 가능성이 있다(Wang *et al.*, 2026; Liu *et al.*, 2019). 다만, 비산먼지 규제, 직접 배출 입자의 감소, 기상 조건 변화 등 다양한 요인도 PM_{2.5} 감소에 복합적으로 영향을 미쳤을 수 있으므로, 황산염 감소만을 단일 원인으로 해석하는 데에는 한계가 있다.

반면 질산염은 황산염과 다른 장기 변화를 보였다. 전체 유효일에서는 질산염 비율의 장기 변화가 크지

않거나 완만하게 감소한 반면, 고농도 사례일에서는 모든 연도에서 높은 비율을 유지하였다. 고농도 사례일의 질산염 비율은 2015년 17.2%로 가장 낮았고 2021년 31.9%로 가장 높았다. 또한 고농도 사례일에서 질산염 비율은 연구 기간 동안 유의하게 증가했으며($\text{slope} = 0.90\%/yr$, $p = 0.0087$), 이는 질산염이 최근 고농도 PM_{2.5} 구성에서 상대적으로 더 중요한 성분으로 작용하고 있음을 보여준다.

암모늄은 대체로 10~15% 범위 내에 존재하며 연간 변화가 크지 않았다. 따라서 2차 무기이온 성분의 장기 변화는 암모늄보다는 황산염 감소와 질산염의 상대적 중요성 변화에 의해 주로 설명된다.

한편, 고농도 사례일을 일정 농도 기준으로 정의함에 따라, 장기적인 PM_{2.5} 농도 감소에 의해 고농도 사례일의 구성도 변화했을 가능성이 있다. 즉, 최근으로 올수록 고농도 사례일은 과거보다 더 강한 기상 및 화학적 조건을 가진 날로 구성될 수 있으며, 이에 따라 질산염 비율 증가의 일부는 이러한 선택 효과(selection effect)를 반영할 가능성이 있다. 그럼에도 전체 결과를 종합하면, PM_{2.5} 농도 감소와 고농도 사례 감소

의 배경에는 2차 무기이온 성분, 특히 황산염 감소가 뚜렷하게 나타났으며, 고농도 사례일에서는 질산염의 상대적 중요성이 유지되거나 증가하는 특징이 함께 나타났다. 따라서 두 무기성분의 장기 변동 특성을 별도로 검토하였다.

3.3 황산염과 질산염의 변동 특성

전체 유효일과 고농도 사례일의 조성 분석에서 가장 두드러진 변화를 보인 성분은 황산염과 질산염이었다. 두 성분은 모두 2차 생성물이지만, PM_{2.5} 감소 과정에서 서로 다른 장기 변화를 보였다(그림 4).

연도별 분포를 보면, 황산염 농도는 전체 유효일과 고농도 사례일 모두에서 전반적으로 낮아지는 방향으로 이동하였다. 전체 유효일에서는 분포의 중심이 2015년 이후 뚜렷하게 낮아졌고, 고농도 사례일에서는 높은 황산염 농도가 나타나는 빈도 자체가 감소하였다. 이는 서울 PM_{2.5} 장기 감소 과정에서 황산염의 기여가 지속적으로 축소되었음을 보여준다.

반면 질산염은 다른 양상을 보였다. 전체 유효일에서는 질산염 농도가 점진적으로 낮아지는 것으로 보

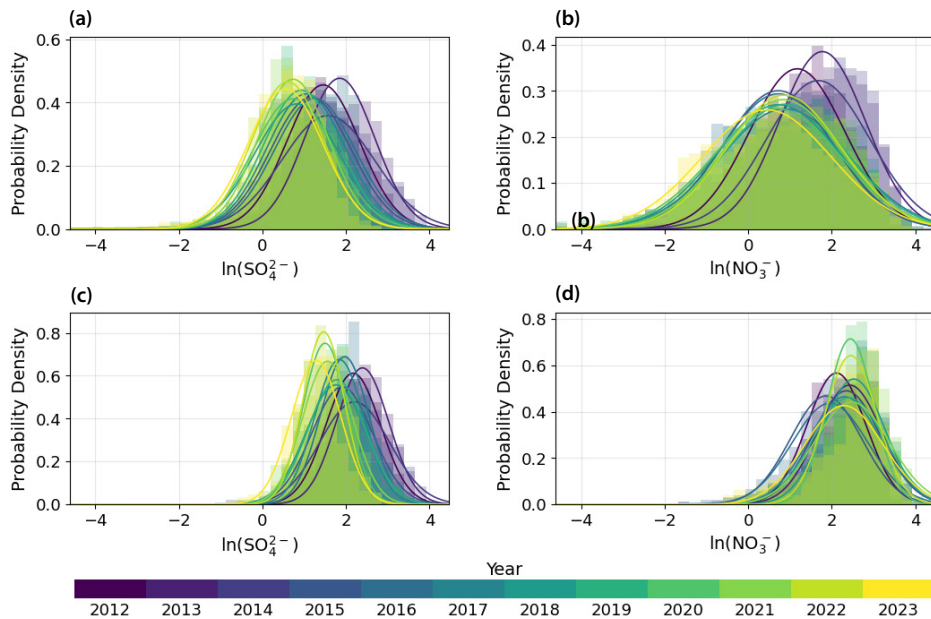


Fig. 4. Annual probability density distributions of the SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) during (a, b) all days and (c, d) high-pollution days from 2012 to 2023. Panels (a, c) and (b, d) represent SO_4^{2-} and NO_3^- , respectively.

였지만, 고농도 사례일에서는 분포가 넓게 유지되며 높은 질산염 농도가 지속적으로 관측되었다. 고농도 사례일의 질산염 농도 중앙값은 전체 유효일보다 뚜렷하게 높았고, 2021년까지 $PM_{2.5}$ 내 질산염의 비율도 증가하였다(그림 3(b)). 이는 질산염이 고농도 $PM_{2.5}$ 발생에서 상대적으로 더 중요한 역할을 하게 되었음을 시사한다.

따라서 $PM_{2.5}$ 농도와 고농도 사례 감소의 큰 흐름은 2차 무기이온 성분, 특히 황산염 감소와 연결되지만, 고농도 사례일의 질산염은 같은 방식으로 감소하지 않았다. 다음 절에서는 이러한 차이를 전구기체 농도와 산화 환경이라는 두 요인으로 나누어 해석하였다.

3.4 고농도 $PM_{2.5}$ 에서 질산염의 장기 변화와 관련 요인

3.4.1 전구기체 농도 변화

먼저 전구기체 농도 변화와 무기염 농도 변화의 관계를 살펴보았다(그림 5). 관측된 전구기체(SO_2 , NO_2)

농도를 이용하여 황산염과 질산염의 장기 변화와의 관계를 비교하였다. 그림 5는 비고농도일과 고농도 사례일로 구분하여 SO_2 - SO_4^{2-} 및 NO_2 - NO_3^- 관계의 연도별 중앙값과 변동 범위를 나타낸 것이다. 두 변수의 자료가 모두 존재하고 $PM_{2.5}$ 유효일인 경우에 한해 분석을 수행하였다. 비고농도일에서 황산염 농도는 2012년 $3.15 \mu g/m^3$ 에서 최근 $1.66 \mu g/m^3$ 로 감소하였으며, 이는 대기 중 SO_2 농도의 장기 감소와 대체로 일관된 변화를 보였다. 고농도 사례일에서도 황산염 농도는 전반적으로 감소하였다. 이러한 결과는 서울 $PM_{2.5}$ 감소 과정에서 황산염 감소가 중요한 요인 중 하나였을 가능성을 뒷받침한다.

반면 NO_2 와 질산염의 관계는 황산염의 경우보다 단순하지 않았다. 비고농도일에서는 NO_2 농도가 장기적으로 감소했고 질산염 농도도 함께 낮아졌으나, 고농도 사례일에서는 NO_2 농도가 감소했음에도 질산염 농도가 뚜렷하게 감소하지 않았다. 이는 고농도 사례일 질산염의 장기 변동이 NO_2 전구기체 농도 변화만

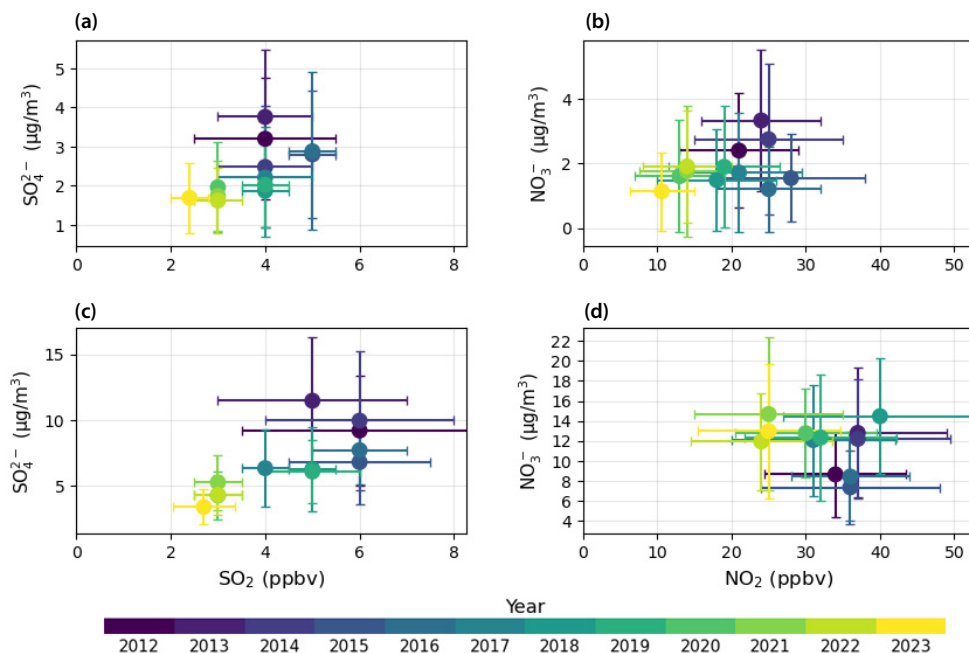


Fig. 5. Relationships between gaseous precursors and particulate inorganic species in Seoul from 2012 to 2023: SO_2 versus SO_4^{2-} during (a) non-high days and (c) high-pollution days, and NO_2 versus NO_3^- during (b) non-high days and (d) high-pollution days. Colored markers indicate annual medians, and error bars represent interquartile ranges (IQRs).

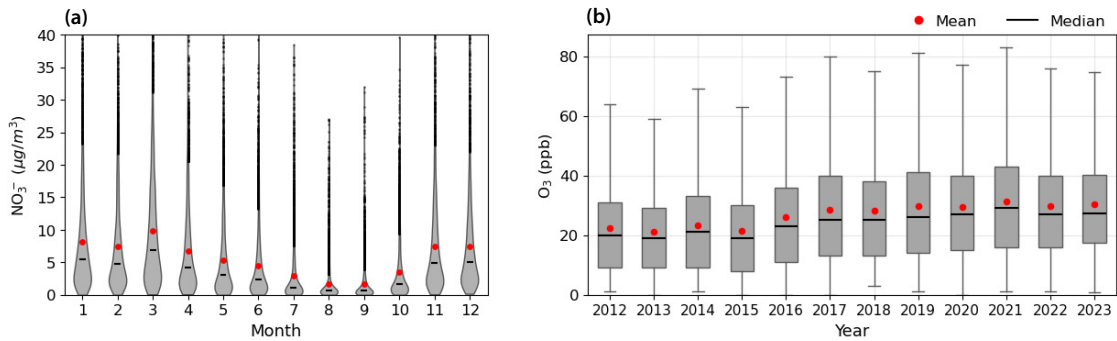


Fig. 6. Monthly distributions of NO_3^- concentrations (a) and annual distributions of O_3 concentrations (b) in Seoul from 2012 to 2023. Red dots and black lines represent the mean and median values, respectively.

으로는 충분히 설명되지 않음을 의미한다.

본 분석은 배출량이나 질산염 생성 과정을 직접 분석한 것이 아니라, 관측 자료의 장기 변화를 비교한 것이다. 따라서 전구기체 분석 결과는 고농도 사례일 질산염의 지속성이 전구기체 농도 외에도 산화 환경, 기상 조건, 기체-입자 분배 조건과 같은 추가 요인의 영향을 받을 수 있음을 시사하는 것으로 해석하는 것이 적절하다. 이에 다음 절에서는 산화 환경의 지표로서 O_3 의 장기 및 계절 변화를 함께 검토하였다.

3.4.2 산화 환경 변화

O_3 는 대기의 산화력을 나타내는 지표 중 하나이며, 질산염 생성 과정과 밀접하게 연결된다. 낮에는 O_3 와 관련된 광화학 반응을 통해 생성되는 OH 라디칼이 NO_2 를 HNO_3 (질산)로 산화하고, 밤에는 O_3 로부터 유도되는 NO_3 라디칼 및 N_2O_5 (오산화이질소) 가수분해 반응이 질산염 생성에 기여한다(Stone *et al.*, 2012). 따라서 봄철 O_3 증가는 NO_2 가 감소하는 상황에서도 질산염 생성에 우호적인 산화 환경을 제공할 수 있다.

O_3 의 장기 및 월별 변화를 분석한 결과, O_3 농도는 2012~2023년 동안 전반적으로 증가했다(그림 6). 월별 O_3 변화는 대부분의 월에서 통계적으로 유의했으며($p < 0.05$), 봄철에 해당하는 4월(1.86 ppbv/yr, $p < 0.001$)과 5월(1.51 ppbv/yr, $p < 0.001$)에서 가장 큰 증가가 나타났다(그림 7). 이러한 봄철 O_3 증가는 PM_{2.5} 고농도 사례가 겨울에서 봄으로 이어지는 시기에 집

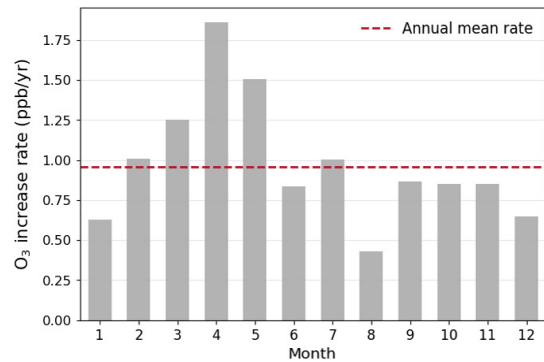


Fig. 7. Increase rate of monthly mean O_3 over the study period.

중된다는 점에서 질산염의 장기 변동을 해석하는 데 중요하다.

계절별 질산염 변화를 함께 보면, 질산염 농도의 장기 감소폭은 봄철에 상대적으로 작게 나타났다(그림 6). 이는 전구기체인 NO_2 가 장기적으로 감소했음에도, 3~5월에 강화된 산화 환경이 질산염 생성 또는 유지에 기여했을 가능성을 시사한다. 즉, PM_{2.5}와 고농도 사례가 전체적으로 감소하는 흐름 속에서도, 봄철에는 O_3 증가로 인해 산화 과정이 더 우호적으로 작용하여 질산염 감소가 제한될 수 있다.

월별로는 질산염 농도가 3월에 가장 높게 나타났는데, 이는 3월이 겨울에서 봄으로 전환되는 시기로서 고농도 PM_{2.5} 사례일이 가장 많이 발생한 본 연구 결과와 관련된다. 선행 연구에서도 한국의 PM_{2.5}는 10~3

월의 cold season에 높게 나타나며, 낮은 혼합고와 대기 정제, 중국으로부터의 장거리 수송이 중요한 요인으로 제시된 바 있다. 또한 질산염은 저온 조건에서 질산암모늄 형태로 입자상에 안정하게 존재하기 쉬우므로, 3월의 높은 질산염 농도는 고농도 사례 빈도, 기상 조건, 장거리 수송 및 기체-입자 분배 조건이 복합적으로 반영된 결과로 해석된다(Oak *et al.*, 2025; Lee *et al.*, 2023). 반면 4월의 O_3 증가율이 가장 크게 나타난 것은 질산염 농도의 월별 최대를 직접 설명하기보다는, 봄철 광화학 환경 변화가 장기적으로 뚜렷해지고 있음을 보여주는 결과로 해석된다.

본 연구에서는 산화력 자체나 주·야간 질산염 생성 경로를 직접 분석하지는 않았으므로 직접적인 인과관계를 단정할 수는 없다. 다만, 도시 대기에서 O_3 농도는 NO_x 배출 변화, NO 적정 효과 및 NO_x -VOC 화학레짐 변화의 영향을 함께 받기 때문에, O_3 단독 농도를 대기 산화능의 정량적 지표로 해석하는 데에는 한계가 있다. 본 연구 기간 동안 O_3 는 특히 봄철에 증가하였으나 NO_2 는 장기적으로 감소하였으며, 이에 따라 NO_2 와 O_3 의 합으로 정의되는 O_x 의 변화는 O_3 증가와 동일하게 해석되기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 O_3 증가를 질산염 증가의 직접적인 원인으로 단정하기보다는, NO_2 감소에도 고농도 사례일 질산염이 충분히 감소하지 않은 현상을 설명할 수 있는 봄철 산화 환경 변화의 가능성으로 제한하여 해석하였다.

4. 결 론

본 연구는 2012~2023년 수도권 대기환경연구소의 장기 관측 자료를 이용하여 서울 $PM_{2.5}$ 와 주요 구성성분의 변화를 분석하였다. 연구 기간 동안 $PM_{2.5}$ 농도는 전반적으로 감소하였고, 이에 따라 고농도 사례일의 발생 빈도도 함께 줄었다. 다만 고농도 사례는 여전히 겨울에서 초봄에 집중되는 계절적 특성을 보였다.

성분별 변화는 일률적이지 않았다. $PM_{2.5}$ 조성 변화에서는 2차 무기이온 성분의 감소가 나타났으며, 그중

황산염 감소가 가장 뚜렷했다. 황산염 농도와 비율은 전체 유효일과 고농도 사례일 모두에서 감소하여, 서울 $PM_{2.5}$ 장기 감소와 고농도 사례 감소 과정에서 황산염 감소가 중요한 조성 변화였음을 시사한다. 반면 질산염은 전체 유효일에서는 감소했지만, 고농도 사례일에서는 높은 수준을 유지하거나 상대적 중요성이 증가하였다.

전구기체 관측 자료와의 비교에서도 두 무기염은 상이한 거동을 보였다. SO_2 감소는 황산염 감소와 대체로 일관된 반면, NO_2 감소에도 불구하고 고농도 사례일 질산염 농도는 뚜렷하게 감소하지 않았다. 이는 고농도 사례일 질산염의 장기 변동이 전구기체 농도 변화만으로는 충분히 설명되지 않음을 의미한다.

O_3 는 같은 기간 전반적으로 증가하였으며, 특히 3~5월 봄철에 증가 폭이 컸다. 이러한 봄철 O_3 증가는 산화 과정에 우호적인 환경을 만들 수 있고, 실제로 봄철 질산염 농도는 다른 계절에 비해 감소폭이 상대적으로 작았다. 다만 본 연구는 기준대기오염물질 관측 자료의 장기 추세를 분석한 것으로, 질산염의 생성 경로, 산화과정, 기체-입자 분배를 직접 정량화 한 연구는 아니다. 따라서 질산염의 지속성에 대한 본 연구의 해석은 직접적인 메커니즘 규명보다 관측 자료에 근거한 해석으로 보는 것이 타당하다. 그럼에도 본 연구의 결과는 향후 서울의 $PM_{2.5}$ 저감 전략에서 전구물질 저감뿐 아니라 질산염 형성과 관련된 봄철 산화 환경과 기상 조건을 함께 고려할 필요가 있음을 보여준다.

감사의 글

이 연구는 국립환경과학원에서 주최한 제4회 대학(원)생 미세먼지연구아이디어공모전으로 수행되었습니다(NIER-2025-04-02-007). 신지원은 기후에너지환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 미세먼지관리 특성화대학원의 지원을 받아 이에 큰 감사를 드립니다.

References

- Chan, T.W., Huang, L., Leaitch, W.R., Sharma, S., Brook, J.R., Slowik, J.G., Abbatt, J.P.D., Brickell, P.C., Liggio, J., Li, S.M., Moosmüller, H. (2010) Observations of OM/OC and Specific Attenuation Coefficients (SAC) in Ambient Fine PM at a Rural Site in Central Ontario, Canada, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(5), 2393-2411. <https://doi.org/10.5194/acp-10-2393-2010>
- Chen, Q., Miao, R., Geng, G., Shrivastava, M., Dao, X., Xu, B., Sun, J., Zhang, X., Liu, M., Tang, G., Tang, Q., Hu, H., Huang, R.-J., Wang, H., Zheng, Y., Qin, Y., Guo, S., Hu, M., Zhu, T. (2024) Widespread 2013-2020 Decreases and Reduction Challenges of Organic Aerosol in China, *Nature Communications*, 15, 4465. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-48902-0>
- Dao, X., Di, S., Zhang, X., Gao, P., Wang, L., Yan, L., Tang, G., He, L., Krafft, T., Zhang, F. (2022) Composition and Sources of Particulate Matter in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and Its Surrounding Areas During the Heating Season, *Chemosphere*, 291(1), 132779. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132779>
- Fan, M.-Y., Zhang, W., Zhang, Y.-L., Li, J., Fang, H., Cao, F., Yan, M., Hong, Y., Guo, H., Michalski, G. (2023) Formation Mechanisms and Source Apportionments of Nitrate Aerosols in a Megacity of Eastern China Based on Multiple Isotope Observations, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 128(6), e2022JD038129. <https://doi.org/10.1029/2022JD038129>
- Han, S.H., Kim, Y.P. (2015) Long-term Trends of the Concentrations of Mass and Chemical Composition in PM_{2.5} Over Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(2), 143-156, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2015.31.2.143>
- Heo, J.B., Hopke, P.K., Yi, S.M. (2009) Source Apportionment of PM_{2.5} in Seoul, Korea, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14), 4957-4971. <https://doi.org/10.5194/acp-9-4957-2009>
- International Agency for Research on Cancer (IARC) (2015) Outdoor Air Pollution, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 109. <https://publications.iarc.who.int/Book-And-Report-Series/IARC-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Outdoor-Air-Pollution-2015>
- Jeon, H., Park, J., Kim, H., Sung, M., Choi, J., Hong, Y., Hong, J. (2015) The Characteristics of PM_{2.5} Concentration and Chemical Composition of Seoul Metropolitan and Inflow Background Area in Korea Peninsula, *Journal of the Korean Society of Urban Environment*, 15(3), 261-271, (in Korean with English abstract). <https://www.kci.go.kr/kciportal/ci/sereArticleSearch/ciSereArtView.kci?sereArticleSearchBean.artid=ART002060112>
- Ji, D., Gao, W., Maenhaut, W., He, J., Wang, Z., Li, J., Du, W., Wang, L., Sun, Y., Xin, J., Hu, B., Wang, Y. (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>
- Kim, Y.P. (2006) Air Pollution in Seoul Caused by Aerosols, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 22(5), 535-553, (in Korean with English abstract). <http://koreascience.kr/article/JAKO200604623601592.page>
- Lee, H., Gil, J., Lee, M. (2023) Characteristics of PM_{2.5} Composition and Precursor Gases in Urban Seoul During 2021-2022, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 39(4), 525-534, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2023.39.4.525>
- Lin, C., Hu, R., Xie, P., Lou, S., Zhang, G., Tong, J., Liu, J., Liu, W. (2022) Nocturnal Atmospheric Chemistry of NO₃ and N₂O₅ Over Changzhou in the Yangtze River Delta in China, *Journal of Environmental Sciences*, 114, 376-390. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.09.016>
- Liu, M., Huang, X., Song, Y., Tang, J., Cao, J., Zhang, X., Zhang, Q., Wang, S., Xu, T., Kang, L., Cai, X., Zhang, H., Yang, F., Wang, H., Yu, J.Z., Lau, A.K.H., He, L., Huang, X., Duan, L., Ding, A., Xue, L., Gao, J., Liu, B., Zhu, T. (2019) Ammonia Emission Control in China Would Mitigate Haze Pollution and Nitrogen Deposition, but Worsen Acid Rain, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 116(16), 7760-7765. <https://doi.org/10.1073/pnas.1814880116>
- Ministry of Climate, Energy, and Environment (MCEE) (1998) White Paper, Ministry of Environment, Republic of Korea. <https://library.mcee.go.kr/#/search/detail/31003?offset=8>
- Ministry of Climate, Energy, and Environment (MCEE) (2025) Enforcement Decree of the Framework Act on Environmental Policy (Attached) Table [1].
- National Aeronautics and Space Administration (NASA) (2017) Introduction to the KORUS-AQ Rapid Science Synthesis Report. <https://espo.nasa.gov/sites/default/files/documents/KORUS-AQ-ENG.pdf> (accessed on May 11, 2026).
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2013) A

- Study on Concentration Characteristics and Secondary Production of Fine Particulate Matters (PM_{2.5}) by Region. <https://library.mce.go.kr/#/search/detail/5567975>
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2023) A Study on Comprehensive Analysis of Air Pollution Trends in Region Based on Monitoring Data from Air Quality Research Center (I). <https://ecolibrary.mce.go.kr/nier/#/search/detail/5925293>
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2024) A Study on Comprehensive Analysis of Air Pollution Trends in Region Based on Monitoring Data from Air Quality Research Center (II). <https://ecolibrary.mce.go.kr/nier/#/search/detail/5916566>
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2025a) A Study on Comprehensive Analysis of Air Pollution Trends in Region Based on Monitoring Data from Air Quality Research Center (III). <https://ecolibrary.mce.go.kr/nier/#/search/detail/5925155>
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2025b) Annual Report of Air Quality in Korea 2024, Incheon, South Korea. <https://library.me.go.kr/#/search/detail/5928716>
- Nirmalkar, J., Jung, J., Han, S., Dong, Z., Xu, Z., Fu, P., Pavulari, C.M. (2023) Chemistry of PM_{2.5} 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>
- Oak, Y.J., Jacob, D.J., Pendergrass, D.C., Dang, R., Colombi, N.K., Chong, H., Lee, S., Kuk, S.K., Kim, J. (2025) Air Quality Trends and Regimes in South Korea Inferred from 2015-2023 Surface and Satellite Observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 25(5), 3233-3252. <https://doi.org/10.5194/acp-25-3233-2025>
- Pendergrass, D.C., Jacob, D.J., Oak, Y.J., Dang, R., Yang, L.H., Beaudry, E. (2025a) Wintertime Trends of Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) in South Korea, 2012-2022: Response of Nitrate and Organic Components to Decreasing NO_x Emissions, *Geophysical Research Letters*, 52(19), e2025GL116091. <https://doi.org/10.1029/2025GL116091>
- Pendergrass, D.C., Jacob, D.J., Oak, Y.J., Lee, J., Kim, M., Kim, J., Lee, S., Zhai, S., Irie, H., Liao, H. (2025b) A Continuous 2011-2022 Record of Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) in East Asia at Daily 2-km Resolution from Geostationary Satellite Observations: Population Exposure and Long-term Trends, *Atmospheric Environment*, 346, 121068. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2025.121068>
- Qiu, Y., Wu, Z., Man, R., Zong, T., Liu, Y., Meng, X., Chen, J., Chen, S., Yang, S., Yuan, B., Song, M., Kim, C., Ahn, J., Zeng, L., Lee, J., Hu, M. (2023) Secondary Aerosol Formation Drives Atmospheric Particulate Matter Pollution over Megacities (Beijing and Seoul) in East Asia, *Atmospheric Environment*, 301, 119702. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119702>
- Russell, L.M. (2003) Aerosol Organic-Mass-to-Organic-Carbon Ratio Measurements, *Environmental Science & Technology*, 37(13), 2982-2987. <https://doi.org/10.1021/es026123w>
- Stone, D., Whalley, L.K., Heard, D.E. (2012) Tropospheric OH and HO₂ Radicals: Field Measurements and Model Comparisons, *Chemical Society Reviews*, 41(19), 6348-6404. <https://doi.org/10.1039/C2CS35140D>
- Thangavel, P., Park, D., Lee, Y.C. (2022) Recent Insights into Particulate Matter (PM_{2.5})-mediated Toxicity in Humans: An Overview, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(12), 7511. <https://doi.org/10.3390/ijerph19127511>
- Turpin, B.J., Lim, H.-J. (2001) Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass, *Aerosol Science and Technology*, 35(1), 602-610. <https://doi.org/10.1080/02786820119445>
- Wang, J., Du, X., Wen, L., Che, F., Zhang, Y., Gao, J. (2026) Particulate Nitrate Pollution Control in North China Plain and Northeastern United States: A Comparison of Formation Mechanism and Its Response to Gaseous Pollutants, *Environmental Pollution*, 397, 127939. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2026.127939>
- Wang, R., Ye, X., Huang, W., Lv, Z., Yao, Y., Yang, F., Liu, Y., Huo, J., Duan, Y. (2024a) Long-term Trends of PM_{2.5} Composition During Cold Seasons in Shanghai after Releasing Clean Air Action Plan, *Aerosol and Air Quality Research*, 24(11), 240085. <https://doi.org/10.4209/aaqr.240085>
- Wang, W., Li, X., Cheng, Y., Parrish, D.D., Ni, R., Tan, Z., Liu, Y., Lu, S., Wu, Y., Chen, S., Lu, K., Hu, M., Zeng, L., Shao, M., Huang, C., Tian, X., Leung, K.M., Chen, L., Fan, M., Zhang, Q., Rohrer, F., Wahner, A., Pöschl, U., Su, H., Zhang, Y. (2024b) Ozone Pollution Mitigation Strategy Informed by Long-term Trends of Atmospheric Oxidation Capacity, *Nature Geoscience*, 17(1), 20-25. <https://doi.org/10.1038/s41561-023-01334-9>
- Wen, L., Xue, L., Dong, C., Wang, X., Chen, T., Jiang, Y., Gu, R., Zheng, P., Li, H., Shan, Y., Zhu, Y., Zhao, Y., Yin, X., Liu, H., Gao, J., Wu, Z., Wang, T., Herrmann, H., Wang, W. (2023) Reduced Atmospheric Sulfate Enhances Fine Particulate Nitrate Formation in Eastern China, *Science of*

- The Total Environment, 898, 165303. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165303>
- 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>
- Yang, S., Yuan, B., Peng, Y., Huang, S., Chen, W., Hu, W., Pei, C., Zhou, J., Parrish, D., Wang, W., He, X., Cheng, C., Li, X.-B., Yang, X., Song, Y., Wang, H., Qi, J., Wang, B., Wang, C., Wang, C., Wang, Z., Li, T., Zheng, E., Wang, S., Wu, C., Cai, M., Ye, C., Song, W., Cheng, P., Chen, D., Wang, X., Zhang, Z., Wang, X., Zheng, J., Shao, M. (2022) The Formation and Mitigation of Nitrate Pollution: Comparison between Urban and Suburban Environments, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22, 4539-4556. <https://doi.org/10.5194/acp-2021-730>
- Yeo, M.-J., Jung, C.-H., Kim, Y.-P. (2025) Ambient Fine Particles in Korea: Past, Present, and Future, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 41(2), 219-253, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2025.41.2.219>

Authors Information & Contributions

- 신지원 (고려대학교 지구환경과학과 석사과정 학생, mgs07088@korea.ac.kr) Formal analysis, Investigation, Visualization, Writing - original draft
- 권혁규 (고려대학교 지구환경과학과 석사과정 학생, ijjang123@naver.com) Data curation, Investigation, Visualization
- 이현민 (고려대학교 지구환경과학과 석박사통합과정 학생, hmleephy@korea.ac.kr) Conceptualization, Supervision, Validation, Writing - review & editing
- 박종성 (국립환경과학원 대기환경연구과 환경연구사, psofc@korea.kr) Investigation, Data curation, Resources
- 박승명 (국립환경과학원 대기환경연구과 전문위원, psm5555@korea.kr) Investigation, Data curation, Resources
- 김수민 (국립환경과학원 대기환경연구과 전문위원, sumin672@korea.kr) Investigation, Data curation, Resources