

LA-ICP/MS를 이용한 담수 어류 이석 내 금속 원소 농도 분석

박현우 · 윤숙희 · 박재선 · 임보라 · 이혜리 · 최종우*

국립환경과학원 환경측정분석센터

Analysis of the Concentration of Metal Elements in Freshwater Fish Otolith Using LA-ICP/MS. Hyun Woo Park (0000-0003-3658-9497), Suk-Hee Yoon (0000-0003-2224-8632), Jaeseon Park (0000-0003-2660-5924), Bo-Ra Lim (0000-0002-1188-2112), Hyeri Lee (0000-0001-8260-8076) and Jong Woo Choi* (0000-0003-2331-3213) (Environmental Measurement and Analysis Center, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Republic of Korea)

Abstract In this study, the possibility of a follow-up study on environmental pollution in domestic freshwater was identified by analyzing fish otoliths using Laser ablation-inductively coupled mass spectrometry (LA-ICP/MS). Fish otolith are known to be affected by the environment in which fish live. As a result, research on this subject is active in many countries; however, this is not the case in Korea. Therefore, in this study, the possibility of tracing environmental pollution using fish otoliths was identified by analyzing the components of metal elements used as indicators for environmental pollution. For the component analysis of metallic elements LA-ICP/MS, which can shorten analysis time by reducing the pretreatment process, was used. Sampling was conducted by dividing the research and the background area and carp, a freshwater species, was selected as the experimental fish species subject. Based on the established LA-ICP/MS conditions, the concentration of the metallic elements in the fish otoliths collected in the research area was $2202.9 \text{ mg kg}^{-1}$, 2.03 times higher than the $1,086.3 \text{ mg kg}^{-1}$ in the background area. All elements except for Li and U, were found to be higher in the research area than in the background area. Compared with the sediment measuring net analysis data, the distribution tendency of Zn, Pb, and Cu in sediment metal element concentrations in the two regions and distribution of metal element concentration in fish otoliths were similarly shown. These results confirm that fish otoliths can be used to track environmental pollutants, such as in sediments.

Key words: otolith, LA-ICP/MS, metal, laser ablation

서 론

어류의 내이에는 평형감지기관으로 보이는 소낭(sacculus), 통낭(utricle) 그리고 호(lagena) 또는 과상체가 부착되어 있고, 그 각각에는 내벽 분비물에 의해 형성된 딱

딱한 석회질 돌이 들어 있다. 소낭의 돌을 편평석(sagitta), 통낭의 돌을 역석(lapillus) 그리고 호의 돌을 성상석(asteriscus)이라 하며 이 돌들을 이석(otolith)이라 한다(Fig. 1). 소낭에 들어 있는 돌이 그 중에서 가장 크고, 일반적으로 이석이라 하면 편평석(sagitta)을 의미한다. 이석은 어류의 성장이 빠른 시기에 빨리 자라고 성장이 멈추는 추운 시기에는 생성이 느리거나 멈추기 때문에 불투명대(opaque zone)와 투명대(translucent zone)가 형성된다. 일반적으로 어류의 성장이 빠른 시기에 불투명대가 형성되고, 성장이 느

Manuscript received 4 November 2019, revised 22 November 2019, revision accepted 25 November 2019
* Corresponding author: Tel: +82-32-560-8383, Fax: +82-32-560-7905, E-mail: cjl111@korea.kr

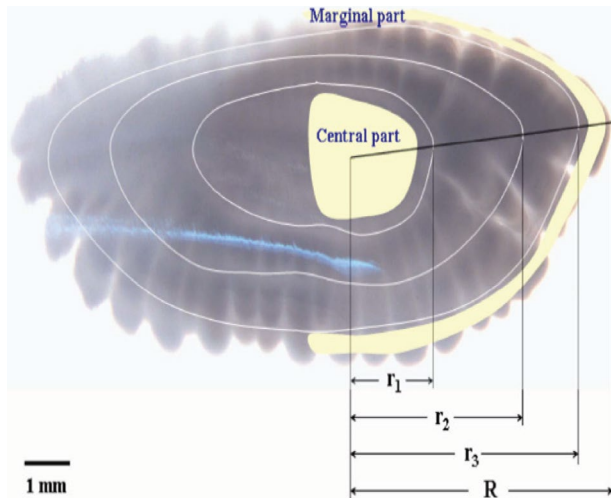


Fig. 1. Sagittal plane of walleye pollock otolith, showing otolith radius (R) and ring radius at age $n(r_n)$.

린 시기에 투명대가 형성되는 것으로 알려져 있다(Reeder, 1983; Campana, 1985; Brothers, 1987; Yang, 2008).

어종에 따라 차이가 있지만, 이석은 주로 탄산칼슘(CaCO_3) 성분의 아라곤나이트(Aragonite) 96%, 단백질을 포함한 유기물 복합체 3%, 30여 종의 미량원소가 나머지 1%를 차지하고 있다. 또한 어류의 타 조직과는 달리 한번 형성되면 더 이상의 화학반응이 일어나지 않는 안정된 상태가 되기 때문에 이러한 화학조성의 차이는 어류의 서식 환경 차이를 나타내는 정보 저장소 역할을 하게 된다. 이런 이석 내 화학조성의 차이를 어류 생태학에 접목시키는 연구는 1990년대에 들어와 활발하게 연구되어 왔으며, 어류의 연령뿐만 아니라 어류의 분포, 회유경로, 산란군 구분, 어류가 살았던 해양환경의 특성을 밝히려는 다양한 연구들이 시도되고 있다(Kalish, 1991a, b; Gauldie, 1998; Campana, 1999; Kenney, 2002).

레이저 절제 유도결합플라스마 질량분석법(이하 LA-ICP/MS)은 ICP/MS의 감도와 포인트 샘플링 기법의 장점을 결합한 방법으로 최근 여러 분야에 적용되고 있다. LA-ICP/MS는 시료의 전처리가 간단하고 짧은 시간 안에 분석할 수 있으며, 검출한계가 낮은 것이 장점이다(Nesbitt, 1998; Aria, 2004). 과거 80년대에는 laser energy 및 beam size의 조절이 어렵고, 정밀도와 정확도가 낮은 문제점을 갖고 있었으나, 최근 pulsed ND:YAG laser나 excimer laser를 이용하여 1~200 μm 직경의 laser beam으로도 시료 분석이 가능하게 되어 다양한 고체 분석 분야에 적용되고 있다(Abduriyim, 2006).

이러한 추세에 따라 해양환경뿐만 아니라 담수에서 서

Table 1. Comparison of the average concentration of metallic elements measured over a period of three years in regional sediments (Water Environment Information System, NIER).

Area	Zn	Pb	Cu	Cr	Ni	As	Cd	Hg	Li
	(mg kg ⁻¹)								
Research area	569	77.4	41.4	61.2	37.0	84.9	7.6	0.2	67.6
Background area	129	34.8	34.7	67.8	33.3	23.1	0.4	0.1	59.1

식하는 어종 이석 내의 금속 원소를 LA-ICP/MS로 분석하여 혐기성 상태와 호기성 상태에서의 금속 원소 분포 특성이 연구되었으며, 해수와 담수에서의 금속 원소 분포 특성 또한 연구되었다(Jessop, 2012; Limburg, 2015). 그리고 서식 환경의 오염으로 인해 이석에서의 금속 원소 농도가 변화하였다는 논문이 발표되고 있으며, 노출 수준(기간, 농도 등)에 따른 영향을 알아보는 연구가 진행되고 있다(Daverat, 2012; Selleslagh, 2016; Mounicou, 2019). 국외에서는 이런 연구들을 통하여 어류 이석에 대한 여러 연구들이 진행되고 있지만 국내에서는 담수 환경에서의 어류 이석 분석을 통한 환경 변화 연구가 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 시료의 전처리 과정을 줄여 분석 시간을 단축시킬 수 있는 LA-ICP/MS(금속 원소 성분)를 이용하여 담수에서 서식하는 어류 내 이석 분석을 통한 과거 환경오염이력 분석 시스템을 구축하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 시료채취 지역선정

시료채취지역은 국립환경과학원에서 운영하는 물환경정보시스템(water.nier.go.kr)의 퇴적물 측정망 자료를 참고하여 선정하였다. 퇴적물 측정망의 2015년~2017년간의 금속 원소 농도 자료를 비교하여 국내 호소 중 농도가 다소 높게 측정되는 지역을 '연구지역', 낮게 측정되는 지역을 '배경지역'으로 선정하였으며, Table 1에 두 지역의 3년간(2015년~2017년) 금속 원소 농도 측정값의 평균을 나타내었다. 연구지역은 상류에 제련소 등의 오염원이 위치해 있어 Table 1과 같이 금속 원소 총 농도가 946 mg kg⁻¹으로 높게 측정된 호소 지점으로 선정하였다. 특히 금속 원소 중 주요 오염 인자로 알려진 Zn, Pb이 높게 나타나 주변 오염원(공업 등)의 영향을 많이 받은 지역으로 판단되는 지역이다. 배경지역은 금속 원소 총 농도가 382 mg kg⁻¹으로 연구지역보다 약 2.5배 낮게 측정된 호소 지점이다(Fig. 2).

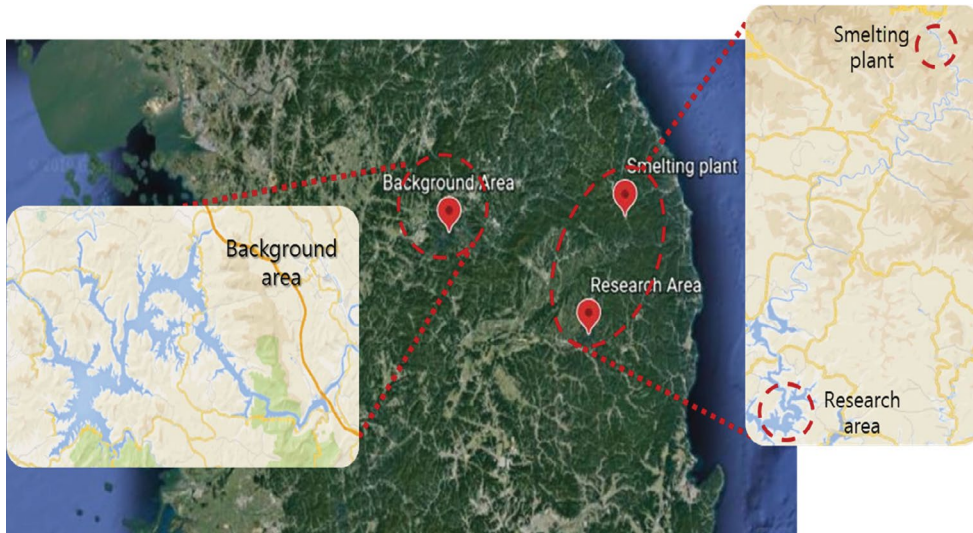


Fig. 2. Sampling areas were divided into either the research or background area. The research area was selected to represent higher metal element concentrations than the background area. Smelting plants are located upstream of the research area.

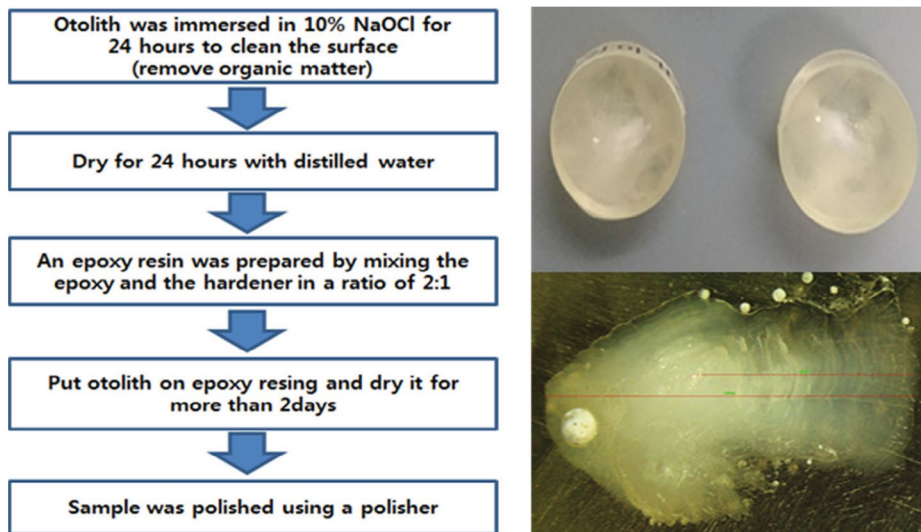


Fig. 3. Pretreatment for element analysis of otoliths.¹⁴ Pelletized samples after sample pretreatment and sample observation taken by stereomicroscope.

2. 시료채취 및 전처리

1) 어류 종 선정 및 이석 채취

잉어(*Cyprinus carpio*)는 대표적인 담수어종으로 국내 호소에 서식하며 잡식성으로 알려져 있다(국가자연사연구 종합정보시스템, <http://www.naris.go.kr>). 또한 수명이 긴 것으로 알려져 있어 수환경의 오염 여부를 조사하기에 알맞은 종으로 판단되어 분석 어종으로 선정하였다. 채집 시에는 각 조사지점별로 10마리의 잉어를 채집하였다. 잉어

는 보통 1년에 10 cm 정도 성장하는 것으로 알려져 있는데, 이러한 성장기간의 편차를 줄이기 위하여 조사지점별로 길이가 50 cm~60 cm (약 5년~6년)로 유사한 크기의 개체 3마리씩을 선정하여 분석에 이용하였다.

어류 내 이석의 채취 시에는 잉어의 눈을 기준으로 두부의 윗부분을 절개하고 핀셋을 이용하여 채취하였으며, 좌·우 한 쌍의 이석 중 우측의 이석만 사용하였다(Fig. 3). 채취한 이석은 10% 차아염소산나트륨(NaOCl)으로 표면의 유기물을 24시간 동안 제거한 뒤, 증류수로 세척하여 후드

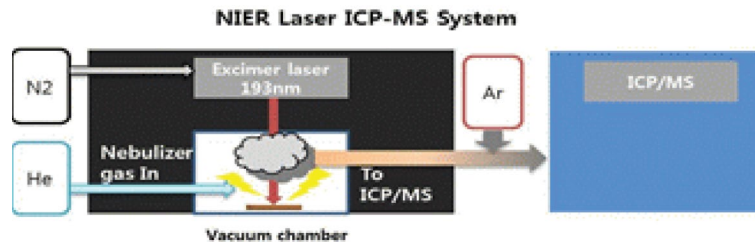


Fig. 4. Laser ablation combined with ICP-MS system for element analysis in NIER.

내에서 24시간 동안 자연건조하였다(NIER, 2017).

2) 분석용 이석 시료 제조

시료 채취 후 세척한 시료는 LA-ICP/MS 분석용 시료로 만들기 위하여 에폭시(epoxy)와 경화제(hardener)를 2:1의 비율로 섞은 조형화액(epoxy resin)에 넣고 2일 이상 상온 건조하였다. 이후 고상화된 시료를 시료연마기(polisher)를 이용하여 600 grit~1200 grit 급의 사포(silcon carbide)를 번갈아 사용하여 성장륜이 드러날 때까지 표면을 연마하였다(Stevenson and Campana, 1992). 이때 성장륜의 가시성을 확인하기 위하여 실체현미경(stereo microscopes)을 이용하였다(Fig. 3).

3. LA-ICP/MS 기기 분석조건 최적화 및 금속 원소 분석

1) 금속 원소 성분 분석을 위한 LA-ICP/MS 기기조건

본 연구에 사용된 Laser ablation은 엑시머 레이저(ArF Excimer laser, ESI, US) 타입으로 시료 표면에 193 nm 구경의 UV 레이저를 방사하여 방출된 미세입자를 ICP/MS로 이동시킬 수 있다(Fig. 4). 시료에 방사된 레이저 빔에 의하여 방출된 입자는 헬륨(He) 가스를 운반기체로 하여 아르곤(Ar) 가스와 혼합된 후 ICP/MS에 도입되어 원소 분석이 이루어진다(NIER, 2018).

표준물질(NIST CRM 610, 612, 614, Trace elements in glass)을 이용하여 최적 조건(Table 2)으로 3회 반복 분석

Table 2. Instrumental condition of LA-ICP/MS for element analysis.

Laser system	ESI NWR193UC Laser ablation system
Laser	ArF 193 nm Coherent Excimer laser
Mode	Line scan
Scan speed	5 $\mu\text{g sec}^{-1}$
Energy	2.13 J cm^{-2}
Repetition rate	20 Hz
Laser beam purging gas	N_2 , 2 mL sec^{-1}
Beam spot size	20 μm
Depth/pass	5 μm
Beam focusing	Z auto movement
Sample carrier gas	He 700 mL min^{-1}
ICP/MS	ICP/MS Elan DRC-e
RF power	1300 W
Coolant flow rate	19 L min^{-1}
Auxillary flow rate	1.25 L min^{-1}
Nebulizer flow rate	1.02 L min^{-1}

후 검정곡선을 작성하여 목표값을 만족시켰고($R^2 \geq 0.99$), 내부 표준물질(^{43}Ca)을 이용하여 분석값을 표준화한 후 농도를 정량하였다(Milton, 2001).

2) 기기 분석조건 정립

이석 시료 분석 시 방사된 레이저에 의해 방출된 원소의 효과적인 포집을 위하여 분석조건별(energy, scan speed, repetition rate, beam size, scan mode) 초당계수(cps, count per second)의 분포를 비교하여 분석조건을 최적화하였다.

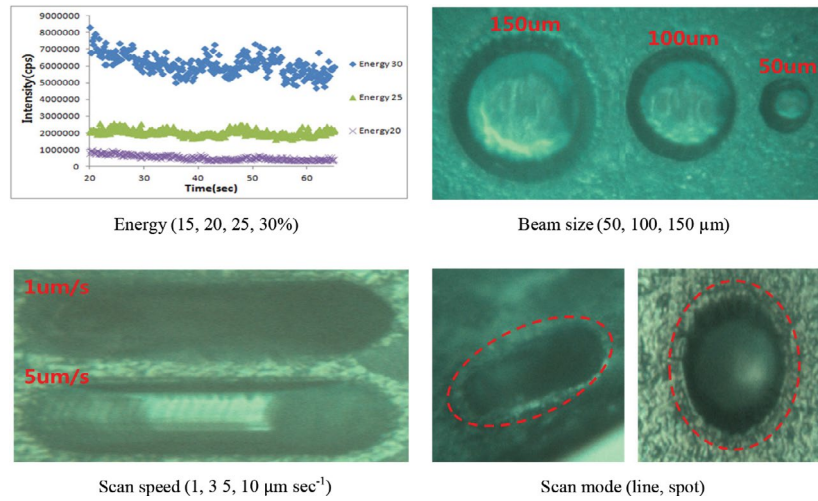


Fig. 5. Efficiency comparison of LA-ICP/MS with device analysis condition (energy, beam size, scan speed, and scan mode).

분석조건별로 조건범위는 energy (15, 20, 25, 30)%, beam size (50, 100, 150) μm , scan speed (1, 3, 5, 10) $\mu\text{m sec}^{-1}$ 으로 구분하였고 scan mode는 line mode와 spot mode로 나누어 실험하였다(Fig. 5). Laser ablation에서 ICP/MS로 실시간 주입되어 나타난 신호값은 수집하여 안정성 있는 데이터 구간을 사용하여 분석값을 구하고 바탕값을 이용하여 보정하였다. 보정한 분석값 중 안정되고 높은 신호값을 나타내는 조건을 선정하여 이석 분석을 위한 LA-ICP/MS 분석조건으로 선정하였다.

3) 인증표준물질을 이용한 분석 효율(정확도, 정밀도) 평가

분석 시에는 이석 시료와 성상을 일치시켜 최적 분석조건인 실제 시료 적용 가능성을 확인하기 위하여 이석 인증표준물질(FEBS-1, NRCC Otolith CRM)을 이용하여 8개 원소(${}^7\text{Li}$, ${}^{24}\text{Mg}$, ${}^{55}\text{Mn}$, ${}^{63}\text{Cu}$, ${}^{66}\text{Zn}$, ${}^{88}\text{Sr}$, ${}^{138}\text{Ba}$, ${}^{208}\text{Pb}$)의 정확도(Accuracy, %R)와 정밀도(Precision, %RSD)를 평가하였다. 이때 사용한 이석 인증표준물질은 분말 형태이므로 pellet press dies (Specac, US)를 이용하여 단단한 pellet 형태로 만들어 사용하였다(NIER, 2017).

4) ICP-MS 분석법과 분석 효율 비교

정립된 시험 조건의 분석효율을 파악하기 위해, 금속 원소 분석에 주로 이용되는 ICP-MS 분석법과 인증표준물질의 분석 정확·정밀도를 비교하였다. 단, 시료의 전처리 분석법에 따라 다르게 적용하였는데, LA-ICP/MS는 고체상태인 pellet을 이용하였다. 그러나 ICP-MS는 어류 내 이석에 대한 명확한 분석방법이 확립되어 있지 않아 EPA method 3502 (microwave assisted acid digestion of siliceous

and organically based matrices)에 따라 시료를 산 분해한 후 기기 분석을 진행하였다.

5) 현장 시료 분석

전처리한 이석 시료는 LA-ICP/MS를 이용하여 Line scan mode로 성장륜에 따라 분석하였다. 분석한 금속 원소 성분은 9개 원소(${}^7\text{Li}$, ${}^{24}\text{Mg}$, ${}^{55}\text{Mn}$, ${}^{63}\text{Cu}$, ${}^{66}\text{Zn}$, ${}^{88}\text{Sr}$, ${}^{138}\text{Ba}$, ${}^{208}\text{Pb}$, ${}^{238}\text{U}$)이고, 연구지역과 배경지역으로 나누어 비교하였다.

결과 및 고찰

1. LA-ICP/MS를 이용한 어류 이석 내 금속 원소 성분 분석조건 정립 및 평가

1) LA-ICP/MS 기기 분석조건 최적화

환경시료(어류 이석)와 이석 표준물질(FEBS-1, NRCC Otolith) 내 금속 원소를 LA-ICP/MS로 측정하기 위하여 기기 분석조건(energy, repetition rate, beam size, scan speed)을 최적화하였다. 계획한 분석조건별로 적용한 결과, energy 2.13 J cm^{-2} repetition rate 20 Hz, Beam size $20 \mu\text{m}$, Scan speed $5 \mu\text{m sec}^{-1}$ 의 조건에서 가장 높고 안정적인 초당계수(cps, count per second)를 나타내었다.

2) 검정곡선 작성 및 분석조건 평가

최적화된 LA-ICP/MS 분석조건을 이용하여 금속 원소 유리 표준물질 3종(NIST CRM 610, 612, 614)에 포함된 금속 원소 9종(Zn, Pb, Cu, Mg, Sr, Ba, Li, Ba, Li, Mn, U)

의 검정곡선을 작성하였고, 상관계수가 0.9997~1.000의 선형성을 보이는 것을 확인하였다.

그리고 이석 인증표준물질을 이용하여 최적화 분석조건 of 정확도와 정밀도를 평가하였다. 분석 원소는 Zn, Pb, Sr, Ba, Li, Mg, Mn, Cu으로 U의 경우에는 표준물질에 포함되지 않아 제외하였다. 정확도와 정밀도는 각 원소별로 7회 반복 분석하여 구하였다. 정확도는 100.1~151.5%였으며, 정밀도는 6.4~53.3%를 나타내었다(Table 3).

3) ICP-MS 분석법과 분석 효율 비교

ICP-MS를 통하여 이석 인증표준물질을 분석한 결과, 8개 원소 중 5개 원소의 정확도는 71.7~111.7%였고 정밀도는 1.4~10.4%를 나타내었다. 그러나 나머지 3개 원소의 정확도는 Zn, Pb이 낮게 나타났고, Mn는 높게 나타났다(Table 4). 이는 이석의 ICP-MS 분석을 위한 시료 전처리 방법에 따른 차이 때문인 것으로 보인다(Wang, 2017). 하지만 LA-ICP/MS 분석법의 경우에는 이러한 전처리 방법에 영향을 최소화하여 시료를 분석하기 때문에 ICP/MS 분석법보다 효율적인 방법이라고 판단하였다.

Table 3. Accuracy and precision measurement of LA-ICP/MS using NRCC otolith CRM FEBS-1.

	Zn	Pb	Sr	Ba	Li	Mg	Mn	Cu
Average (mg kg ⁻¹)	5.14	0.642	2056	5.81	0.429	23.7	0.724	7.57
Accuracy (%)	109.3	106.9	100.1	114.1	140.6	100.4	105.6	151.5
RSD (%)	33.7	21.2	23.2	23.2	53.3	6.4	22.5	17.0

Table 4. Accuracy and precision measurement of ICP-MS using NRCC otolith CRM FEBS-1.

	Zn	Pb	Sr	Ba	Li	Mg	Mn	Cu
Average (mg kg ⁻¹)	1.93	0.219	1907	5.68	0.219	26.9	18.5	4.86
Accuracy (%)	40.6	37.5	92.8	111.7	71.7	113.9	2701.7	88.4
RSD (%)	67.4	9.7	1.4	10.4	10.2	4.9	8.0	5.7

Table 5. Analysis of the major metal elements in the fish otoliths inhabiting the two areas.

Area	Zn	Pb	Sr	Ba	Li	Mg	Mn	Cu	U
	(mg kg ⁻¹)								
Research area	14.4±8.3	0.36±0.1	2005±166	145±97	0.41±0.05	33.1±4.7	0.89±0.3	3.8±1.9	0.028±0.01
Background area	7.2±4.5	0.21±0.1	1016±56	42±21	0.42±0.10	16.2±2.4	0.75±0.3	2.9±1.7	0.030±0.02

2. 현장 시료 분석 결과

채집한 어류 이석 내 금속 원소 성분의 총 농도를 분석한 결과, 연구지역이 2202.9 mg kg⁻¹, 배경지역이 1086.3 mg kg⁻¹으로 연구지역의 농도가 약 2.03배 높게 나타났다. 또한 연구지역과 배경지역의 이석 중 금속 원소 농도 분포를 비교한 결과, Li와 U을 제외한 모든 원소가 연구지역이 배경지역보다 높게 나타났다. 특히 Sr, Ba, Mg, Zn는 연구지역에서 2005±166 mg kg⁻¹, 145±97 mg kg⁻¹, 33.1±4.7 mg kg⁻¹, 14.4±8.3 mg kg⁻¹의 농도를 나타냈으며, 배경지역에서는 1016±56 mg kg⁻¹, 42±21 mg kg⁻¹, 16.2±2.4 mg kg⁻¹, 7.2±4.5 mg kg⁻¹ 농도를 나타내어 두 배 이상의 차이가 나타나는 것을 알 수 있었다(Table 5). 또한 Cu, Mn, Pb 농도도 연구지역이 배경지역보다 약 1.2~1.7배 높은 농도를 나타내었다. 이것의 원인은 오염지역의 상류에 제련소와 같은 오염원이 있기 때문인 것으로 판단되며, 이는 국내 담수 어종들이 서식 중인 호수나 하천의 오염에 영향을 받았음을 연구한 과거 연구 결과들과 유사한 경향을 보였다(Kim, 2009; Shin, 2010). 그리고 이러한 결과는 Table 1과 같이 연구지역과 배경지역에서 3년간(2015년~2017년) 측정된 퇴적물 중 금속 원소 농도 경향과 유사했다. 특히 Zn, Pb, Cu는 연구지역 퇴적물에서 569 mg kg⁻¹, 77.4 mg kg⁻¹, 41.4 mg kg⁻¹의 농도를 나타내었고, 배경지역 퇴적물에서는 129 mg kg⁻¹, 34.8 mg kg⁻¹, 34.7 mg kg⁻¹의 농도를 나타내어 연구지역에서의 농도가 1.2~4.4배 높게 나타났다. Fig. 6은 Zn, Pb, Cu의 농도를 개체별(퇴적물, 이석)로 나누어 두 지역의 농도 차이를 그래프로 나타내었다. 세 원소 모두 연구지역이 배경지역보다 높은 농도를 보였으며, 퇴적물과 이석 모두 같은 경향을 나타냈다. 이는 담수에 서식하는 어류 이석 분석이 퇴적물과 같이 담수에서의 금속 원소 오염도를 판단할 수 있는 척도로서의 활용 가능성을 나타낸 것으로 보인다.

Sr과 Ba의 경우에는 연구지역이 배경지역보다 약 2.0~3.4배 높게 나타났는데, 이는 환경적인 요인에서 그 원인을 찾아볼 수 있었다. Sr과 Ba는 앞선 연구에 따르면 수온과 염분에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있는데(Limburg, 1995; Riva-Rossi, 2007), 두 지역은 해수가 유

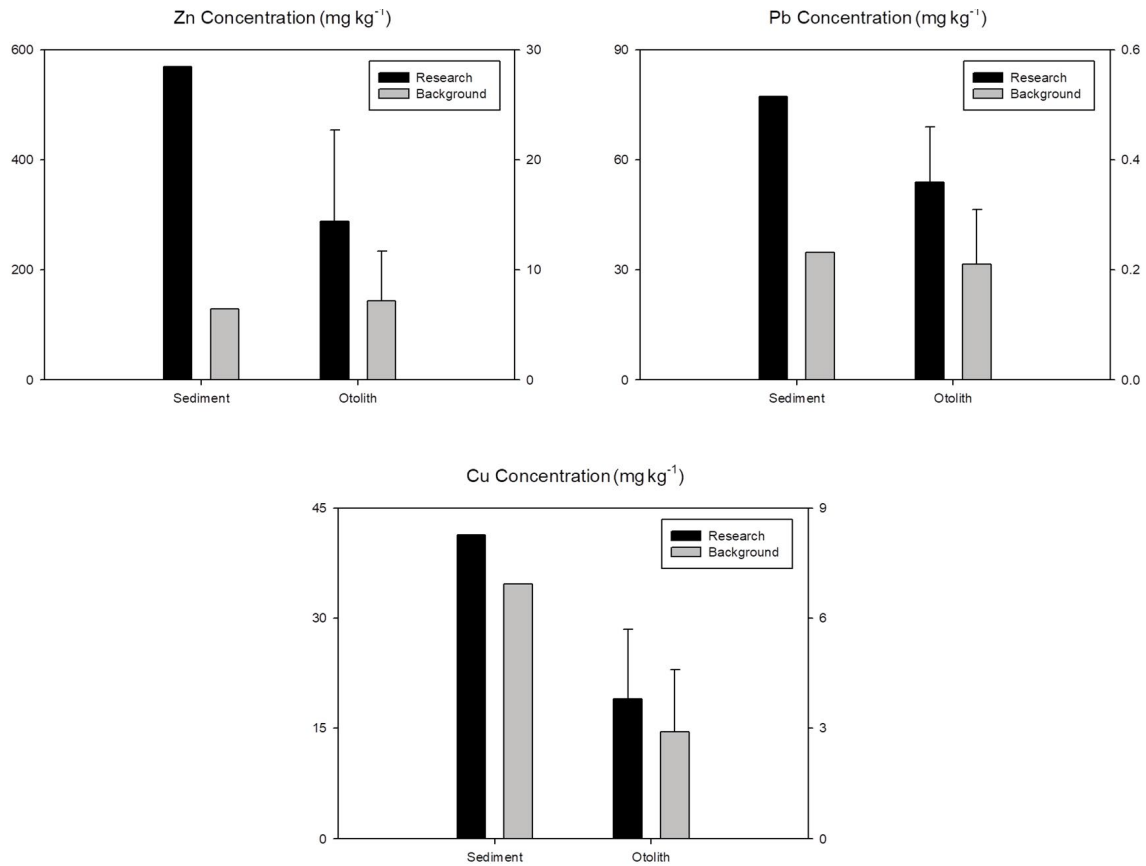


Fig. 6. Concentration comparison of the major metal elements analyzed in two shapes (sediments, fish otoliths) collected in the research and background areas.

입되지 않는 호소이므로 염분의 영향보다는 수온에 의한 영향을 받은 것으로 판단된다. 이에 두 지역의 최근 5년간 평균 수온을 비교한 결과, 연구지역이 14.5°C, 배경지역이 13.6°C로 연구지역의 평균수온이 약 0.9°C가 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 어류 이석 분석이 담수 생태계의 수질환경변화를 판단하는 척도로도 활용 가능하다는 것을 나타낸다고 판단된다.

결론

본 연구는 시료의 전처리 과정을 줄여 분석 시간을 단축시킬 수 있는 LA-ICP/MS를 이용하여 어류 이석에 존재하는 주요 금속 원소의 농도를 분석하고, 이를 통해 담수에서 서식하는 어류 내 이석을 이용한 과거 환경오염이력 분석 시스템 구축을 목적으로 하였다.

연구 진행 결과, LA-ICP/MS를 이용한 어류 내 이석 분석조건을 정립하였다. 그리고 정립한 분석조건을 이용하여

정확도와 정밀도를 분석하였으며, 금속 원소 분석에 주로 이용되는 ICP-MS 분석법과 비교하여 LA-ICP/MS의 분석 효율을 확인하였다. 이를 토대로 실제 시료를 분석한 결과, 어류 서식 지역의 환경 중 금속 원소 농도가 높을수록 어류 이석 중의 금속 원소 농도도 같이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 특히 환경오염을 나타내는 주요 금속 원소로 알려져 있는 Sr, Ba, Mg, Zn의 농도가 연구지역이 배경지역보다 약 2배 정도 높게 나타났으며, 이는 두 지역의 퇴적물 측정망에서 측정된 금속 원소 농도와 유사한 결과이다. 앞선 연구들에 의해 퇴적물은 생성된 수질환경의 영향을 받는 것으로 알려져 있는데 (Kim, 2005), 이러한 결과를 통하여 어류 내 이석이 퇴적물과 같이 서식하는 수질환경에서 받는 영향을 축적한다는 것을 확인할 수 있었다 (Limburg, 1995; Elsdon, 2004; Jessop, 2012). 또한 담수 서식 어류 내 이석에 대해 본 연구에서 정립한 LA-ICP/MS 분석 시스템의 실제 시료 적용과 그에 따른 환경오염이력 분석 가능성을 확인할 수 있었다. 하지만 이러한 결과들에도 불구하고, 시기별 환경오염이력을 분석하기에는 위해서는 연륜 등을

이용한 보다 정밀한 연구가 필요하다고 판단되며, 추후 이에 대한 추가적인 연구를 진행하고자 한다. 또한 주변 오염원에 대한 분석이 가능하다면 이 분석 결과를 통하여 어떤 오염원이 어류 서식지에 영향을 주었는지에 대한 환경오염 추적 연구도 진행되어야 할 것으로 보인다.

적 요

본 연구는 Laser ablation ICP/MS (이하 LA-ICP/MS)를 이용한 환경오염 추적연구를 위하여 어류 내 이석을 분석하였다. 어류의 이석은 어류가 서식하는 환경에 영향을 받는 것으로 알려져 있어 국외에서는 이를 활용한 연구가 활발하나 국내에서는 이에 대한 연구가 미비한 실정이다. 그래서 본 연구에서는 환경오염의 지표로 사용되는 금속 원소의 성분 분석을 통하여 어류 이석을 이용한 환경오염 추적 가능성을 파악하고자 하였다. 또한 금속 원소의 성분 분석을 위해서는 전처리 과정을 줄여 분석 시간을 단축시킬 수 있는 것으로 알려진 LA-ICP/MS를 이용하였다. 시료채취는 연구지역과 배경지역으로 나누어 실험을 진행하였고, 실험 어종은 담수종인 잉어를 선정하였다. LA-ICP의 분석 최적 조건을 정립하기 위하여 이석 표준물질인 FEBS-1을 이용하여 9개 금속 원소(Li, Mg, Mn, Cu, Zn, Sr, Ba, Pb, U)의 정확도와 정밀도를 확인하였다. 정립한 조건을 이용하여 실제시료를 분석한 결과, 연구지역에서 채집한 어류 이석 내 금속 원소 성분의 총 농도가 2202.9 mg kg⁻¹으로 배경 지역의 1086.3 mg kg⁻¹보다 2.03배 높게 측정되었다. 원소별로는 Li과 U을 제외한 모든 원소가 연구지역이 배경지역보다 높게 나타났다. 그리고 퇴적물 측정망 분석 자료와 비교한 결과, Zn, Pb, Cu가 두 지역의 퇴적물 금속 원소 농도 분포와 어류 이석 내 금속 원소 농도 분포 경향이 유사하게 나타났다. 이러한 결과로 보아 어류 내 이석은 퇴적물과 같이 환경오염원을 추적하는 데 활용할 수 있다는 것을 확인하였다.

저자정보 박현우(국립환경과학원 환경측정분석센터 전문위원), 윤숙희(국립환경과학원 환경측정분석센터 전문위원), 박재선(국립환경과학원 환경측정분석센터 연구사), 임보라(국립환경과학원 환경측정분석센터 전문위원), 이혜리(국립환경과학원 환경측정분석센터 연구사), 최중우(국립환경과학원 환경측정분석센터 연구관)

저자기여도 연구주관: 박현우, 방법론: 박현우 & 박재선, 분석: 박현우 & 윤숙희 & 임보라, 원고 초안작성: 박현우,

원고 검토: 최중우 & 윤숙희 & 이혜리 & 박재선, 과제관리: 최중우

이해관계 이 논문에는 이해관계 충돌의 여지가 없음.

연구비 이 논문은 국립환경과학원(NIER) 연구 사업인 ‘환경다매체 오염원 추적자 탐색 및 현장 적용기법 연구(2018)’에 일환으로 진행된 연구임[1990-1946-303-210].

REFERENCES

- Abduriyim, A. and H. Kitawaki. 2006. Applications of Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) to Gemology. *Gems & Gemology* **42**: 98-118.
- Aria, T., A. Kotake and K. Morita. 2004. Evidence of downstream migration of Sakhalin taimen, *Hucho perryi*, as revealed by Sr:Ca ratios of otolith. *Ichthyological Research* **51**: 377-380.
- Brothers, E.B. 1987. Methodological approaches to the examination of otoliths in aging studies. p.319-330. *In*: The Age and growth of fish (Summerfelt, R.C. and G.E. Hall, eds.). The Iowa State University Press, Ames, Iowa.
- Campana, S.E. and J.D. Neilson. 1985. Microstructure of Fish Otoliths. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science* **42**(5): 1014-1032.
- Campana, S.E. 1999. Chemistry and composition of fish otoliths: pathways, mechanism and application. *Marine Ecology Progress Series* **188**: 263-297.
- Daverat, F., L. Lanceleur, C. Pecheyran, M. Eon, J. Dublon, M. Pierre, J. Schafer, M. Baudrimont and S. Renault. 2012. Accumulation of Mn, Co, Zn, Rb, Cd, Sn, Ba, Sr, and Pb in the otoliths and tissues of eel (*Anguilla Anguilla*) following long-term exposure in an estuarine environment. *Science of The Total Environment* **437**: 323-330.
- Elsdon, T.S. and B.M. Gillanders. 2004. Fish otolith chemistry influenced by exposure to multiple environmental variables. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **313**: 26-284.
- Gauldie, R.W., C.E. Thacker and L. Wang. 1998. Movement of water in fish otoliths. *Gems & Gemology, Part A* **120**: 551-556.
- Jessop, B.M., C.H. Wang, W.N. Tzeng, C.F. You, J.C. Shiao and S.H. Lin. 2012. Otolith Sr:Ca and Ba:Ca may give inconsistent indications of estuarine habitat use for American eels (*Anguilla rostrata*). *Environmental Biology of Fisheries* **93**: 193-207.
- Kalish, J.M. 1991a. Oxygen and carbon stable isotopes in the otoliths of wild and laboratory maintained Australian salmon (*Arripis trutta*). *Marine Biology* **110**: 37-47.
- Kalish, J.M. 1991b. 13C and 18O isotopic composition disequi-

- libria in fish otoliths: metabolic and kinetic effects. *Marine Ecology Progress Series* **75**: 191-203.
- Kenney, B.P., A. Klaue, J.D. Blum, C.L. Folt and K.H. Nislow. 2002. Reconstructing the lives of fish using Sr isotopes in otoliths. *Gems & Gemology* **59**: 925-929.
- Kim, S.K., M.K. Lee, J.H. Ahn, S.W. Kang and S.H. Jeon. 2005. The effects of mean grain size and organic matter contents in sediments on the nutrients and heavy metals concentrations. *Korean Society of Environmental Engineers* **27**(9): 923-931.
- Kim, J.S., M.J. Shin, J.E. Lee and E.W. Seo. 2009. Heavy metal contents in tissues of *Carassius auratus* in Andong and Imha reservoir. *Journal of Life Science* **19**(11): 1562-1567.
- Limburg, K.E. 1995. Otolith strontium traces environmental history of subyearling American shad *Alosa sapidissima*. *Marine Ecology Progress Series* **119**: 25-35.
- Limburg, K.E., B.D. Walther, Z. Lu, G. Jackman, J. Mohan, Y. Walther, A. Nissling, P.K. Weber and A.K. Schmitt. 2015. In search of the dead zone: Use of otoliths for tracking fish exposure to hypoxia. *Journal of Marine Systems* **141**: 167-178.
- Milton, D.A. and S.R. Chenery. 2001. Sources and uptake of trace metals in otoliths of juvenile barramundi (*Lates calcarifer*). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **264**: 47-65.
- Mounicou, S., S. Frelon, A. Le Guernic, Y. Eb-Levadoux, V. Camilleri, L. Fevrier, S. Pierrisnard, L. Carasco, R. Gilbin, K. Mahe, H. Tabouret, G. Bareille and O. Siomon. 2019. Use of fish otoliths as a temporal biomarker of field uranium exposure. *Science of The Total Environment* **690**: 511-521.
- National Institute of Environmental Research. 2017. Establishment for Pollitang Screening and Tracing Methods in Multimedia System for Responding to Environmental Issue (2017). 16-17.
- National Institute of Environmental Research. 2018. Establishment for Pollitang Screening and Tracing Methods in Multimedia System for Responding to Environmental Issue (2018). 18-20.
- Nesbitt, R.W., T. Hirata, I.B. Butler and J.A. Milton. 1998. UV laser ablation ICP-MS: Some applications in the earth sciences. *Geostandards Newsletter* **20**: 231-243.
- Reeder, R.J. 1983. Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates. *Reviews in Mineralogy* **11**: 1-47.
- Riva-Rossi, C., M.A. Pascual, J.A. Babaluk and N.M. Halden, 2007. Intrapopulation variation in anadromy and reproductive lifespan in Santa Cruz River Rainbow Trout. *Journal of Fish Biology* **70**: 1780-1797.
- Selleslagh, J., A. Echard, C. Pecheyran, M. Baudrimont, J. Lobry and F. Daverat. 2016. Can analysis of *Platichthys flesus* otoliths provide relevant data on historical metal pollution in estuaries? Experimental and in situ approaches. *Science of The Total Environment* **557-558**: 20-30.
- Shin, M.J., Y.M. Park, J.E. Lee and E.W. Seo. 2010. Heavy metal contents in tissues of fishes in Andong and Imha reservoirs. *Journal of Life Science* **20**(9): 1378-1384.
- Stevenson, D.K. and S.E. Campana. 1992. Otolith microstructure examination and analysis. *Canadian Special Publication of Fisheries and Aquatic Sciences*. 117-126.
- Wang, H., X. Liu, K. Nan, B. Chen, M. He and B. Hu. 2017. Sample pre-treatment techniques for use with ICP-MS Hyphenated techniques for elemental speciation in biological samples. *Royal Society of Chemistry* **32**: 58-77.
- Yang, Y.S., S.Y. Kang, S.A. Kim and S.S. Kim. 2008. Relationship between oxygen isotopic composition of Walleye Pollock (*Theragra chalcogramma*) otoliths and seawater temperature. *Ocean and Polar Research* **30**(3): 249-258.