

溶媒抽出에 의한 소나무(*Pinus densiflora* L.) 樹幹部에서의 Cd 移動성에 관한 研究^{1*}

申旻媛 · 趙南勳 · 金貞圭²

Study on the Mobility of Cd Ion Using Extraction by Solutions in Stem Wood of *Pinus densiflora* L.^{1*}

Kyungwon Shin, Namhoon Cho and Jeong-Gyu Kim²

요 약

수간조직의 연료화학분석(dendroanalysis)을 통해, 강원도 비오염 지역에서 성장한 한국소나무(*Pinus densiflora* L.) 성숙목의 연륜에 따른 Cd 총농도 분포 곡선과 Cd의 화학적 결합 형태를 알아보고자 본 연구를 수행하였다.

수간조직 내 Cd 총농도는 건식법에 의하여 분석하였고 Cd의 추출을 위한 추출용액으로는 증류수, 0.01M 용액의 구연산, 사과산, CaCl₂, MgCl₂, Na₂EDTA를 이용하였다. 이때 추출용액에 따라 추출되어지는 각각의 Cd 농도는 총농도를 대신하여 Cd 전체를 추출한 Na₂EDTA 용액에 의한 추출농도를 기준으로 하여 퍼센트로 나타내었다.

Cd의 총농도 분포곡선은 목재부 안쪽의 심재 조직으로부터 바깥쪽 변재 조직으로 감소하는 경향을 보였으며 이행재를 지나면서 급격하게 그 농도가 떨어졌다. Cd 추출능은 물이 제일 낮았고 MgCl₂ < CaCl₂ < 사과산 < 구연산 < Na₂EDTA(전체 Cd 추출)의 순서를 보였다. 가장 낮은 추출능을 보인 물은 연륜에 따라 7%-30%를 추출한 반면 구연산은 60-95%까지 이르렀고 Na₂EDTA는 총 Cd를 추출하였다. 이때 물과 유기산에 의한 추출능은 언제나 심재조직에서 변재조직으로 가면서 증가하는 반면에 중성염의 경우에는 증가 경향을 보이다가 형성층에 가까워서 갑자기 감소하는 경향을 나타내었다.

본 실험은 수액성분에 해당하는 증류수, 중성염, 유기산 용액에 의한 수간의 목부조직 내 Cd 추출능을 분획 별로 구분하여 목부조직 내 Cd의 결합 형태를 결합 세기의 관점에서 알아보았다. 목부조직에 있는 Cd이 수용성인가 또는 추출용액에 의해 목부조직으로부터 교환되어질 수 있는 가능성이 있는가에 대해서 분획별로 논의하였다. 결과는 이전의 *Quercus petraea*와 *Pinus sylvestris*의 목부조직 내 Cd 추출실험과 비교하였으며, 소나무 연륜에 따른 Cd의 분포 곡선이 오염에 대한 역사적 변화를 나타낼 수 있는 가에 대해 실험 결과를 바탕으로 문제점을 제시하였다.

SUMMARY

In order to understand the chemical binding forms of Cd in terms of its binding strength in wood, the radial distribution of it through dendroanalysis and its different chemical fractions in trunk wood of mature red pine(*Pinus densiflora* L.) trees grown in a relatively unpolluted area, in Kangwon-Province, were examined.

Total Cd concentration in stem wood was determined by dry digestion and H₂O and 0.01 M solutions of citric acid, malic acid, CaCl₂, MgCl₂, Na₂EDTA were used as extracting solutions for Cd. Extracting

¹ 接受 1999年 9月 30日 Received on September 30, 1999.

² 고려대학교 응용생명환경화학과 Dept. of Agricultural Chemistry, Korea University, Seoul 136 - 701, Korea

* 본 연구는 1997년 학술진흥재단이 지원하는 Post Doc.수행 연구비로 진행된 연구결과입니다.

efficiencies of applied solutions were expressed as % of Cd concentration extracted by Na₂EDTA which extracted all Cd instead of Cd total concentration.

Total concentration of Cd decreased from the innermost rings near pith towards the the outermost rings near cambium. Especially through the transition zone this tendency was observed clearly. H₂O was the least effective extractant of Cd, then extracting efficiency increased in the order MgCl₂ < CaCl₂ < Malic acid < Citric acid < Na₂EDTA (extracted all Cd). According to the radial position, extracting efficiency of Cd was ranging from 7 to 30% by H₂O and even from 60 to 95% by citric acid. The Cd extracting efficiencies of H₂O and organic acids increased continuously from the stem center to outermost annual rings, whereas salts showed somewhat different tendency, suddenly decreasing near the outermost ring.

The results are discussed with regard to the different chemical binding forms of Cd and the mobility of Cd in wood and comparable with ones in previous studies on *Pinus sylvestris* and *Quercus patraea*. According to the results, usefulness of radial distribution pattern of Cd in pine tree trunks for retrospective biomonitoring is questioned.

Key words : *Pinus densiflora*, Cd, dendroanalysis, Cd extracting efficiency

서 론

토양으로부터 뿌리를 통해 흡수되는 수분은 무기염류 뿐 아니라 식물체내에서 생리적 역할은 밝혀지지 않고 독성만이 밝혀진 Cd과 같은 중금속과 함께 각 기관으로 목부조직을 통하여 이동한다 (Zimmermann, 1974). 산업화와 도시화로 요약되어지는 현대사회는 각종 오염의 부작용을 가져 왔으며 1960년대 초에 일본에서 발견된 Itai-Itai 병은 Cd 오염의 심각성이 표면화한 것이다. Cd은 토양 중에 자연적으로 존재할 뿐만 아니라, 비료나 염료생산, 착색과정, 건전지생산 및 하수 슬러지 등에 의한 인위적인 활동에 의해 토양 중에 존재한다 (Adriano, 1986). 경제성 우선과 인간 중심의 단기적 안목에서 이뤄지는 산업 정책은 오염 문제를 계속 야기함에 따라 이에 대한 해결책을 필요로 하고 있다. 해결의 시작은 오염원의 변천과정과 인류활동의 관계에 대한 체계적인 평가를 근거로 한 환경 정책을 통해서 이루어져야 한다. 이를 위해서는 오염의 종류와 세기의 변이 과정 속에 일어난 효과를 보여줄 수 있는 축적된 자료가 밀받침되어야 하지만 대부분의 경우 실질적인 자료를 얻을 수가 없다. 따라서 중금속 오염의 경우에는 자연물에서 이를 얻기 위한 시도가 이루어져 왔다.

자연물들 중에서 수목은 지구상 분포가 넓고 다른 생명체보다 상대적으로 오랜 세월 수명을 유지할 수 있으며, 특히 온대지역에서 자란 경우 해마다 생장을 구분 짓는 연륜을 갖고 있다. 이같은 특성 때문에 수목의 수간조직에 들어있는 원소의 연륜별 총농도 분포곡선은 환경의 오염 진행을 나

타낼 수 있는 지표가 될 수 있다는 가능성이 제시되었다 (Burton, 1985; Cutter and Guyette, 1993). Gilboy 등 (1976)에 의해서 이러한 실험적 방법을 연륜화학분석법(dendroanalysis)이라고 이름 붙여졌으며 이는 연륜 형성시기에 따라 해당 원소의 농도를 분석하여 그래프에 나타내는 것이다. 이 방법은 연륜폭의 분석을 통해 수목 생장기간 동안의 온도, 강수량 관계를 알아보는 연륜연대학(dendrochronology)과 연륜의 화학적 분석의 형태적 변화로서 생태학적인 변화를 유추해 내는 연륜생태학(dendroecology)의 한 응용이다. 연륜의 특성은 수목 생장기에 유관속 형성층의 활성도에 의해서 조절되는 분화과정에 의해서 결정되어 지기 때문에 새로이 만들어지는 목부조직은 환경과 밀접한 연관성을 이루며 연륜폭은 기후 조건과 상당한 연관성을 갖는다(Schweingruber, 1988).

중금속의 오염역사와 연륜 화학 분석에서의 상관관계에 대해서 일부 논문은 높은 연관성을 보인다고 주장(Guyette 등, 1991; Kudo 등, 1993)하는 반면에 또 다른 한편에서는 상관성이 없는 것으로 부정적인 결론(Trüby, 1988; Long과 Davis, 1989)을 내리고 있다. 연륜 중 미량원소를 환경지표로 이용하기 위한 중요한 전제 조건은 토양의 유효태 무기양분이 일단 흡수되어 목부조직을 만든 후에는 이들의 수간 내에서의 수평, 수직 이동에 대한 부정이기 때문에 이와 같은 상반된 연구 결론에 대한 접근은 무엇보다도 목재조직에 일단 축적이 된 원소가 이동되어지는가에 대한 연구에서부터 이루어져야 한다. 목부조직의 음전기를 띠고 있는 세포벽에 결합하고 있는 양이온 (Wolterweck, 1987a,

1987b)은 이동 면에서 수액에 녹아있는 양이온 보다 이동성이 떨어질 것이며, 세포벽의 양이온 결합 부위는 언제나 수액 내 양이온들과 화학 평형을 이루면서 흡착과 탈착을 계속한다. 따라서 양이온의 이동성 연구를 통해서 목부조직에 있는 금속의 분포곡선이 시간의 경과에 상관없이 안정성을 보일 수 있는가에 대한 결과를 예측하고, 장기적 안목에서 잠재적 이동성을 나타내는 지표로 삼을 수 있다. 현재까지는 수간조직에서의 미량 원소의 이동성과 결합형태 및 그에 따른 결합세기에 관한 연구는 미비한 실정이다. 이전의 실험에서는 Cd과 Pb의 연륜에 따른 총농도 분포곡선과 다양한 추출용액에 의한 추출능이 *Quercus petraea* (Balk와 Hagemeyer, 1994)와 *Pinus sylvestris* (Hagemeyer와 Shin, 1995)를 대상으로 하여 수행되었다. 따라서 본 실험에서는 50년 이상된 소나무 성숙목을 시료로 하여 수간 목부조직에 있는 Cd의 결합형태를 조사하기 위하여 수액의 주요 구성 성분일 뿐 아니라 Cd에 대한 양이온 교환과 결합에 대한 기작과 세기를 달리하는 다양한 추출용액을 일정 농도로 하여 목부조직 내 Cd을 추출하였다. 실험 결과를 이전의 실험 (Balk와 Hagemeyer, 1994; Shin, 1996)과 비교하였으며 생리적 활성이 있는 변재 조직과 생리적 활성이 없는 심재조직간의 진행과정에 따른 차이를 보기 위하여 이행부위도 고려하였다.

재료 및 방법

1. 조사대상 지역 및 목재 단판 채취

강원도 평창군의 임야에서 자라는 3 개체의 한국 소나무를 실험대상으로 하였다. 이들 소나무 성장지역의 Cd 토양 오염은 무시할 수 있었다 (Table 1). Cd이 오염되지 않은 지역에서 자란 소나무를 택한 이유는 Cd의 연륜에 따른 분포곡선을 해석할 때, 오염에 따른 환경 요인의 변화와 수목자체의 생리학적 변화를 함께 하는 것보다 우선적으로 후자의 경우만 고려하고자 했기 때문이다. 이들은 모두 정상적인 생육 상태를 보인 50년 이상 자란 성숙목으로서, 1997년 3월 나무를 자른 직후에 지면으로부터 약 50cm 떨어져서 약 15cm 두께의 목재 단판을 실험 재료로 취하였다. 각각의 목재 단판들은 수거 직후 비닐 봉투에 넣어 실험실로 운반한 직후 -40℃ 냉동고에 실험을 할 때까지 보관하여, 시료 채취 후 일어날 수 있는 수간조직 내 Cd 이동을 최소화하였다.

Table 1. Physico-chemical properties of sampling site

Identification of soil sample	pH		Organic matter (%)	CEC (cmol(+)/kg)	Cd (mg/kg)
	H ₂ O	KCl			
Top soil	5.71	3.70	6.53	17.0	<0.01
Sub soil	5.60	3.80	5.90	17.7	<0.01

2. 목재시료 준비

냉동상태의 목재 단판을 약 30분 정도 상온에서 녹인 후에 연륜에 따른 나무의 나이를 조사하고 10년 단위씩 해당연도 (1950, 1960, 1970, 1980, 1990년)에 따라 연륜별로 끝이 단단하고 납작한 도구로 한 켜씩 분리했다. 이 때 한 켜는 해당연도를 중심으로 2-4년의 주변 연륜의 목재가 합쳐졌다. 이것들을 만나질 정도 상온에서 말린 후, 종이 봉지에 넣고 목재 내 Cd의 화학 변화가 이뤄지지 않도록 60℃ 송풍 건조기에서 일주일 정도 건조시킨 다음 꺼내어서 작두로 가능한 얇고 작게 만들었다. 최종적으로는 이 조각들을 시중에서 쉽게 구할 수 있는 가정용 전기 분말 분쇄기로 2-4mm³ 이내의 분말을 만들어서 실험하였다.

생리적 활성이 있는 변재조직으로부터 생리적 활성이 멈추는 심재조직으로 변해가는 과정 중에 있는 변이부위는 육안에 의해서도 쉽게 구별할 수 있었다. 변재조직은 심재조직에 비해 밝은 나무색을 띠었으며 조사대상 한국 소나무들에서는 1965년을 전후하여 심·변재부의 수분이 관찰되었으며 이는 변재조직이 20-30여년 지속한다는 한국 소나무의 일반적인 견해와도 일치하였다.

3. 목재 시료의 분해

Cd의 목부조직 내 연륜별 총농도를 얻기 위하여 건식법을 따랐다. 건식법은 우선 목재 시료 분말을 105℃ 오븐에서 2-3일간 무게의 변화가 없을 때까지 건조한 후 데시케이터에서 상온까지 식힌 후에 5g을 뚜껑있는 사기그릇에 담아 300℃이상의 모래 열판에서 시료를 완전히 탄화시킨 후에 다시 500℃ 회화로에 넣어 15시간 동안 회화시킨 뒤 진한 질산 용액 2ml와 HClO₄ 2ml 혼합 용액을 넣어 150℃ 모래 열판에서 서서히 가열하여 용해시킨 후 증류수로 일정용량(15ml)을 만들었다. 3번의 반복 실험을 하였다.

4. 추출용액 준비

6가지의 추출용액 (증류수, 사과산, 구연산, CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2EDTA)을 이용하였다. 증류수를 제외한 모든 추출 용액의 농도는 모두 0.01M로서 증류수를 용매로 하여 표준화하였다. 이 때 추출용액에는 추출 과정 중에 일어날 수 있는 완충용액의 영향을 고려하여 이의 첨가는 하지 않았다. 추출 용액에 대한 추출 전후의 pH 변화는 Table 2와 같다.

Table 2. Extracting solutions and their pH values before and after extraction of wood chips of *Pinus densiflora*. All extracting solutions were dissolved in deionized water.

Extraction solution	Concentration (mol/L)	pH	
		Before	After
H_2O	-	5.6	4.7
MgCl_2	0.01	5.4	4.4
CaCl_2	0.01	8.4	4.0
Malic acid	0.01	2.5	3.0
Citric acid	0.01	2.4	2.9
Na_2EDTA	0.01	4.6	4.3

5. 추출 과정

목재 시료 분말 10g을 각 추출용액 300ml와 잘 섞은 후 플라스크에 넣고 200rpm에서 3시간 진탕 배양하여 화학 평형에 도달하게 한 뒤, 추출되어진 용액은 화학분석할 때까지 냉동고에 보관하였다. 3번의 반복 실험을 수행하였다.

6. 화학분석

Cd의 총농도와 추출용액의 Cd농도는 모두 오븐식 원자흡광광도계 (graphite furnace AAS)에 의해서 분석하였다. Cd 총농도 측정시 공시료는 0.2% 질산 용액으로 하였고, 각 추출용액에 대해서는 추출용액 자체를 공시료로 하여 교정하였다.

7. 토양분석

각각의 채취한 소나무 주변 토양을 낙엽층을 제거한 뒤 표토(0-10cm)와 심토(10-20cm)로 나누어 3반복 실험하였다. 농업기술연구소에서 제안한 토양화학 분석법 (1988)에 따라 분석한 토양의 이화학적 성은 Table 1에 나타났다. Cd의 가용태 농도는 풍건 상토 10g에 0.1N HCl 검출 용액 50ml

를 30℃, 200rpm으로 1시간 동안 진탕시킨 후, 회분 없는 여과지로 여과하여 그 여액을 불꽃식 원자흡광광도계 (Flame AAS)로 분석하였다.

결과 및 고찰

조사된 한국 소나무 3개체의 Cd 총 농도의 평균 값에 대한 연륜별 분포곡선은 Fig. 1과 같다. Cd 총농도는 목재 안 쪽의 심재 조직으로부터 바깥쪽 변재 조직으로 갈수록 줄어드는 경향을 보였으며 이행재를 지나면서 농도의 변화가 확실하였다. Cd 농도는 42-75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 범위를 보였다 (Fig. 1).

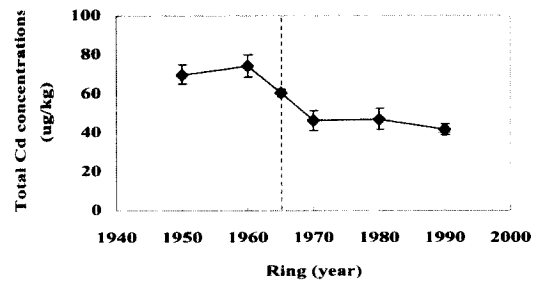


Fig. 1. Radial distribution of Cd in stems of *Pinus densiflora* L. from Kangwon province (Wood disks taken 0.5m above ground). The broken vertical line denotes the sapwood-heartwood boundary. Means \pm S.D. of three trees).

증류수와 0.01M로 농도를 표준화한 추출용액은 각각 추출능이 상이하게 나타났으며 같은 추출용액이라도 연륜에 따라 그 값이 달랐다. 대표적인 합성 킬레이트제인 Na_2EDTA 는 모든 연륜 부위에서 목재가 함유하고 있는 총 Cd를 추출하면서 사용한 추출용액 중 최고값을 보였다. 유기산인 구연산과 사과산 또한 높은 Cd 추출능을 보였는데 심재부위로부터 변재부위로 향하면서 증가하는 경향을 보였다 (Fig. 2). 형성층 가까운 변재부위에서는 Cd 추출이 85% 이상이었고 안쪽 심재부위에서도 60% 이상의 값을 나타냈다. 반면에 염의 일종인 CaCl_2 와 MgCl_2 는 심재부위 안쪽에서 변재부위 쪽으로 가면서 증가하다가 형성층 부근에서 갑자기 추출능이 떨어졌다. 목재 부위에 따라 Cd 추출은 CaCl_2 는 50-85%, MgCl_2 는 40-60%로서 추출능은 달랐지만 연륜에 따른 경향성은 서로 일치했다. 추출용액 중 가장 추출능이 낮은 것은 증류수로서, 심재 안 쪽에서는 10%

를 넘지 못했지만 점점 증가하면서 형성층 부근에서는 30%까지 이르렀다 (Fig. 2).

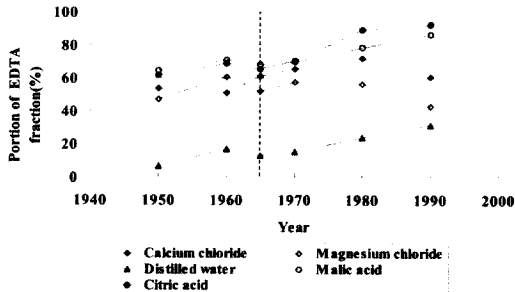


Fig. 2. Percentage of Cd extracted by Na₂EDTA in stem wood of *Pinus densiflora*. (The broken vertical line denotes the sapwood-heartwood boundary. All error bars omitted for clarity. Means of three trees).

한국 소나무에 대한 Cd 총 농도에 대한 분포 곡선은 심재부위에서 변재부위로 가면서 증가하는 경향을 보였는데 이는 비오염 지역에서 성장한 유럽 소나무와 한국 소나무에 대해 이루어진 이전의 보고들과 일치하였다 (Hagemeyer와 Shin, 1995; Kim, 1997). 연륜에 따른 총농도의 분포 곡선은 환경 변화가 실험의 변이요소로서 설정되지 않았어도 원소 그 자체나 수중에 따라 일정한 형식을 나타내고 있다 (Okada 등, 1993a, 1993b). 이와 같은 결과는 아직은 정확히 구명되지 않은 생리학적, 생화학적 기작에 따라 외부 요인에 상관없이 수목 자체가 목부 조직에 원소축적 및 이동에 관한 방식이 존재함을 나타낸다고 할 수 있다. 따라서 연륜 화학 분석법에 의한 원소의 연륜에 따른 분포의 경향성을 환경의 변화만을 직접 연관시켜서 결과를 해석하는데는 주의가 요구된다. 독일 가문비 묘목 실험에서 특정연도에 Cd 이나 Zn (Lohrie, 1994) 또는 Pb (Weinand, 1995)을 흡수하게 한 뒤 몇 년 지나 연륜화학분석을 한 결과 해당 원소는 처리한 해의 연륜에서 높게 나타나는 것이 아니고 심재 가장 안 쪽에서 높게 나타났다. 이는 성장기간 내에 흡수한 원소가 그해 연륜을 만든 후 그 자리에 고정되어 축적되지 않았음을 보여주는 또 다른 예이다.

Cd 추출에 관한 실험을 통해 한국소나무의 목부조직에 존재하고 있는 Cd이 각기 다른 분획으로 나타남으로서 서로 다른 결합세기를 갖고 있음을 간접적으로 나타낸다. 이 결과는 이전의 *P.*

sylvestris (Hagemeyer와 Shin, 1995)와 *Q. patraea* (Balk와 Hagemeyer, 1994) 연구 결과와 일치했다. 목부조직 내에서 상당한 이동성을 갖고 있는 것으로 여겨지는 중류수에 의해 추출된 Cd 분획은 심재부위보다는 변재부위에서 더 높은 편이며 형성층 가까이에서는 30%에까지 이르렀다 (Fig. 2). 식물은 흡수 가용태로 된 원소를 뿌리로부터 이온 형태나 화합물 형태로 흡수하며 이처럼 흡수한 원소는 식물 조직에 흡착되거나 수액을 통해서 계속 이동하며 계절적 요인이나 수령에 따라 유기산의 종류와 농도 변화 (Sauter와 Cleve, 1992)나 수액의 양이온 구성성분은 변할 수 있다. (Glavac 등, 1990a, 1990b, 1990c). 이는 계절에 따른 수액의 변화가 목부조직 내 양이온의 이동과 연륜 내 재배치 (Hagemeyer 등, 1992)의 한 원인일 것이다. 중류수는 이처럼 쉽게 이동하는 수액에 녹아 있는 양이온만을 추출하는 것으로 가정할 수 있다. 수액의 양이온은 카르복실기나 아미노산 같은 유기 분자와 결합되어 있다 (Clark 등, 1986). *Fagus sylvatica*에서는 총 Cd의 1% 이하의 Cd이 수액에 녹아 있음이 밝혀졌다 (Glavac 등, 1990b). 이 실험에서 특이할 만한 것은 소나무의 심재조직에서도 이에 해당하는 분획 (Fig. 2)이 있었으며, 이전의 *P.sylvestris*의 심재 조직에서는 중류수에 의한 추출은 거의 무시되었던 것 (Hagemeyer와 Shin, 1995)에 비하면 상대적으로 높은 값을 보였다. 그러나 공통적으로 소나무류 대상의 두 실험에서 모두 Cd이 심재 조직보다 변재 조직에서 확실히 높은 수치를 보였다. 두 번째 분획은 유기산 (구연산, 사과산)과 Na₂EDTA 용액 또는 CaCl₂ MgCl₂ 용액이 치환기(카르복실기)에 의해 Cd 화합물을 형성하거나 이온 교환에 의해서 목부조직에 이미 결합해 있는 Cd을 추출한 분획이라고 간주할 수 있다. 실제 수액 성분 중에 구연산과 사과산이 풍부하여 이들이 양이온 이동에 관여한다는 것은 이미 알려져 있다 (Clark et al., 1981; Senden et al., 1992). 이것은 대부분이 음전기를 띠고 있는 목부조직의 세포벽에 결합해 있던 Cd을 추출한 것으로서, 목부조직 세포벽에 그대로 있을 것인가 또는 추출 용액의 반응기와 결합할 것인가에 따라 결정된다. 이처럼 항상 수액에 이온 형태나 화합물 형태로 용해되어 있는 원소가 이온 교환 수지역활을 하는 목부조직의 세포벽을 지나가면서 음전기의 세포벽과 수액에 녹아있는 유기 리간드와 경쟁이 일어난다. 이때의 추출능의

세기는 화학적 반응 결합력과 비례한다. 즉, 이온 교환만 가능한 염 용액은 화합물이나 킬레이트를 형성하는 유기산 용액이나 Na_2EDTA 보다 추출 능력이 낮고 이 경우 양이온과 반응하는 카르복실기의 개수가 관여한다 (Martel과 Smith, 1977). 이때의 추출 분획은 중류수에 의해 추출되는 것도 동시에 포함한다. 여기서 Ca^{++} 나 Mg^{++} 가 이온 교환에 의해서 목부조직의 세포벽에 있던 Cd과 치환되어 Cd이 추출되는 것과 카르복실기에 의해서 Cd을 추출하는 유기산과 Na_2EDTA 의 Cd 추출 기작의 상이함은 목재부위 (심재 또는 변재 조직)에 따른 추출능의 서로 다른 경향성을 보여주었다. 이 결과는 이전의 *P. sylvestris*를 대상으로 한 실험과도 일치한다. 즉 Cd을 추출하는 두 기작간의 교환의 추진력은 전자에서는 목부조직에 있는 Cd이 얼마나 강하게 음이온을 띤 세포벽과 붙어 있을 수 있는가에 관한 Cd과 세포벽 음이온과의 친화력 세기인 반면에 후자에서는 카르복실기 같은 유기산의 Cd 반응기 (리간드)가 얼마나 강하게 세포벽에 결합하고 있는 Cd을 떼어 낼 수 있는가 하는 것이 교환추진력 (driving force)이 된다고 가정할 수 있다. 추출능이 목재 부위에 따라 경향성의 차이를 보이는 이유는 교환추진력 차이가 가장 큰 요인일 것이다. 마지막으로 간주할 수 있는 목재조직의 Cd은 Na_2EDTA 용액으로도 추출할 수 없는 형태로서 침전물이나 크리스탈 구조로 되어있는 것으로 *P. sylvestris* 침엽으로부터 크리스탈 형태의 칼슘옥살산이 전자현미경을 통해 관찰되었다 (Fink, 1991). 이전에 *Q. petraea* (Balk와 Hagemeyer, 1994)나 *P. sylvestris* (Hagemeyer와 Shin, 1995) 실험에서 10% 내외로 나타났던 것과는 달리 본 실험에서는 이 같은 분획이 나타나지 않았다.

모든 추출 용액은 Cd 추출시 일어나는 화학반응에 완충용액의 영향을 고려하여 이를 첨가하지 않았다. 따라서 목재로부터 Cd 추출과정 중에 pH 값의 변화를 보였는데 중류수와 반응하고 난 뒤 추출용액 pH는 4.6이었다 (Table 2). 반면에 목재 시료를 유기산과 같은 산성 용액과 반응하면 추출용액의 pH가 증가했고 CaCl_2 나 MgCl_2 용액과 같은 염 용액에서는 추출용액의 pH가 감소하여 항상 목재의 본래 pH와 가까워지는 현상을 나타냈다. 전자의 경우에는 유기산의 수소이온이 목부조직에 있던 Cd 이온이 떨어져 나온 자리에 치환되었기 때문이고 후자의 경우에는 Ca 이온과 Mg 이

온이 목부조직에 가서 붙을 때 Cd 이온뿐만 아니라 수소이온도 추출용액으로 떨어져 나왔기 때문으로 가정할 수 있다. pH 변화가 두 경우 모두 일어났지만 pH 변화에 따른 Cd 추출에는 별로 영향을 보이지 않았음은 *P. sylvestris*에 대한 산·알카리 용액에 의한 Cd 추출 실험 (Shin, 1996)을 통해서 알 수 있었다. 즉, 목부조직 내에 있는 Cd은 강한 산성 (pH 0-2)이나 강한 알카리성 (pH 12-14)에서만 추출될 뿐 본 실험에서 보여지는 pH 4-pH 8의 변화 영역에서는 pH 그 자체가 Cd 추출에 영향을 미치지 않았다.

결론적으로 본 실험은 이전의 목재에서의 Cd 추출 실험에서와 일치하여 목부조직에 있는 상당량의 Cd이 축적되었던 후에 수액의 이동에 따라 변화할 수 있음을 보여준다. 또한 중금속이 오염된 지역에서 자란 소나무가 상대적으로 오염되지 않은 지역에서 성장한 소나무에 비해 상당히 많은 중금속을 함유한다는 것 (Kim, 1997)은 밝혀졌지만, 이때 총 중금속의 분포곡선이 환경요인의 변화와 비례하여 증가하지는 않았다. 따라서 연륜 화학분석법에 의해 Cd과 같은 중금속의 환경적 변화를 추이할 수 있다는 견해를 일반화할 수 없음을 보이고 있다. 앞으로 본 실험의 결과를 토대로 연륜에 따른 농도 변화의 분포곡선을 해석할 때 주의가 따라야 할 것이며 아울러 연륜 내 중금속의 축적에 관한 기작을 밝히는 연구와 추출 분획에 관한 정확한 동정에 관한 연구가 이루어질 때 보다 적절한 수종에 따른 원소의 변이 추이에 대한 해석이 이루어질 것이다.

사 사

소나무시료를 제공한 최대목님, 소나무시료를 채취할 때 동행한 이창호님께 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. 농업기술연구소 1988. 토양화학분석법.
2. Adriano, D.C. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag. New York / Berlin / Heidelberg / Tokyo.
3. Balk, G. and J. Hagemeyer, 1994. Extractions of Cd and Pb from stem wood of oak trees (*Quercus petraea* [MATT.] Liebl.) with various solutions. Angew. Bot. 68 : 191-194.

4. Burton, M.A.S. 1985. Tree kringing. In : Historical monitoring. A technical report. Monitoring and Assessment Research Center. London.
5. Clark, C.J., P.T. Holland and G.S. Smith. 1986. Chemical compositions of bleeding xylem sap from kiwi fruit vines. *Annals of Botany* 58 : 353-362.
6. Cutter, B. E. and R. P. Goyette. 1993. Anatomical, chemical and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *J. Environ. Qual.* 22 : 611-619.
7. Donnelly, J.R., J.B. Shane and P.C. Schnabel. 1990. Lead mobility within the xylem of red spruce seedlings : Implications for the development of pollution histories. *J. Environ. Qual.* 19 : 268-271.
8. Fink, S. 1991. Comparative microscopical studies on the patterns of calcium oxalate distribution in the needles of various conifer species. *Bot. Acta* 104 : 306-315.
9. Gilboy, W.B., R.E. Tout and N.M. Spyrou. 1976. Dendroanalysis : The study of trace elements in tree rungs. Proc. ERDA x-ray and gamma-ray symp. Ann Arbor, May 19-21, 164-165.
10. Glavac, V., H. Koenies and U. Ebben. 1990a. Seasonal variations in mineral concentrations in the trunk xylem sap of beech (*Fagus sylvatica* L.) in a 42-year-old beech forest stand. *New Phytol.* 116 : 47-54.
11. Glavac, V., H. Koenies and U. Ebben. 1990b. Seasonal variation and axial distribution of cadmium concentrations in trunk xylem sap of beech trees (*Fagus sylvatica* L.). *Angew. Botanik* 64 : 357-364.
12. Glavac, V., H. Koenies and U. Ebben. 1990c. Seasonal variation of calcium, magnesium, potassium, and manganese contents in xylem sap of beech (*Fagus sylvatica* L.) in a 35-year-old limestone beech forest stand. *Trees* 4 : 75-80.
13. Guyette, R. P., B. E. Cutter and G. S. Henderson. 1997. Long term correlations between mining activity and levels of Pb and Cd in tree rings of eastern cedar. *J. Environ. Qual.* 20 : 146-150.
14. Hagemeyer, J., A. Lulfsmann, M. Perk and S.W. Breckle. 1992. Are there seasonal variations of the trace element concentration (Cd, Pb, Zn) in wood of *Fagus* trees in Germany? *Vegetatio* 101 : 55-63.
15. Hagemeyer, J. and K. Shin. 1995. Extraction of Cd and Pb from stem wood of pine (*Pinus sylvestris* L.) trees with various solutions. *Angew. Botanik* 69 : 55-59.
16. Kim, J. 1997. Analysis of heavy metals in tree rings of *Pinus densiflora* grown in industrial and non industrial area. Proc. of the East Asia Workshop on tree ring Analysis, W.K. Park (ed.), Cheongju, Korea : 105-111.
17. Kudo, A., Suzuki, T., Santry, D.C., Mahara, Y., Miyahara, S. & Garrec, J.P. 1993. Effectiveness of tree rings for recording Pu history at Nagasaki, Japan. *J. Environ. Radioactivity* 21 : 55-63.
18. Lohrie, K. 1994. Die radiale Verteilung von Cd und Zn in Jahrringen von Fichten (*Picea abies* [L] Karst) nach einjährigem Wachstum auf kontaminiertem Substrat. Diplomarbeit Univ. Bielefeld.
19. Martell, E.A. and Smith, R.M. 1977. Critical stability constants. Vol. 3. Other organic ligands. Plenum Press. New York.
20. Okada, N., Y. Katayama, T. Nobuchi, Y. Ishimaru and A. Aoki. 1993a. Trace elements in the stems of trees V. Comparison of radial distributions among softwood stems. *Mokuzai Gakkaishi* 39(10) : 1111-1118.
21. Okada, N., Y. Katayama, T. Nobuchi, Y. Ishimaru and A. Aoki. 1993b. Trace elements in the stems of trees VI. Comparison of radial distributions among hardwood stems. *Mokuzai Gakkaishi* 39(10) : 1119-1127.
22. Sauter, J.J. and B. Van Cleve. 1992. Seasonal variation of amino acids in the xylem sap of *Populus X canadensis* and its relation to protein body mobilization. *Trees* 7 : 26-32.
23. Schweingruber, F.H. 1987 : Tree rings : Basics and applications of dendrochronology. Kluwer

- Academic. Dordrecht, Holland.
24. Senden, M.H.M.N., A.J.G.M. Van Der Meer and H.Th. Wolterbeek. 1995. Effects of cadmium on longitudinal and lateral xylem movement of citric acid through tomato stem internodes. *Acta Bot. Neerl.* 44(2) : 129-138.
 25. Shin, K. 1996. Chemical fractions of Cd, Pb and Zn in trunk wood of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) Ph.D dissertation. Univ. of Bielefeld, Germany.
 26. Trüby, P. 1988. Bleiverteilungen in Waldbäumen unterschiedlich belasteter Standorte. *Angew. Botanik* 62 : 93-104.
 27. Weinand, T. 1995 : Die radiale Verteilung von Blei über den Stammquerschnitt von Fichten [*Picea abies* (L.) Karst] nach einjährigem Wachstum auf Substrat verschiedener Kontaminationsstufen. Diplomarbeit Univ. Bielefeld.
 28. Wolterbeek, H.Th. 1987a. Cation exchange In isolated xylem cell walls of tomato. I. Cd^{2+} and Rb^{+} exchange in adsorption experiments. *Plant, Cell and Environment* 10 : 39-44.
 29. Wolterbeek, H.Th. 1987b. Relationship between adsorption, chemical state and fluxes of cadmium applied as $Cd(NO_3)_2$ in isolated xylem cell walls of tomato. *Journal of Experimental Botany* 38(188) : 419-432.
 30. Zimmermann, M.H. 1974. Transport in the xylem. In : Zimmermann M.H. & Brown C.L. (ed.) : *Trees structure and function*. Springer Verlag, Berlin / Heidelberg / New York. 169-220.