



Evaluation of accumulated particulate matter on roadside tree leaves and its metal content

Seon-Ju Kwon¹ · Seung-Ju Cha¹ · Joo-Kyung Lee¹ · Jin Hee Park¹

가로수 수종별 잎의 미세먼지 축적량 및 금속 원소 함량 평가

권선주¹ · 차승주¹ · 이주경¹ · 박진희¹

Received: 4 June 2020 / Accepted: 15 June 2020 / Published Online: 30 June 2020
© The Korean Society for Applied Biological Chemistry 2020

Abstract It is known that different plant species have ability to deposit different amounts of particulate matter (PM) on their leaves and plants can absorb heavy metals in PM through their leaves. Heavy metals in PM can have toxic effect on human body and plants. Therefore, PM on different roadside trees at Chungbuk national University including box tree (*Buxus koreana*), yew (*Taxus cuspidate*), royal azalea (*Rhododendron yedoense*), and retusa fringetree (*Chionanthus retusa*) was quantified based on particle size (PM_{>10} and PM_{2.5-10}). The metal concentration in PM accumulated on leaves was analyzed using inductively coupled plasma-mass spectroscopy. In this study, the mass of PM_{>10} deposited on the surface of the tree leaves ranged from 6.11 to 32.7 µg/cm², while the mass of PM_{2.5-10} ranged from 0 to 14.8 µg/cm². The royal azaleas with grooves and hair on the leaf surface retained PM particles for longer time, while the yews and box trees with wax on leaf surfaces accumulated more PM. The PM contained elements in crustal material such as Al, Ca, Mg, and Fe and heavy metals including Cu, Pb and Zn. The concentration of elements in crustal material was higher in the coarser size, while heavy metal concentration was relatively higher in the finer size fraction. The Mn, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn concentrations of leaves

and PM_{2.5-10} were significantly correlated indicating that PM was taken up through tree leaves.

Keywords Leaves · Metal · Particle size · Particulate matter · Tree

서론

미세먼지(PM)는 대기에 존재하는 오염물질로 산, 유기 화학 물질, 금속, 토양 또는 먼지 입자로 구성된 작은 입자이다[1]. PM은 기계 및 산업 공정의 연소, 차량의 배기가스 배출 및 담배 연기를 통해 인위적으로 배출된다. 그러나 화산, 화재, 모래 폭풍 및 토양 그리고 암석 침식과 같이 자연적으로 공급되기도 한다. 또한 PM은 대기중에 기체 오염 물질로 존재하는 질소 산화물, 이산화황, 암모니아 및 휘발성 유기 화합물의 핵 형성, 응축 또는 응고로 발생할 수 있다[2]. PM은 입자의 크기에 따라 PM₁₀, PM_{2.5} 그리고 PM_{0.1}로 세분할 수 있다. PM 분류에서 직경이 2.5에서 10 µm (PM₁₀)인 입자를 coarse 입자로 2.5 µm 이하(PM_{2.5})를 fine 그리고 0.1 µm 이하(PM_{0.1})를 ultrafine 입자로 정의한다[3].

PM은 사람의 호흡을 통해 체내에 들어갈 경우 인체에 악영향을 줄 수 있다. PM이 건강에 미치는 영향은 흡입한 입자의 크기에 따라 달라진다[4]. 일반적으로 입자가 작을수록 호흡기에 더 깊게 침투하여 침전되므로 직경이 10 µm 미만인 입자는 인간의 건강에 가장 큰 영향을 미치는 입자이다. PM을 흡입할 경우 호흡기 질환 및 심혈관 질환의 악화, 폐 기능 저하, 조기 사망 등을 일으킬 수 있다. 특히, PM_{2.5}는 독성이 강한 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)와 중금속을 함유하여 발암성이 높다[5]. 독일 제련소 지역인 Hettstedt에서는 PM_{2.5}가 아동의 알

Jin Hee Park (✉)
E-mail: pjinh@chungbuk.ac.kr

¹Department of Agricultural Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 28644, Republic of Korea

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

레르기성 천식을 유발하며 염증 증가의 원인이 될 수 있다고 하였다[6].

PM은 일반적으로 무기 이온(예: 황산염, 질산염, 암모늄, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘 및 염화물)을 포함하며 유기 및 무기 탄소, 지각 구성 물질, 입자 결합수, 금속(카드뮴, 구리, 니켈, 바나듐, 아연 등) 및 PAH와 같은 성분을 포함한다[7]. 또한 PM에 포함된 알레르겐 및 미생물 화합물과 같은 생물학적 성분도 잠재적인 건강 위험성 때문에 중요하다. 보통 도로의 PM은 포장도로와 제동장치 및 타이어와 같은 차량 구성요소의 마모에 의해 발생한다. 포장도로의 마모에 의한 지각 구성 무기 입자에는 실리콘, 알루미늄, 칼륨, 나트륨, 칼슘이 함유되어 있으며[8], 제동장치 및 타이어에서 발생한 무기입자는 구리, 안티몬, 납, 카드뮴, 아연 등의 금속을 함유할 수 있다[9].

나뭇잎은 수종마다 특이한 형태를 갖고 있으며 이러한 잎의 특징에 따라서 미세먼지를 축적하는 정도가 다르다. 잎의 면적이 넓을수록 더 많은 PM을 축적하며, 털을 갖고 있거나 거친 표면을 가진 잎이 있는 종은 잎 표면이 매끄러운 종들보다 더 효과적으로 PM을 축적한다고 알려져 있다[10]. 털은 잎의 표면이 극성을 띄게 하여 전하를 띄는 PM입자를 끌어당긴다[11]. 또한 나무 수관의 크기와 구조에 따라 난기류를 유발하여 잎의 PM 축적을 증가시킬 수 있다[12]. Beckett 등[13]의 연구에서는

침엽수가 활엽수보다 PM 축적량이 더 높은 것으로 나타났다. 식물은 잎 표면의 기공, 표피 균열, 피목(lenticel), 수성 기공(aqueous pore) 그리고 잎의 표피세포에 존재하는 미세통로(ectodesmata)를 통해 중금속을 흡수한다. Ectodesmata는 부세포와 공변세포 사이를 연결해주는 통로로 기공이 없는 잎의 큐티클층에서 중금속의 흡수가 가능하도록 한다[14]. Kozlov 등[15]은 자작 나무 잎에서 Cu와 Ni 함량이 높은 미세입자의 이동을 연구했으며 입자가 기공을 통해 잎 내부로 들어갈 수 있다고 제안했다. 금속 원소를 함유한 입자는 일반적으로 큐티클 왁스에 포획된 후 잎 내부로 확산되는데 친유성 화합물의 큐티클을 통한 확산 및 친수성 화합물의 기공의 수성 공극을 통한 확산 두 가지가 있다. 잎 표면의 극성 및 소수성의 정도는 식물 종에 따라 다르므로 종에 따라 입자를 축적하고 내부로 이동하는 정도가 다를 수 있다. Co, Cu 또는 Mn과 같은 몇몇 금속은 기공을 통해 식물 표피를 통과할 수 있지만, 큐티클을 통한 침투는 PM의 크기에 의존한다[14]. 0.1 μm 보다 크기가 작은 ultrafine PM이 기공을 통해 내부로 들어갈 수 있으며 Song 등[16]은 그보다 큰 fine PM (지름이 2.5 μm 보다 작은 입자)도 기공을 통해 들어갈 수 있다고 제안했다.

따라서 본 연구에서는 다양한 잎 형태를 갖는 가로수를 선택해 PM 크기별 PM이 잎에 축적되는 양을 비교하였으며 축적된 PM 크기별로 금속 원소 함량을 분석하였다. 또한 미세먼지 세척 후 잎의 원소 분석으로 잎 표면을 통한 PM 흡수 가능성을 평가하였다.

재료 및 방법

시료채취

연구 지역은 청주시 충북대학교 내 도로변이며 대상 가로수로 공원 및 도로변에서 흔히 볼 수 있는 회양목(*Buxus koreana*),

주목나무(*Taxus cuspidata*), 철쭉(*Rhododendron yedoense*)을 택하여 2019년 5월에 시료를 채취하였고 6월에 이팝나무(*Chionanthus retusa*)를 추가하여 2회에 걸쳐 각각 3종, 4종 가로수의 잎을 채취하였다. 지면으로부터 높이 0.6-1 m 위치에서 잎의 크기에 따라 나무 당 약 50에서 100개의 잎(약 50개의 철쭉, 이팝나무 잎과 약 100개의 주목, 회양목 잎)을 채취하였다. 5월에 채취한 시료는 예비실험으로 채취한 잎을 하나의 시료로 하여 분석하였으며 6월에 채취한 시료는 수종별로 3그룹의 나무에서 3반복으로 채취하여 평균과 표준편차를 표시하였다. 시료를 채취한 나무들은 서로 10 m 이내에 위치하고 있어 공간에 따른 변이를 최소화하였다. 채취한 나무는 모두 도로변에서 약 3-10 m 떨어진 지점에 위치하였다. 충북대학교 내 도로(일평균 교통량 5000대)는 교통량이 청주시에서 비교적 적은 지역으로 이에 대한 대조구로 교통량이 많은 청주시 가로수로(일평균 교통량 10000대)의 도로에서 3 m 떨어진 지점의 이팝나무 잎을 채취하였다. 수종별 잎 채취량은 생체중으로 회양목은 3.2-3.6 g, 주목은 2.1-2.6 g, 철쭉은 5.7-7.1 g, 이팝나무는 17.8 g이었다. 채취한 시료는 비닐봉투에 담아 실험실로 가져온 후 분석 전까지 냉장보관 하였다.

PM 정량분석

잎의 표면에서의 PM 추출은 Dzierzanowski 등[2]의 연구 논문에서 명시되어 있는 방법에 따라 진행하였다. 잎 표면에 축적된 입자를 추출하기 전, 종이 필터를 30분 동안 60 °C 오븐(Lab companion ON-11E, Jeio Tech, Daejeon, Korea)에서 건조하고 종이 필터의 무게를 측정하였다. 잎 표면에 축적된 입자를 씻어내기 위해 각각의 나무에서 채취한 모든 잎을 150-250 mL의 증류수에 넣고 60초간 교반한 후 크기가 큰 불순물을 제거하기 위해 메쉬 직경 100 μm 의 금속 체(Chung Gye, Gunpo, Korea)를 사용하여 PM 추출액을 여과하였다. 여과된 추출액은 직경이 47 mm인 No. 1 (Whatman, Maidstone, UK) 필터로 다시 여과하여 11-100 μm 까지의 입자(PM_{>10})를 분리하였다. 추출액의 여과에는 진공 펌프(GAST, Benton Harbor, USA)와 연결된 Buchner funnel을 이용하였다. 여과된 물은 다시 No. 42 (Whatman) 필터를 통과시켜 2.5-10 μm 까지의 입자(PM_{2.5-10})를 분리하였다. 필터에 큰 입자의 영향으로 작은 입자가 남지 않도록 하기 위해 필터를 증류수로 여러 번 흘려 보내면서 필터 크기보다 작은 입자들이 최대한 걸러지도록 하였다. 필터는 60 °C 오븐에서 건조한 후 무게를 측정하여 각 입자 크기 별 PM의 함량을 계산하고 잎의 면적당 질량으로 표시하였다. 잎의 면적은 대표적인 잎 10개를 취하여 Image J (U. S. National Institutes of Health, Bethesda, MA, USA) 소프트웨어로 분석하고 잎 면적의 평균값을 계산하였다.

PM 크기별 금속 원소 분석

PM의 크기에 따라 존재하는 금속 원소를 분석하기 위해, 크기가 다른 PM을 포함한 건조된 필터를 테프론 분해용기에 넣고 진한 질산과 진한 염산을 1대 3의 비율로 혼합한 왕수로 분해하였다. PM을 포함하고 있는 필터를 분해용기에 넣고 왕수 8 mL를 처리하였으며 포집관에는 0.5 M 질산 5 mL를 넣고 heating block (OD lab, Gwangmyeong, Korea)에서 130 °C로 2시간 가열한 후 분해한 용액은 초순수로 30 mL로 희석하였다.

PM을 포함하지 않은 필터를 왕수로 시료와 같은 방법으로 분해하여 공시료로 사용하였다. 분해한 용액은 0.45 µm 주사기 필터를 이용하여 여과한 후 United States Environmental Protection Agency 200.8 방법에 따라 inductively coupled plasma-mass spectroscopy (7800 ICP-MS, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)을 사용하여 금속 원소 함량을 분석하였다[17].

나뭇잎의 원소 함량 분석

잎에 축적된 PM이 기공을 통해 잎 내부에 흡수될 가능성을 평가하기 위해 PM 세척 후 잎의 금속 원소 함량을 분석하였다. PM 추출 후 남은 잎을 60 °C 오븐에서 건조하고 작은 크기로 분쇄하였다. 분쇄한 나뭇잎 0.5 g을 100 mL 삼각플라스크에 넣고 5 mL의 진한 질산을 넣어 24시간 반응시킨 후 140 °C의 heating block에서 분해액이 약 1 mL 남을 때까지 가열하여 분해하였다. 분해한 용액은 시료내 금속 함량이 낮으므로 희석을 최소화하기 위해 초순수로 conical tube에 14 mL로 희석하였다. 분해액을 0.45 µm 주사기 필터를 이용하여 여과한 후 ICP-MS로 분해액의 금속원소 함량을 분석하였다.

통계처리

시료의 정확도는 5-10개의 분석 시료 당 1개의 표준액을 삽입하여 분석함으로써 평가하였고 90% 이상 되지 않을 경우 재분석하였다. 정밀도는 3개의 반복 시료를 측정된 값으로 평가하였으며 표준편차로 표시하였다. 검출한계는 공시료를 반복 측정하여 표준편차의 3배로 계산하였다. 본 연구의 통계처리는 SPSS Statistics software 25 (International Business Machines Co., USA)를 사용하였다. Pearson 상관분석으로 PM의 원소 간 상관관계 및 잎과 PM의 상관관계를 분석하였다. 유의 수준은 99%와 95% (***p* < 0.01, **p* < 0.05)에서 유의성이 있음을 나타내었다. 시료에 따른 분석 결과의 차이는 일원배치 분산분석(one-way ANOVA)을 이용하여 평가하였고 사후분석으로 Duncan의 다중 비교법을 실시하였다.

결과 및 고찰

가로수 중별 잎의 PM 축적량

5월에 채취한 가로수 중에 따른 PM 축적량을 분석한 결과, 주목나무가 가장 많은 양의 PM을 축적하였고 회양목이 가장 적은 양의 PM을 축적하였다(Fig. 1A). 또한 PM 크기별 축적량을 비교해 보았을 때, PM_{>10}은 주목나무 잎이 32.7 µg/cm²로 가장 많은 양을 축적하였으며 회양목은 17.8 µg/cm²로 가장 적은 양의 PM_{>10}을 축적하였다. 따라서 잎에 축적된 전체 PM의 양을 결정하는 입자는 일반적으로 입자 크기가 가장 큰 PM_{>10}인 것으로 판단된다. PM_{2.5-10}은 회양목이 14.8 µg/cm²로 가장 많은 양을 축적하였으며 철쭉이 3.06 µg/cm²로 가장 적은 양을 축적하였다(Fig. 1A).

6월의 PM 축적량을 5월의 축적량과 비교한 결과, 6월에 축적된 PM의 양이 모든 가로수 중에서 5월보다 적었음을 확인하였다. 시료 채취 10일 전부터 채취일까지 측정된 시료 채취 지역의 미세먼지 평균 농도는 5월에 PM₁₀이 56.9 µg/m³, PM_{2.5}가 30.6 µg/m³이었으며 6월에는 PM₁₀이 43.1 µg/m³, PM_{2.5}가 29.9

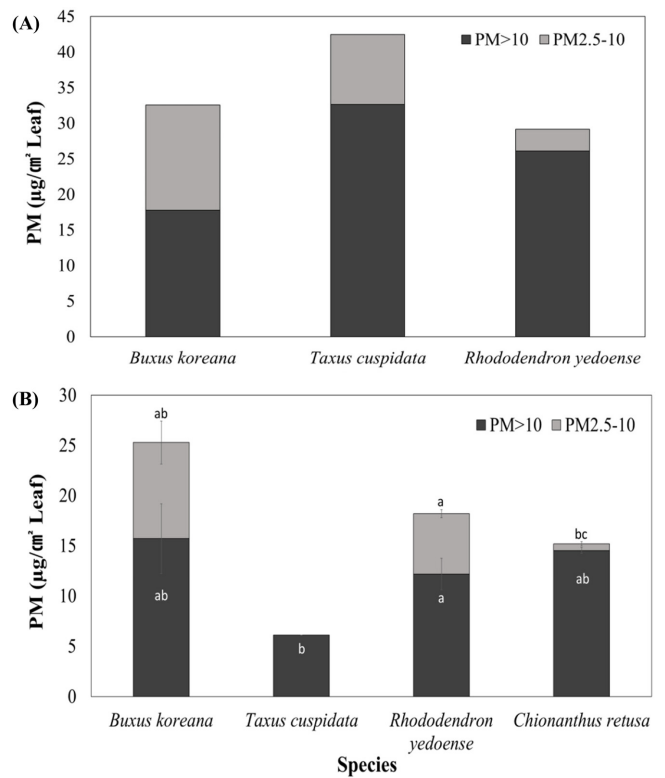


Fig. 1 Accumulated PM amount on roadside tree leaves in May (A) and June (B). Data are presented as mean ± standard deviation (B) and bars with different letters indicate significant differences among species by one-way ANOVA followed by Duncan’s multiple range test (*p* < 0.05)

µg/m³이었다(Fig. 2)[18]. 5월과 6월의 대기 중 미세먼지 측정량을 비교해 보았을 때, 시료 채취일 전 4일간 강수량이 있었던 6월이 5월에 비해 대기 중 PM₁₀과 PM_{2.5} 모두 낮았다. 이는 나뭇잎에 축적된 PM양과 같은 경향을 보여 나뭇잎에 축적된 PM 양은 대기의 PM 상태를 잘 반영하는 것으로 판단된다. 6월에 있었던 4일의 강수가 축적된 입자를 씻어내 잎 표면에 축적된 PM양이 감소한 것으로 판단할 수 있다[19,20].

충북대학교 내 도로는 교통량이 청주시에서 비교적 적은 지역이므로 대조구로 가로수로에서 이팝나무의 잎을 채취하여 분석한 결과 가로수로에서 채취한 이팝나무 잎의 PM_{>10} 축적량은 27.7 µg/cm², PM_{2.5-10}은 0.87 µg/cm²로 충북대에서 채취한 이팝나무 잎의 축적량(PM_{>10}=14.5 µg/cm², PM_{2.5-10}=0.65 µg/cm²)에 비해 많았다. 두 지역의 하루 평균 교통량을 비교해봤을 때 가로수로의 교통량(10000대/일)이 충북대학교 내 도로 교통량(5000대/일)의 2배로 나뭇잎에 축적된 PM의 양은 교통량의 영향을 받은 것으로 판단된다.

6월 채취 시료에서 PM_{>10}은 회양목 잎에 15.7 µg/cm²로 가장 많은 양이 축적되었으며 주목나무는 6.17 µg/cm²로 가장 적은 양의 PM을 축적하였다. PM_{2.5-10} 또한 회양목이 9.59 µg/cm²로 가장 많은 양을 축적하였으며 주목나무는 거의 PM을 축적하지 않았다(Fig. 1B). 주목나무는 매끈한 잎 표면을 갖고 있기 때문에 표면에 털을 갖고 있는 철쭉보다 미세입자를 보유할 수 있는 능력이 떨어져 PM이 비에 의해 씻겨졌을 것이라 예측할 수

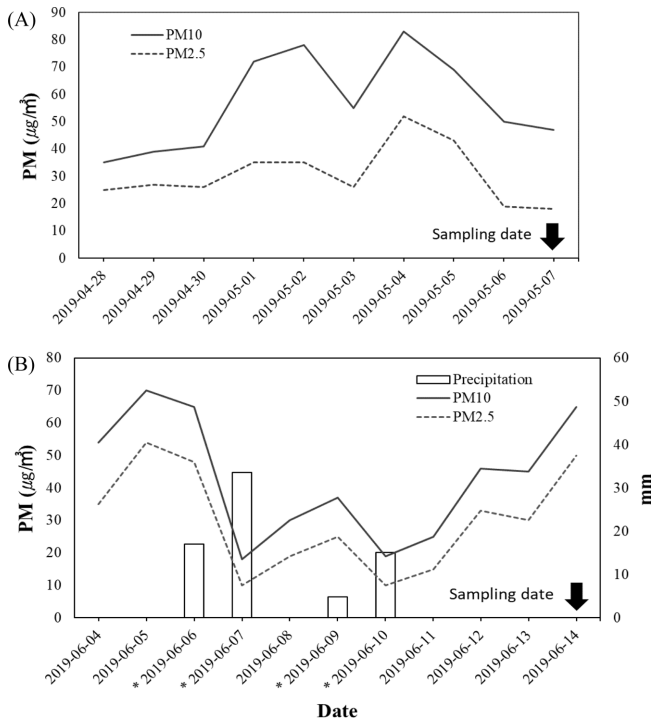


Fig. 2 Atmospheric PM concentration for 10 days before sampling date (May 7 and June 14) acquired from Airkorea (<http://www.airkorea.or.kr/web>) in May (A) and June (B) in Bokdae-dong, Cheongju (0.6 km distant from sampling site). In June, it rained for four days before sampling date. Sampling date and the rainy days (* June 6, 7, 9 and 10) were marked [19]

있다. 회양목의 경우 주목나무와 철쭉에 비해 높이가 낮고 잎이 뽀뽀하게 분포되어 있어 다른 나무에 의해 잎이 비로부터 보호되었기 때문에 미세입자가 비에 씻기지 않고 잎에 흡착되어 있었을 것이라 예상된다.

잎 표면의 현미경 사진에서 잎에 축적된 미세 입자들을 검은 점의 형태로 확인할 수 있었다. 대부분의 입자들은 향측면의 잎몸에 분포하는 홈에 축적되었다(Fig. 3). Mo 등(2015)의 연구에서는 많은 fine 입자와 coarse 입자가 잎의 향측면에 쌓이며 일부 coarse 입자는 배면에 부착되고 대부분의 입자는 기공 근처에 부착되었다. 잎몸에 존재하는 홈은 PM_{2.5}를 흡착하는 잎의 주요 부분이며 홈이 깊을수록 더 많은 입자가 존재하였다[21]. 현미경으로 잎을 관찰했을 때 회양목은 잎이 굽고 광택이 있으며 주목나무의 잎은 털이 없는 매끈한 표면을 가진 반면, 철쭉과 이팝나무는 잎몸에 홈이 있고 특히 철쭉은 긴 털을 갖고 있었다(Fig. 3). 회양목과 철쭉의 전체 PM축적량과 PM_{>10}은 5월과 비교해 6월에 모두 감소하였지만 PM_{2.5-10}축적량은 회양목의 경우 감소하였으나 철쭉은 6월 축적량(6.02 µg/cm²)이 5월 축적량(3.06 µg/cm²)보다 높았다. 비가 온 후에도 매끈한 표면을 갖는 회양목에 비해 표면에 홈이 있고 털을 갖고 있는 철쭉이 작은 크기의 미세먼지 입자를 비교적 잘 유지하고 있음을 확인할 수 있었다. Beckett 등(2000)의 연구 결과에서도 매끈한 표면을 가진 포플러 같은 활엽수들보다 거칠고 털이 많은 잎 표면을 가진 white beam (*Sorbus aria*)이 많은 양의 PM₁₀을 축적했다[10]. 또한 Leonard 등[11]의 연구에서는 잎 모양은 같지만 털

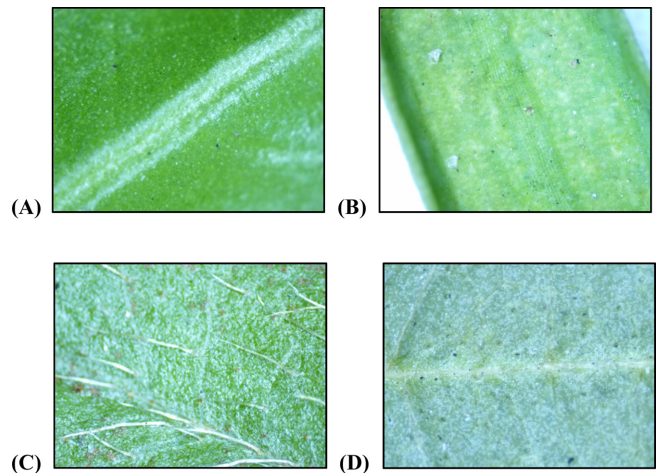


Fig. 3 Stereoscopic microscope observation of *Buxus koreana* (A), *Taxus cuspidata* (B), *Rhododendron yedoense* (C), and *Chionanthus retusa* (D) leaf surface

의 유무에 따른 잎의 PM축적 정도를 비교해보았을 때, 털이 있는 잎이 더 많은 PM을 축적하였다. 잎에 분포한 털은 PM을 붙잡을 수 있는 표면적을 증가시킬 뿐만 아니라, 잎이 움직일 때 PM이 탈착되기 어렵게 할 수 있다고 설명하였다. 5월의 결과에서 철쭉과 회양목의 전체적인 PM양은 비슷했으나 표면에 털이 있는 철쭉이 주목과 회양목에 비해 PM_{2.5-10}의 축적량이 적었던 이유는 잎의 왁스층 두께와 관련이 있을 것으로 판단된다. 잎에 흡착된 PM의 양은 잎의 에피큐티클 왁스층 두께에 따라서 달라질 수 있는데, 주목과 회양목이 철쭉에 비해 표면 광택이 있기 때문에 왁스층이 철쭉보다 비교적 많으므로 더 많은 미세입자가 축적되었을 것이라고 예측해볼 수 있다[11,22].

회양목은 끝이 둥근 타원형, 철쭉은 양 끝이 뾰족한 좁고 긴 타원형, 이팝나무 또한 긴 타원형으로 활엽이며 주목나무는 선형의 침엽수이다. 5월의 결과에서 주목나무는 엽면이 좁은 선형의 잎을 갖는 침엽수로 잎의 필러입이 적기 때문에 회양목과 철쭉보다 PM_{>10}을 많이 축적했을 것이며, 회양목은 짧은 타원형이며 둥글고 비교적 넓은 잎밀을 갖고 있어 바람에 의한 잎의 움직임을 적기 때문에 PM_{2.5-10}을 보유할 수 있었을 것이라 예측한다. Sæbø 등[23]의 연구에서는 소나무 잎의 표면이 거칠지 않고 털이 없음에도 불구하고 많은 양의 PM축적하였다. 이는 길고 좁은 바늘 형태의 잎은 넓은 잎보다 공기 중의 입자에 쉽게 노출될 수 있기 때문이라 설명하였다. Leonard 등[11]의 연구에서는 엽면이 넓은 종(*Persoonia levis*)과 긴 잎자루가 있는 종(*Dodonaea triquetra*)은 엽면이 좁으며 짧은 잎자루가 있는 종(*Westringia fruticosa* 및 *Melaleuca styphellioides*)보다 잎의 PM보유량이 적다는 것을 발견하였다. 이는 잎자루가 길며 좁은 잎밀을 가진 잎은 넓은 잎밀을 가진 잎보다 바람에 의해 더 잘 움직이기 때문에 PM의 축적량이 적고 잎을 통한 대기의 PM 제거 가능성을 감소시킨다는 것을 증명하였다. 즉, 잎의 면적, 모양, 길이 이외에도 잎의 움직임에 영향을 미치는 특징도 잎의 PM 축적 정도에 중요한 요소라는 것을 알 수 있다.

PM 입자 크기 별 중금속 함량

잎에 축적된 PM의 원소 함량 분석 결과, 주로 Al, Ca, Mg,

Table 1 Metal concentrations (mg/kg) in different size of PM accumulated on roadside tree leaves sampled in May and June. Data are presented as mean ± standard deviation and different letters within the same particle size in the same column indicate significant differences among species by one-way ANOVA followed by Duncan’s multiple range test ($p < 0.05$)

Sampling time	Species	Al	Ca	Mg	Fe	Mn	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
May	<i>Taxus cuspidata</i> (PM _{>10})	6600	6508	3389	8967	180	0.180	1876	58.0	116	3836
	<i>Taxus cuspidata</i> (PM _{2.5-10})	3798	4205	ND	441	ND	ND	3097	ND	167	5742
	<i>Rhododendron yedoense</i> (PM _{>10})	5313	7515	3142	12586	178	0.966	526	64.9	87.3	1564
	<i>Rhododendron yedoense</i> (PM _{2.5-10})	5236	4280	702	7694	ND	0.318	2120	ND	139	3240
June	<i>Buxus koreana</i> (PM _{>10})	ND	ND	2088 ±2617 ^b	6822 ±3965 ^b	68.1 ±37.5 ^b	7.23 ±1.46 ^a	735 ±657 ^a	88.9 ±24.7 ^a	39.3 ±18.8 ^{ab}	1684 ±1037 ^a
	<i>Buxus koreana</i> (PM _{2.5-10})	29798	ND	2988 ±1309 ^b	3771 ±1275 ^a	37.0 ±0.37 ^b	7.34 ±5.75 ^a	471 ±28.1 ^a	132 ±115 ^a	35.5 ±0.10 ^b	2503 ±503 ^a
	<i>Taxus cuspidata</i> (PM _{>10})	ND	ND	1943	20550	248	ND	997	168	58.5	1545
	<i>Taxus cuspidata</i> (PM _{2.5-10})	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	<i>Rhododendron yedoense</i> (PM _{>10})	3872 ±162 ^b	2340 ±917 ^b	2087 ±130 ^b	9928 ±1154 ^b	70.1 ±21.4 ^b	0.482 ±0.45 ^b	128 ±28.4 ^a	19.3 ±9.90 ^b	21.7 ±5.49 ^b	272 ±304 ^a
	<i>Rhododendron yedoense</i> (PM _{2.5-10})	ND	ND	592 ±38.3 ^c	1355 ±176 ^a	14.5 ±0.91 ^b	0.060	63.5 ±12.5 ^c	10.4 ±2.50 ^a	9.00 ±1.20 ^b	240 ±55.1 ^b
	<i>Chionanthus retusa</i> (PM _{>10})	17319 ±1325 ^a	16436 ±38.2 ^a	7901 ±401 ^a	32764 ±5395 ^a	203 ±4.08 ^a	0.343 ±0.05 ^b	254 ±55.1 ^a	63.1 ±3.54 ^{ab}	65.3 ±10.8 ^a	461 ±2.84 ^a
	<i>Chionanthus retusa</i> (PM _{2.5-10})	ND	ND	7111 ±1026 ^a	36016 ±18427 ^a	186 ±40.4 ^a	ND	242 ±43.0 ^b	87.4 ±5.44 ^a	100 ±19.7 ^a	704 ±4.51 ^b

NA: Not available, ND: Not detected

Fe, Cu, Pb 등이 검출되었다. 5월 채취한 시료에서는 회양목의 경우 총 미세먼지 함량이 높지 않아 금속 함량 분석에서 제외하였다. 5월에 채취한 나머지 시료 분석 결과 Al, Ca, Mg, Fe, Mn, Cd의 농도는 PM_{>10}에서 높았으며 Cu, Pb, Zn은 PM_{2.5-10}에서 높았다(Table 1). 그러나 6월에 채취한 시료 분석 결과 대부분의 원소 함량이 입자의 크기에 따라 크게 차이가 없거나 PM_{2.5-10} 보다 PM_{>10}에서 높았다(Table 1). 5월과 6월 원소 함량을 비교한 결과 대부분의 원소 함량이 감소하여 강우에 의해 입자가 씻긴 결과인 것으로 판단된다. 그러나 6월 시료 중 회양목 PM의 Cd, Pb, Zn 함량은 다른 나뭇잎의 PM 보다 높았다. 나무 종들 중 회양목의 PM_{2.5-10} 축적량은 5월과 6월 계속해서 가장 높았기 때문에 입자가 비에 의해 씻기지 않고 축적되어 입자의 원소 함량에 영향을 주었을 것이다.

PM에 존재하는 각 원소 사이의 상관관계를 분석한 결과 Mn, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn이 서로 상관성이 높았으며($p < 0.01$) Ca은 Al과 상관성이 있었으며 Mg, Fe과도 유의한 상관성을 보였다($p < 0.01$) (Table 2). 따라서 Mn, Cu, Pb, Zn, Ni, Cd이 같은 오염원으로부터 발생했을 가능성이 높으며 지각 구성 원소인 Al, Ca, Mg, Fe가 같은 발생원에서 왔음을 추측할 수 있다. Lindbom 등[8]의 연구에서는 포장도로에서 차량의 바퀴에 의해 발생한 타이어 및 도로 마모 입자의 Scanning Electron Microscopy (SEM)-Emission Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) 스펙트럼을 분석한 결과 O, Al, Si, Fe, K가 검출되었다[8]. Lee 등[24]의 연구에서 또한 차량 주행 중 발생한 도로입

자들의 SEM-EDX 분석 결과 C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe이 미세입자들을 구성하는 성분으로 분석되었다.

Popoola 등[25]은 산업 및 거주 지역에서의 대기 중 Cu 및 Mn은 구리 산업 공정 및 철근 생산 산업체에서 발생하는 반면, Cr, Pb 및 Zn은 아연 도금 철 파이프 생산, 기계 산업, 차량 생산 및 자동차 타이어 마모로부터 왔다고 설명하였다. 다른 연구에서는 Cd, Ni, Mn 등의 원소도 제동장치 및 타이어에서 발생한 마모 입자의 구성 성분임을 보여주었다[26]. 디젤 및 기술린 배기 가스, 도로 먼지, 석탄 연소도 유기기 PM 화합물의 주요 공급원일 수 있으며 대기 중 PM의 Pb는 제련소 및 교통량이 많은 곳에서 발생한다고 언급하였다. Khodeir 등[27]은 PM_{<2.5} 및 PM_{<10}의 중금속 중 Ni 및 V은 중유 연소, Ca, Fe, Al, Si는 산업 활동, Pb, Br, Se은 교통량이 주요 공급원인 것을 확인하였다. 이를 종합하여 볼 때 앞에 축적된 PM_{>10}에서 PM_{2.5-10} 보다 함량이 높았던 Al, Ca, Mg, Fe는 포장도로의 마모로부터 유래하였으며, PM_{2.5-10}에서 함량이 높았던 Cu, Pb, Zn 등과 같은 중금속은 제동장치 및 타이어에 의해 발생했을 것이라 판단된다.

나뭇잎에 흡수된 금속 원소 함량

잎을 통한 PM의 흡수 가능성을 평가하기 위해 PM 세척 후 잎의 원소 함량을 분석한 결과, 다량원소 함량은 5월에 비해 6월 채취한 시료에서 높게 나타났으며 중금속을 포함한 미량원소 함량은 시료 채취 시기에 따라 크게 다르지 않게 나타났다(Table

Table 2 Correlation analysis among metal concentrations in PM sampled in May and June

Metals	Al	Ca	Mg	Fe	Mn	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Al	1.000									
Ca	0.968**	1.000								
Mg	0.685*	0.960**	1.000							
Fe	0.475	0.930**	0.661**	1.000						
Mn	0.268	0.876**	0.541*	0.954**	1.000					
Cd	0.580	-0.190	-0.002	0.761**	0.778**	1.000				
Cu	-0.342	-0.262	-0.023	0.545**	0.802**	0.859**	1.000			
Ni	0.588	0.851**	0.128	0.791**	0.837**	0.972**	0.932**	1.000		
Pb	-0.125	0.181	0.330	0.839**	0.940**	0.878**	0.893**	0.935**	1.000	
Zn	-0.163	-0.297	0.035	0.696**	0.793**	0.939**	0.925**	0.962**	0.935**	1.000

Pearson correlation coefficients ** $p < 0.01$, * $p < 0.05$

Table 3 Metal concentrations (mg/kg) in tree leaves after washing PM sampled in May and June. Data are presented as mean \pm standard deviation and different letters in the same column indicate significant differences among species by one-way ANOVA followed by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$)

Sampling time	Species	Al	Ca	Mg	Fe	Mn	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
May	<i>Buxus koreana</i>	ND	14896	3095	35.8	62.6	0.229	ND	1.86	2.53	25.3
	<i>Taxus cuspidata</i>	33.8	4152	1131	59.9	530	0.184	ND	0.402	2.73	99.3
	<i>Rhododendron yedoense</i>	7.21	13651	3685	47.4	63.5	0.633	ND	1.47	2.57	77.2
June	<i>Buxus koreana</i>	3.97 $\pm 4.53^b$	20240 $\pm 133^a$	3512 $\pm 264^b$	36.2 $\pm 0.64^b$	63.9 $\pm 2.01^c$	0.184 $\pm 0.01^c$	2.75 $\pm 0.39^{bc}$	2.02 $\pm 0.17^a$	2.61 $\pm 0.05^a$	19.7 $\pm 2.70^d$
	<i>Taxus cuspidata</i>	29.9 $\pm 9.50^a$	5109 $\pm 326^c$	1382 $\pm 76^c$	50.7 $\pm 8.99^{ab}$	661 $\pm 10.3^a$	0.198 $\pm 0.02^c$	3.20 $\pm 0.97^b$	0.85 $\pm 0.37^b$	2.85 $\pm 0.35^a$	93.4 $\pm 4.54^a$
	<i>Rhododendron yedoense</i>	29.3 $\pm 2.41^a$	20321 $\pm 3300^a$	5016 $\pm 12.4^a$	53.7 $\pm 2.18^a$	101 $\pm 15.7^b$	0.652 $\pm 0.03^a$	5.70 $\pm 0.66^a$	2.19 $\pm 0.14^a$	2.69 $\pm 0.04^a$	69.1 $\pm 6.19^b$
	<i>Chionanthus retusa</i>	17.3 $\pm 0.56^{ab}$	10131 $\pm 625^b$	1292 $\pm 56.2^c$	63.2 $\pm 7.99^a$	34.7 $\pm 3.40^d$	0.285 $\pm 0.02^b$	1.89 $\pm 0.14^c$	0.35 $\pm 0.07^c$	2.63 $\pm 0.07^a$	43.5 $\pm 0.74^c$

ND: Not detected

3). Ca, Mg와 같은 다량원소 함량이 6월에 더 높은 이유는 나무가 생육함에 따라 나뭇잎의 원소 함량이 증가했기 때문인 것으로 판단된다. Ersoy 등[28]의 연구에서도 4-11월의 시기 변화에 따른 무화과나무(*Ficus carica* L. Yesil Goz) 잎의 원소 함량 변화를 보았을 때 어린 잎보다 성장한 잎의 Ca, Mg 함량이 더 높았다. 5월과 6월의 잎 분석 결과 주목의 Mn과 Zn의 농도는 다른 나무들에 비해 현저히 높았다. 이는 주목의 잎에 흡착된 PM의 Mn, Zn의 농도가 높았기 때문에 잎이 미세입자의 영향을 받았을 것이라 예측할 수 있다.

잎의 표면에 흡착된 PM_{>10}와 PM_{2.5-10} 크기의 입자가 잎의 내부로 이동하는 정도는 PM 크기에 따라 다른 것으로 판단된다. 가로수 잎에 흡수된 Mn, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn를 대상으로 PM 크기별 중금속 함량의 상관분석 결과, 가로수 잎의 중금속은 PM_{>10}의 중금속과 상관관계가 낮았으며 PM_{2.5-10}의 중금속 함량과 유의한 상관관계를 나타냈다($r = 0.97$, $p < 0.01$). 따라서 PM_{2.5-10}의 Mn, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn가 잎을 통해 들어갈 수 있음을 확인할 수 있었다.

이전 연구에 따르면 Uzu 등[29]은 상추(*Lactuca sativa*)의 잎 표면에서 Pb를 함유한 PM의 투과를 연구함으로써 식물 잎에 흡착된 PM이 주로 표피가 털처럼 나온 구조(trichome)와 큐티

클 왁스에 의해 보유되지만 PM에 흡착된 일부 금속 원소는 잎 조직 내부로 들어갈 수 있음을 보여주었다. Schreck 등[30]의 연구에서는 납 배터리 재활용 공장에서 방출되는 대기의 PM에 노출된 식물과 노출되지 않은 식물의 원소 함량을 분석 및 비교함으로써 Pb, Cu, Zn, Cd, Sn, Sb, As의 잎을 통한 흡수를 보여주었다. PM에 노출된 3 가지 식물 종(lettuce, parsley, ryegrass)의 원소 별 농도는 모두 달랐다. 원소들 중 Pb의 농도는 PM에 노출된 식물과 그렇지 않은 식물에서 가장 큰 차이를 보였으며 Pb를 이용하여 ryegrass 엽면을 통한 PM의 흡수 및 이동 메커니즘을 확인하였다.

결론

잎 표면에 흙이 있고 털을 보유한 철쭉은 매끈한 잎 표면을 가진 식물보다 작은 PM 입자를 잘 유지할 수 있으며 왁스층이 두꺼운 잎 표면을 가진 주목과 회양목은 비교적 많은 PM을 축적할 수 있다. 또한 잎이 좁은 선형의 잎을 갖는 침엽수는 넓은 잎을 가진 식물보다 PM_{>10}을 많이 축적할 수 있으며 타원형이며 넓은 잎밀을 갖는 식물은 PM_{2.5-10}를 보유할 수 있는 것

으로 나타났다. 나무들 중 주목의 Mn과 Zn의 농도가 높았으며 주목의 잎에 흡착된 PM의 Mn, Zn의 농도가 높았기 때문에 잎이 미세입자의 영향을 받았을 것이라 예측할 수 있다. 특히 잎의 표면에 흡착된 PM 입자가 잎의 내부로 이동하는 정도는 입자 크기에 따라 다르다. 가로수 잎의 중금속(Mn, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn)은 PM_{2.5-10}의 중금속 함량과 유의한 상관관계를 나타냈기 때문에 PM_{2.5-10}의 Mn, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn가 잎을 통해 들어갈 수 있으므로 식물의 생육에 영향을 미칠 수 있을 것이다.

초 록

식물 종마다 잎에 미세먼지(PM)를 흡착하는 정도가 서로 다르며 잎을 통해 PM을 흡수할 수 있는 것으로 알려져 있다. PM에 포함된 중금속은 인체 및 식물에 영향을 미칠 수 있으며 입자 크기에 따라 미치는 영향이 다를 수 있다. 따라서 충북대학교 내 도로변에 위치한 회양목 (*Buxus koreana*), 주목 (*Taxus cuspidate*), 철쭉 (*Rhododendron yedoense*), 이팝나무 (*Chionanthus retusa*)와 같은 가로수 잎에 축적된 PM을 입자 크기(PM_{>10} 및 PM_{2.5-10})에 따라 분획 및 정량화하였다. 잎에 축적된 크기 별 PM의 금속 농도는 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS)으로 분석하였다. 나무 잎 표면에 축적된 PM_{>10}의 질량은 6.11-32.7 µg/cm², PM_{2.5-10}의 질량은 0-14.8 µg/cm²이었다. 잎 표면에 흠이 있고 털을 갖고 있는 철쭉이 작은 PM 입자를 잘 유지하고 있었으며 광택이 있는 잎 표면을 가진 주목과 회양목은 많은 PM을 축적하고 있었다. PM은 Al, Ca, Mg, Fe와 같은 지각 구성 원소와 Cu, Pb, Zn와 같은 중금속을 포함하고 있었다. 지각 구성 원소의 농도는 PM_{>10} 입자에서 더 높았고, 중금속 농도는 PM_{2.5-10} 입자에서 상대적으로 더 높았다. 잎에 흡수된 Mn, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn과 PM_{2.5-10}의 중금속 농도는 유의한 상관관계를 보여 나무 잎을 통해 PM이 흡수될 수 있음을 확인하였다.

Keywords 가로수 · 금속 · 미세먼지 · 입자 크기 · 잎

감사의 글 이 논문은 충북대학교 국립대학육성사업(2019)의 지원을 받아 작성되었음.

References

1. Anderson JO, Thundiyil JG, Stolbach A (2012) Clearing the air: a review of the effects of particulate matter air pollution on human health. *J Med Toxicol* 8(2): 166–175
2. Dzierzanowski K, Popek R, Gawrońska H, Sæbø A, Gawroński SW (2011) Deposition of particulate matter of different size fractions on leaf surfaces and in waxes of urban forest species. *Int J Phytoremediation* 13(10): 1037–1046
3. Polichetti G, Cocco S, Spinali A, Trimarco V, Nunziata A (2009) Effects of particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁) on the cardiovascular system. *Toxicology* 261(1-2): 1–8
4. Brown JS, Gordon T, Price O, Asgharian B (2013) Thoracic and respirable particle definitions for human health risk assessment. *Part Fibre Toxicol* 10(1): 12
5. Jouraeva VA, Johnson DL, Hassett JP, Nowak DJ (2002) Differences in

- accumulation of PAHs and metals on the leaves of *Tiliaeuchlora* and *Pyrus calleryana*. *Environ Pollut* 120(2): 331–338
6. Schaumann F, Borm PJ, Herbrich A, Knoch J, Pitz M, Schins RP, Luettig B, Hohlfeld JM, Heinrich J, Krug N (2004) Metal-rich ambient particles (particulate matter_{2.5}) cause airway inflammation in healthy subjects. *Am J Respir Crit Care Med* 170(8): 898–903
7. Cheung K, Daher N, Kam W, Shafer MM, Ning Z, Schauer JJ, Sioutas C (2011) Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient coarse particulate matter (PM_{10-2.5}) in the Los Angeles area. *Atmospheric Environ* 45(16): 2651–2662
8. Lindbom J, Gustafsson M, Blomqvist G, Dahl A, Gudmundsson A, Swietlicki E, Ljungman AG (2006) Exposure to wear particles generated from studded tires and pavement induces inflammatory cytokine release from human macrophages. *Chem Res Toxicol* 19(4): 521–530
9. Hjortenkrans D, Bergbäck B, Häggerud A (2006) New metal emission patterns in road traffic environments. *Environ Monit Assess* 117(1-3): 85–98
10. Beckett KP, Freer Smith PH, Taylor G (2000) Effective tree species for local air quality management. *Arboric J* 26(1): 12–19
11. Leonard RJ, McArthur C, Hochuli DF (2016) Particulate matter deposition on roadside plants and the importance of leaf trait combinations. *Urban For Urban Green* 20: 249–253
12. Fowler D, Cape JN, Unsworth MH (1989) Deposition of atmospheric pollutants on forests. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* 324(1223): 247–265
13. Beckett KP, Freer-Smith PH, Taylor G (1998) Urban woodlands: their role in reducing the effects of particulate pollution. *Environ Pollut* 99(3): 347–360
14. Shahid M, Dumat C, Khalid S, Schreck E, Xiong T, Niazi NK (2017) Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants: A comparison of foliar and root metal uptake. *J Hazard Mater* 325: 36–58
15. Kozlov MV, Haukioja E, Bakhtiarov AV, Stroganov DN, Zimina SN (2000) Root versus canopy uptake of heavy metals by birch in an industrially polluted area: contrasting behaviour of nickel and copper. *Environ Pollut* 107(3): 413–420
16. Song Y, Maher BA, Li F, Wang X, Sun X, Zhang H (2015) Particulate matter deposited on leaf of five evergreen species in Beijing, China: Source identification and size distribution. *Atmospheric Environ* 105: 53–60
17. United States Environmental Protection Agency (1996) Air Quality Criteria for Particulate Matter (EPA/600/P-95/001). Office of Research and Development, Research Triangle Park, Durham, North Carolina
18. Airkorea (2019) Real-Time Standby Information, <http://www.airkorea.or.kr/web/realSearch>
19. Korea Meteorological Administration (2019) Weather Information http://www.weather.go.kr/weather/climate/past_cal.jsp
20. Wang H, Shi H, Li Y, Yu Y, Zhang J (2013) Seasonal variations in leaf capturing of particulate matter, surface wettability and micromorphology in urban tree species. *Front Environ Sci Eng* 7(4): 579–588
21. Mo L, Ma Z, Xu Y, Sun F, Lun X, Liu X, Chen J, Yu X (2015) Assessing the capacity of plant species to accumulate particulate matter in Beijing, China. *PLoS One* 10(10): e0140664
22. Popek R, Gawrońska H, Wrochna M, Gawroński SW, Sæbø A (2013) Particulate matter on foliage of 13 woody species: deposition on surfaces and phytostabilisation in waxes—a 3-year study. *Int J Phytoremediation* 15(3): 245–256
23. Sæbø A, Popek R, Nawrot B, Hanslin HM, Gawronska H, Gawronski SW (2012) Plant species differences in particulate matter accumulation on leaf surfaces. *Sci Total Environ* 427: 347–354
24. Lee S, Kwak J, Kim H, Lee J (2013) Properties of roadway particles from interaction between the tire and road pavement. *Int J Automot Technol* 14(1): 163–173
25. Popoola LT, Adebajo SA, Adeoye BK (2018) Assessment of atmospheric particulate matter and heavy metals: a critical review. *Int J Environ Sci Technol (Tehran)* 15(5): 935–948

26. Thorpe A, Harrison RM (2008) Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *Sci. Total Environ* 400(1-3): 270–282
27. Khodeir M, Shamy M, Alghamdi M, Zhong M, Sun H, Costa M, Chen LC, Maciejczyk P (2012) Source apportionment and elemental composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Jeddah City, Saudi Arabia. *Atmospheric Pollut Res* 3(3): 331–340
28. Ersoy N, Gözlekci S, Kaynak L (2003) Seasonal variations in the content of nutrient elements in the leaves of fig (*Ficus carica* L. Yesilguz). *Acta Horti* 605: 269–275
29. Uzu G, Sobanska S, Sarret G, Munoz M, Dumat C (2010) Foliar lead uptake by lettuce exposed to atmospheric fallouts. *Environ Sci Technol* 44(3): 1036–1042
30. Schreck E, Foucault Y, Sarret G, Sobanska S, Cécillon L, Castrec-Rouelle M, Uzu G, Dumat C (2012) Metal and metalloid foliar uptake by various plant species exposed to atmospheric industrial fallout: mechanisms involved for lead. *Sci Total Environ* 427: 253–262