

## Cd 안정동위체를 이용한 토양과 식물계에서 Cd의 거동해석

윤순강\* · 정구복 · 김원일 · 이종식 · 김민경 · 김진호 · 신중두 · 이덕배 · 김삼권

농촌진흥청 농업과학기술원 환경생태과

### Evaluation on the Fate of Cd in Soil and Plant by using Stable Isotope Methodology

Sun-Gang Yun,\* Gu-Bok Jung, Won-Il Kim, Jong-Sik Lee, Min-Kyeong Kim, Jin-Ho Kim, Joong-Du Shin, Deog-Bae Lee, and Sam-Cwan Kim

National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-100, Korea

This experiment was conducted to describe the distribution of stable isotope Cd in the mine tailing and uncultivated soils derived from different parent rocks (Igneous rock, Metamorphic rock, and Sedimentary rock) as well as the movement of Cd isotopes from soil to plants, soybean and pepper. The results showed that there was no significant difference in isotopic ratios in soil among the eight kinds of stable isotope of Cd. However the relationship among isotopic ratios of stable isotope of Cd in soils were classified to four types, linear type between  $Cd^{106}/Cd^{111}$  and  $Cd^{108}/Cd^{111}$ , quadratic type between  $Cd^{114}/Cd^{108}$  and  $Cd^{111}/Cd^{110}$ , reverse quadratic type between  $Cd^{110}/Cd^{106}$  and  $Cd^{108}/Cd^{116}$ , and cluster type between  $Cd^{110}/Cd^{113}$  and  $Cd^{116}/Cd^{113}$ . While the individual stable isotopes of Cd in root were remained except on the plot of pepper without mine tailing application.  $Cd^{116}$ ,  $Cd^{114}$ , and  $Cd^{112}$  played active roles among other stable isotopic Cds in bean and red pepper, and  $Cd^{116}$  was ranked the highest abundance ratio. Contrary to crop itself, the abundance ratios of  $Cd^{116}$  in bean and read pepper roots were decreased, and the ones of other Cds were relatively increased.

**Key words :** Cd, Stable isotope, Mine tailing, Pepper, Soybean

## 서 언

우리나라의 토양 중금속에 대한 연구는 경작형태 및 오염원별 토양의 중금속의 분포와 농도 변화에 대한 모니터링, 중금속의 형태별 존재 양상, 분획별 형태 및 농도의 변화 모니터링, 그리고 작물에 의한 중금속 흡수와 작물 흡수에 따른 토양 중금속의 형태 및 농도의 변화에 대한 연구가 주류를 이루고 있으나, Cd 등 안정동위체를 이용한 중금속의 거동 구명에 대한 연구 사례는 거의 없는 실정이다.

안정동위체 (stable isotope)는 환경에서 방사선의 방출이 없고, 자연계에서 분포 비율은 기후 조건 및 지리 조건, 모암의 종류 등과 같은 다양한 조건에 의해 결정되며, 이러한 분포 비율은 지역 특이성을 갖고 있기 때문에 안정동위체의 분포 비율 자체가 토양의 특성을 나타낼 수도 있다(Dietz et al, 2004; Frank et al, 2003; Sands et al, 2001). 따라서 토양 내 특정 중금

속에 대한 안정동위체의 분포비율 특성에 대한 조사는 우리나라 토양의 특성과 자연적으로 생성된 비율을 규정할 수 있는 근거가 될 수 있다. 또한 안정동위체의 분포 비율에 대한 변화 연구는 작물에 의한 중금속의 흡수 및 이동 행태에 대한 연구에도 활용될 수 있을 것으로 판단된다(Richard et al, 2001; Suzuki et al, 1997). 중금속에 대한 연구는 오염원에 대한 source 확인과 환경에서의 추적을 통하여 환경과 생물에 피해를 최소화하기 위한 정량적인 대책제시가 필요하다. 그러기 위해서는 환경 중에서 이동, 축적, 위해성 등에 대한 정확한 평가가 요구되며 이를 뒷받침하기 위해서 안정동위체 연구가 필요하다.

토양내 Cd은 질량이 96~130까지 다양한 종류의 동위체가 존재하는 것으로 알려져 있으나, 지구상에 존재하는 Cd의 안정동위체는  $Cd^{106}$ (1.22%),  $Cd^{108}$ (0.88%),  $Cd^{110}$ (12.39%),  $Cd^{111}$ (12.75%),  $Cd^{112}$ (24.07%),  $Cd^{113}$ (12.26%),  $Cd^{114}$ (28.86%) 및  $Cd^{116}$ (7.58%) 등 8종류가 있는 것으로 알려져 있다(Ahnstrom and Parker, 2001; Frank et al, 2003). 이러한 동위체의 분포 비율은 지구상에 존재하는 Cd 안

접수 : 2008. 5. 11 수리 : 2008. 6. 16

\*연락처 : Phone: +82312900239,

E-mail: sgyun@rda.go.kr

정동위체의 평균 분포 비율이며, 이러한 토양생성 과정 중의 모암특성, 기후 및 지역별로 다소간 차이가 있는 것으로 알려져 있다(Catherine Eimers et al, 2003; Crews, 1998; Richard et al, 2001).

본 연구는 Cd 안정동위체의 분포비를 조사를 통하여 토양-식물계에서 Cd의 거동을 정량적으로 해석하고자 화성암, 변성암, 퇴적암 등의 모재별 산지토양과 폐광산 주변 잔류 광미중 Cd의 안정동위체 분포비율을 조사하고, 포트재배를 통하여 식물에 흡수 이행된 Cd의 안정동위체의 분포 비율을 조사하였다.

## 재료 및 방법

**공시 재료** 본 연구에 사용된 공시토양은 토양 중 중금속의 자연함량 (background) 수준에서의 동위체 분포차이를 구분하기 위하여 자연적인 또는 인위적인 중금속의 유입이 적은 토양을 선택하고자 작물이 재배되지 않은 전국 산지토양에서 화성암(25점), 변성암(25점), 퇴적암(25점)의 3가지 모재별 잔적층 산지토양을 75점 채취하여 시험에 사용하였다. 그리고 국내 폐금속광산 인근에 있는 광미사 20개를 채취하여 시험에 사용하였다. 이들 산지토양 75점과 광미사 20점 중에 Cd의 8개 안정동위체(Cd<sup>106</sup>, 108, 110, 111, 112, 113, 114, 116)를 분석하여 토양 중 Cd 안정동위체 비율관계를 해석하였다.

**토양 및 광미사 중 Cd 안정동위체의 분포** 모재별 산지 잔적층 토양 75점과 폐금속광산 주변 잔류 광미(mine tailing) 20점을 대상으로 Cd 안정동위체의 분포는 토양 중 Cd 안정동위체의 총활성량 기준으로 각각 동위체의 활성비율을 산출하였다. Cd의 안정동위체 분석을 위하여 시료 0.5 g에 순도 70%의 농질산 10 ml를 가하여 microwave (CEM, MAR-X)로 분해한 후 50 ml로 표현하였다. 분해액은 7배 희석한 후 ICP-MS (HP, Agilent 7500cs)를 사용하여 Cd 안정동위체 분석에 사용하였으며(Ministry of Environment, 2003; US EPA, 1996), 8개의 안정동위체별 활성(count per second, CPS)을 측정하여 동위체별 분포비를 평가하였다.

ICP-MS에서 Cd 안정동위체의 분석을 위한 plasma의 조건은 다음과 같았다.

RF : 1,250W, Sample depth : 7 mm, Torch-H : 0.0 mm, Torch-V : 0.3 mm, Carrier gas : 0.4 L(Ar) m<sup>-1</sup>, Peripump : 0.1 rps, Spray chamber temp. : 2.0 deg. C.

**식물체 중 Cd 안정동위체의 분포** 식물체에 의해 흡수된 Cd의 안정동위체 분포를 조사하기 위해

1/5000a 와그너 포트에 사양토와 식양토에 광미사를 이용하여 토양 중 Cd의 농도를 10 mg kg<sup>-1</sup>로 조절하였다. 이와 같이 처리된 토양을 1개월 정도 안정화시킨 다음 고추와 콩 묘를 2004년 5월에 이식하여 지상부 및 지하부의 Cd 흡수량과 안정동위체 분포비율을 조사하였다.

## 결과 및 고찰

**토양중의 Cd 안정동위체 분포특성** 우리나라 중금속 자연함량 개념의 모재별 산지 잔적토양의 중금속 평균함량은 Fig. 1과 같다. 화성암 유래 토양의 중금속 함량은 Cd 1.19, Cu 6.13, Pb 36.95, Zn 47.74, Ni 14.07, Cr 16.27 mg kg<sup>-1</sup>이었으며, 변성암 유래 토양은 Cd 1.35, Cu 9.89, Pb 36.21, Zn 56.62, Ni 25.79, Cr 31.66 mg kg<sup>-1</sup>, 퇴적암 유래 토양은 Cd 1.19, Cu 6.13, Pb 36.95, Zn 47.74, Ni 14.07, Cr 16.27 mg kg<sup>-1</sup>이었다. 조사 결과, 모재별 토양의 중금속 함량은 통계적으로 유의성은 없었으나 중금속 함량의 대체적인 경향은 변성암>퇴적암>화성암의 순으로 나타났다. 이러한 토양 존재 Cd 안정 동위체의 차이는 근본적으로 화산활동 및 모암생성 과정 중에서 광화작용 및 풍화작용의 차이에 기인된다고 볼 수 있으며, 또한 토양생성 과정 중에서 운적되는 광물의 혼입 및 기후, 기상의 특성을 반영한다고 생각된다(Dietz et al, 2004; Frank et al, 2003; Sands et al, 2001).

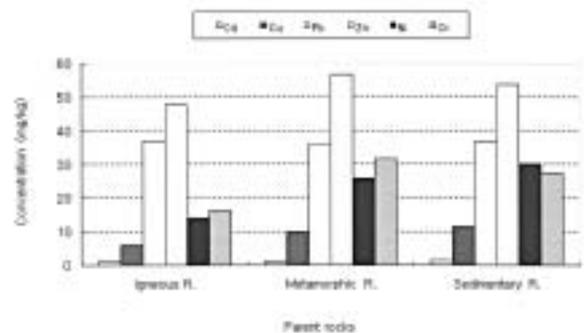
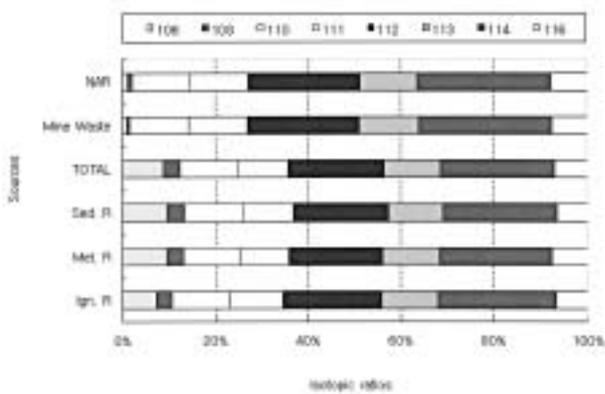


Fig. 1. Concentration of heavy metals in soils used.

화성암, 변성암, 퇴적암 유래 모재별 잔적층 토양과 광미사의 Cd 안정 동위체 분포는 Fig. 2와 같다. Cd 안정동위체 분포비율 분석은 질량이 같은 다른 원소의 영향이 크기 때문에 이러한 원소들의 간섭을 배제하여 순수한 Cd 동위체의 양을 비교하여야 한다. 연구대상 동위체인 Cd<sup>112</sup>와 Cd<sup>114</sup>의 함량을 기준으로 하여 수치적으로 다른 원소의 분포 비율을 유추하여 산출하였으며, 절대값에 대한 해석보다는 분포 비율의 경향에 대한 해석이 옳을 것으로 판단된다.

Cd 안정동위체 분석 결과 Cd<sup>106</sup>과 Cd<sup>108</sup>은 자연함량

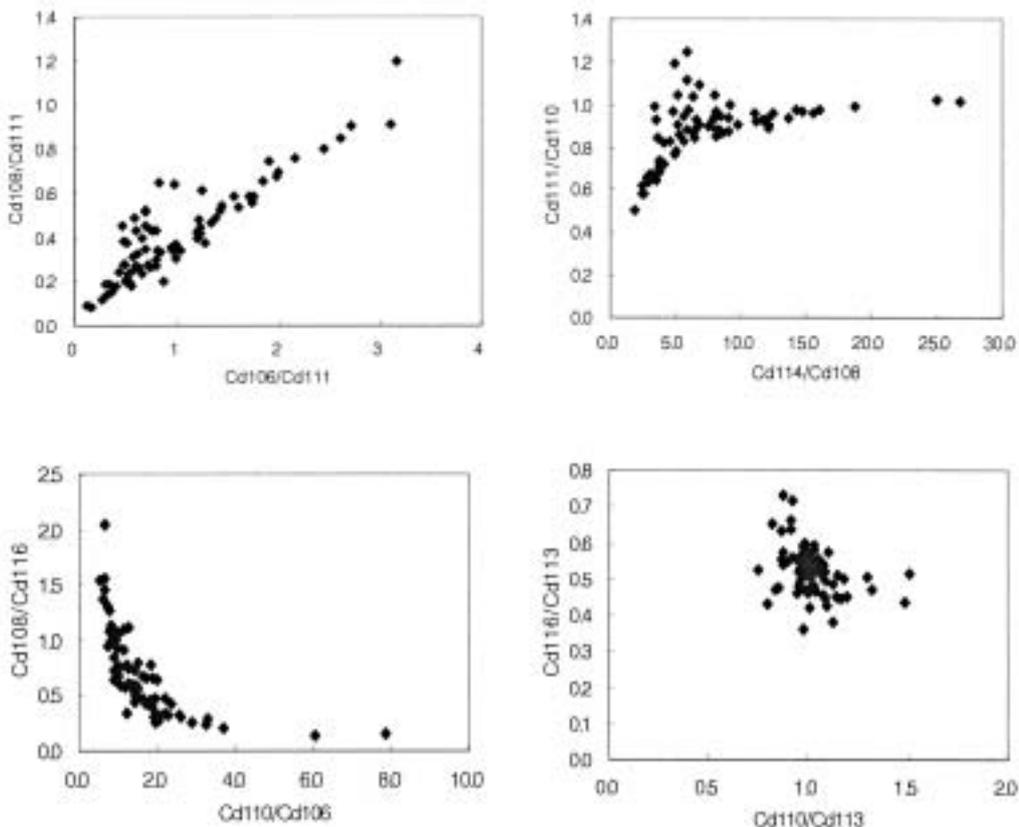


**Fig. 2. Distribution of Cd stable isotope in the mine tailing and the experimental soils followed by parent rocks. (NAR : Natural abundance ratio, MT : Mine tailing, Sed. : sedimentary rock, Met. : metamorphic rock, Ign. : igneous rock).**

비(Natural Abundance Ratio, NAR)와 비교하였을 때 모재별 토양 내 비율이 상대적으로 매우 높은 것으로 나타났는데, 이는 Pb와 같은 질량 동위체의 간섭에 의한 것으로 판단된다. 광미사의 Cd<sup>106</sup>과 Cd<sup>108</sup> 분포 비율은 자연함량비보다 다소 낮은 것으로 조사되었다. Cd<sup>110</sup>의 분포 비율은 모재별 토양과 광미사 모두 자연함량비와 비슷하였으며, 분포 비율은 퇴적암>광미사>화성암>변성암의 순이었다. Cd<sup>111</sup>과 Cd<sup>112</sup>의 분포

비율은 모재별 잔적 토양의 경우 자연함량비보다 낮았으며, 광미사의 경우는 높은 것으로 조사되었다. Cd<sup>111</sup>과 Cd<sup>112</sup>의 분포 비율은 모두 광미사>화성암>퇴적암>변성암의 순으로 나타나 이 두 가지 동위체의 존재 형태는 비슷한 양상을 나타내는 것으로 유추되었다. Cd<sup>113</sup>의 경우는 광미사>변성암>화성암>퇴적암의 순이었으며, Cd<sup>114</sup>의 경우는 광미사>화성암>퇴적암>변성암의 순이었다. Cd<sup>116</sup>의 경우는 모재별 토양과 광미사 모두 자연함량비보다 낮은 경향을 나타냈으며, 분포 비율은 변성암>광미사>화성암>퇴적암의 순이었다. 이러한 결과는 앞서서도 언급하였 듯이 토양생성 과정중의 광물의 혼입 차이 및 기상, 기후 특성 등 자연적인 조건에 의하여 크게 영향을 받은 것을 알 수 있었다(Catherine Eimers et al, 2003; Crews, 1998).

Fig. 3은 토양 중 Cd 안정동위체 존재비들을 동위체 간에 비교 분석한 것으로 여러 개의 관계를 보여주는 결과 중 크게 4가지로 구분하여 나타낸 것이다. 먼저 Cd<sup>106/111</sup> 비와 Cd<sup>108/111</sup> 사이에는 직선적인 관계, Cd<sup>114/108</sup> 비와 Cd<sup>111/110</sup> 사이에는 2차식의 관계, Cd<sup>110/106</sup> 비와 Cd<sup>108/116</sup> 사이에는 역2차식 관계, 그리고 Cd<sup>110/113</sup> 비와 Cd<sup>116/113</sup> 사이에는 클러스터 형태의 관계로 조사되었다. 토양 중 Cd 안정동위체들 간에 존재비와 상호관계에 영향을 미치는 것에 대한 연구결과는 발표



**Fig. 3. Distribution patterns of Cd stable isotopes in the experimental soils.**

된 것이 없어서 이들 안정동위체 간에 관계를 해석할 수는 없으나 위에 나타난 4가지 관계에 대하여 정량적인 해석을 할 수 있다면 토양 중에 Cd 동위체별 식물 흡수, 독성이나 흡착, 고정 등 물리화학적 특성과 복원 효율 등에 대한 설명이 가능할 것으로 생각되며 금후 깊이 있는 보완연구가 필요하다고 생각된다.

**식물체중의 Cd 안정동위체 분포** Fig. 4와 Fig. 5는 사양토와 식양토 조건에서 인위적인 Cd 처리를 위하여 폐광지역에서 채취한 광미사를 처리하고 고추와 콩을 재배한 후에 지상부와 뿌리 중 Cd의 안정동위체의 분포를 나타낸 것이다. 토성에 관계없이 광미사 무처리구와 처리구 모두에서 고추와 콩의 열매에는 Cd 안정동위체 중 Cd<sup>112</sup>, Cd<sup>114</sup>, Cd<sup>116</sup>이 주로 존재하는 형태였으며, 뿌리에서는 광미사가 처리되지 않은 고추 처리구의 뿌리를 제외하고는 콩과 고추의 지상부에서 식물체 내에 Cd 안정동위체 존재비는 전 처리구에서 모든 Cd의 안정동위체의 존재비가 증가되었고 각 동위체별 존재비율도 지상부에서 증가하는 결과를 보였다. 식물에 의한 Cd 안정동위체의 흡수 선택성에 대한 연구결과는 밝혀진 것이 없으나 콩과 고추의 식물체 중에 8개의 안정동위체 중 질량이 가장 높은 Cd<sup>116</sup> 동위체가 식물체 지상부에 존재하는 Cd 안정동위체 중에서 주종을 이루고 있었다. 이러한 결과는 토양 중 Cd 이 식물에 흡수되는 기작에 있어서 질량이 상이한

동위체 간에 차별성이 있는 것으로 생각된다. 이러한 토양 중 Cd의 행동과 식물에 의한 흡수에 있어 Cd 안정동위체 간에 흡수관계에 대한 이해와 Cd의 환경위해성 평가에 있어 단순히 Cd 농도에 의한 총량적 평가보다 Cd 동위체별 위해성 기여 정도에 대한 이해가 뒷받침되어야 환경에서 Cd 뿐만 아니라 중금속에 대한 과학적인 관리가 되어질 수 있다고 생각되며 이를 위한 연구가 금후 보완되어지는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

**요 약**

본 연구는 모재가 상이한 산지토양과 폐광인근 지역에 광미사 중 Cd 안정동위체의 분포와 토양 중에서 Cd 안정동위체 간의 관계를 해석하고, Cd 안정동위체별 식물흡수 정도를 조사하기 위하여 광미사를 처리하고 고추와 콩을 재배하면서 식물체 지상부와 뿌리 중에 Cd의 안정동위체 분포에 대하여 조사하였다. 모재가 상이한 3가지(화강암, 변성암, 퇴적암) 토양에서 Cd의 8개 안정동위체(Cd<sup>106</sup>, Cd<sup>108</sup>, Cd<sup>110</sup>, Cd<sup>111</sup>, Cd<sup>112</sup>, Cd<sup>113</sup>, Cd<sup>114</sup>, Cd<sup>116</sup>)들의 토양 중 존재비는 토양별 차이가 없었다. 그러나 토양 모재차이에 관계없이 토양 중 Cd의 안정동위체 간에 관계는 크게 4가지의 분포특성을 나타내었다. Cd<sup>106</sup>/Cd<sup>111</sup> 간에는 직선형관계, Cd<sup>114</sup>/Cd<sup>108</sup> 간에는 2차식관계, Cd<sup>110</sup>/Cd<sup>106</sup> 간에는 역2차식 관계, Cd<sup>110</sup>/Cd<sup>113</sup> 간에는 클러스터형 관계를 보였다. 콩과 고추 중에

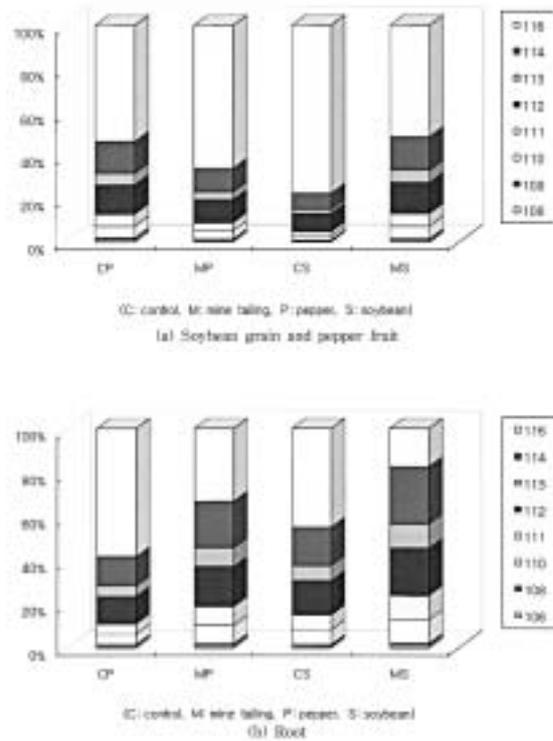


Fig. 4. Distribution of Cd stable isotopes in (a) soybean and pepper (upper) and (b) their roots (lower) in the sandy loam soil.

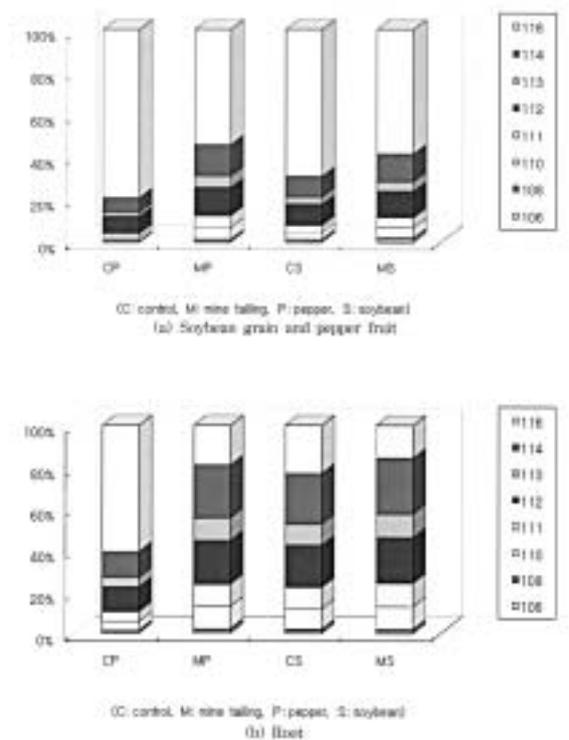


Fig. 5. Distribution of Cd stable isotopes in (a) soybean and pepper (upper) and (b) their roots (lower) in the clay loam soil.

Cd은 안정동위체 중  $Cd^{116}$ ,  $Cd^{114}$ ,  $Cd^{112}$ 이 주를 이루었고 존재비로는  $Cd^{116}$ 이 가장 많았다. 반면 콩과 고추의 뿌리에서는  $Cd^{116}$ 의 존재비가 감소하고 다른 7종류의 Cd 안정동위체 존재비가 상대적으로 증가하는 경향을 보였다.

## 인 용 문 헌

- Ahnstrom, Z.A. and D.R. Parker. 2001. Cadmium reactivity in metal-contaminated soils using a coupled stable isotope dilution-sequential extraction procedure. *Environ Sci Technol.* 35:121-126.
- Camusso, M., R. Balestrini, W. Martinotti, and M. Arpini. 1999. Spatial variations in trace metal and stable isotope content of autochthonous organisms and sediments in the river Po system (Italy). *Aquatic Ecosystem Health and Management.* 2:39-53.
- Catherine Eimers, M., R. Douglas Evans and P. M. Welbourn. 2002. Partitioning and bioaccumulation of cadmium in artificial sediment systems: application of a stable isotope tracer technique. *Chemosphere.* 46:543-551.
- Crews, H.M. 1998. Speciation of trace elements in foods, with special reference to cadmium and selenium: is it necessary? *Spectrochimica Acta.* 27 : 213-219.
- Dietz, R.,F. Riget, K.A. Hobson, M.P. Heide-Jorgensen, P. Moller, M. Cleemann, J. de Boer, and M. Glasius. 2004. Regional and inter annual patterns of heavy metals, organochlorines and stable isotopes in narwhals (*Monodon monoceros*) from West Greenland. *The Science of The Total Environment.* 331:83-105.
- Frank, W., R. Mark, M. Klaus, and M. Carsten. 2003. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 23:4639-4654.
- Ministry of Environment. 2003. Standard Test Method for Soil Pollution.
- Richard, A.V., and G.R. Philip. 2001. Cadmium Absorption in Women Fed Processed Edible Sunflower Kernels Labeled with a Stable Isotope of Cadmium<sup>113</sup>. *Environmental Research.* 87:69-80.
- Sands, D.G., K.J.R. Rosman, and J.R. de Laeter. 2001. A preliminary study of cadmium mass fractionation in lunar soils. *Earth and Planetary Science Letters.* 186:103-111.
- Shaun A.W. and C.H. Thomas. 2003. Pb and <sup>111</sup>Cd through bark of mature sugar maple, white ash and white pine: a field experiment. *Environmental Pollution.* 121:39-48.
- Suzuki, K.T., C. Sasakura, and M. Ohmichi. 1997. Binding of endogenous and exogenous cadmium to glutelin in rice grains as studied by HPLC/ICP-MS with use of a stable isotope. *J. Trace Elem. Med. Biol.* 11:71-76.
- US EPA. 1996 Microwave assisted acid dissolution of sediments, sludges, soils and oils. 2nd ed. USEPA Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC.