

소나무 나이테별 중금속 농도의 시계열 분포 특성

최종우[†] · 김지영 · 김민섭 · 윤숙희 · 임보라 · 박재선

국립환경과학원 환경측정분석센터

Time Series Distribution Characteristics of Heavy Metal Concentrations Determined via Tree Ring Analysis

Jong-Woo Choi[†], Jee-Young Kim, Min Seob Kim, Suk-Hee Yoon,
Bo Ra Lim, and Jae Seon Park

Environmental Measurement & Analysis Center, National Institute of Environmental Research, Incheon, Korea

Received September 17, 2018/Revised September 19, 2018/Accepted September 20, 2018

A study on the environmental pollution history in a zinc refinery and background areas was conducted by analyzing heavy metal concentrations and stable isotope ratios (^{13}C , Pb) in pine tree rings. The $\delta^{13}\text{C}$ ratio of pine tree rings in the zinc refinery (SN1, S6) and background areas (B3) increased from 1968 to 1987. However, since 1988, there have been regional differences in this value. The $\delta^{13}\text{C}$ value of the pine tree rings in the S6 area was found to be negatively correlated with those in the SN1 area, and that in the B3 area showed a positive correlation with the average atmospheric temperature in the winter season. During the 1980 to 1990 period, the concentration of five heavy metals (Pb, Cd, Cr, Mn, and Zn) in the pine tree rings was 2-10 times higher than those during the last five years. Particularly, the concentration of zinc ion appeared to be higher (28.8 $\mu\text{g/g}$) than that of other ions such as lead (3.1 $\mu\text{g/g}$) and cadmium (3.1 $\mu\text{g/g}$). This indicates that there has been a higher correlation between heavy metal concentrations and environmental pollution history since 1970, when the refinery construction was completed. On comparing the lead isotope ratios in the pine tree rings using Laser Ablation-MC/ICP/MS, it was estimated that the lead source could vary with the seasons, but the changes in the heavy metal absorption mechanisms of pine trees will be considered.

Key words: Tree rings, Environmental pollution history, Tracking method, Stable isotope ratio, Laser ablation

1. 서 론

기존의 환경오염 조사는 오염물질의 농도 분석에 기초하여 어디에서 무엇이 왔는가에 대한 추적 조사를 하였다. 그러나 다중 발생원을 가지는 오염물질의 경우, 어떤 오염원이 정확한 발생원인지 구분하는 것이 어렵고, 오염 경로와 이력에 따라서 다양한 번이가 발생될 가능성이 있어 기존의 방법으로는 환경오염 문제를 해결하는데 한계점을 가지고 있다. 또한, 화학 산업의 발달로 인하여 오염물질의 종류는 점차 다양해지고, 극미량 오염물질로도 치사율이 높은 화합물의 합성도 가능해지고

있다. 이러한 한계점을 극복하기 위하여 안정동위원소를 오염원 추적자로 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

광산과 화학공장 인근에 서식하는 소나무와 사시나무의 C:N 안정동위원소비를 이용한 CO_2 증가와 NO_x 배출 영향을 추적하는 연구¹⁾, GC/QTOF-MS를 이용한 무연탄 중 미지오염물질 탐색과 2종의 유기황화합물 확인 연구²⁾, LC-QqQlinear ion-trap을 이용한 의약품과 독성 물질 중 5종의 미량물질 확인연구³⁾ 등이 수행되고 있다. 또한, 국내 EA-IRMS 보유기관이 증가함에 따라 농림, 식품 분야에서 원산지 확인에 이용되고 있고, MC/ICP/MS를 이용하여 중금속 안정동위원소비를 오염원 추적의

[†]To whom correspondence should be addressed.

지문(Fingerprint)으로 활용하는 오염물질 배출원 추적연구가 진행 중이다. 환경오염의 과거 이력을 규명하기 위해서는 추적자(마커 및 지문) 개발이 필수적이다. 특히, 나무 나이테에서의 안정동위원소비는 대기오염에 의한 환경변화 이력을 시기별로 기록하고 있어 나이테가 형성될 당시의 성장환경을 파악하는데 효율적이며, 안정동위원소비를 활용하여 대기오염이 산림환경에 미치는 영향, 기후변화와 환경요인(강수량, 기온, 가뭄 등)과의 상관성 등이 연구되고 있다.

본 연구에서는 제련소 건립 전과 후 주변지역의 대기환경 변화 이력을 추적하고자 인근의 소나무 나이테별로 중금속 농도 및 탄소, 납 안정동위원소비 분석을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취

중금속 오염원(아연 제련소) 인근 지역의 환경오염 이력을 조사하기 위하여, 오염원을 중심으로 하류 10 km 까지 12지점의 식생 조사를 실시하였다. 총 17지점의 주요 식생은 *Abis firma*, *Pinus densiflora*, *Larix leptolepis*, *Pinus koraiensis*으로, 이 중 *Pinus densiflora*가 11지점에 위치하여 분석 대상 수종으로 선택하였다(Fig. 1). 분석대상 수종인 *Pinus* sp.는 침엽수의 대표종으로 생리학적으로 활엽수보다 목재부에서 중금속의 방사형 이동이 적은 것으로 보고되고 있다.⁴⁾ 나무 코어 시료채취는 아연제련소 인근지점 및 배경지역, 하류지점에서 시료를 채취하고, 중금속의 분포특성은 제련소 인근지점(SN1)을 대상으로 하였다.

2.2. 나무 나이테 중 탄소 안정동위원소 분포 분석

아연제련소 인근지점(SN1), 제련소 하류지점(S6), 배경지역(B3)의 세 지점에서 채취된 나무코어를 나이테에 따라 1년 단위로 절단하였다. 나무 시료 내의 무기탄산

염 제거를 위해 1N 염산으로 12시간 반응시킨 후 증류수로 3회 세척하여 시료내의 잔류염산을 제거하였다. 무기탄산염이 제거된 나무 시료는 동결건조하여 Tin capsule에 봉하고 EA-IRMS (Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometry, Vario Micro cube-Isoprime 100, Elementar-GV Instrument, U.K, 안정동위원소 분석기)를 이용하여 시료를 분석하였다.⁵⁾

2.3. Laser ablation-ICP/MS system 구축 및 중금속 분석

2.3.1. Laser ablation-ICP/MS 시스템 구축

본 연구에서 사용된 Laser ablation(Fig. 2)은 ArF Excimer laser 타입으로, UV 파장(193 nm)의 레이저를 투과하여 방출된 입자를 분산 및 이동시킬 수 있다. 고체 시료의 특정 부분에 레이저빔(laser beam)을 조사하여 미세 입자(fine particle)가 발생되면 He 가스(carrier gas)에 의해 이동되어 Ar 가스와 혼합된 후 ICP/MS로 도입되어 원소 분석이 이루어진다(Fig. 2). Laser ablation의 기기 조건과 ICP/MS의 기기조건은 아래 Table 1과 같다.

2.3.2. Laser ablation-ICP/MS 분석 조건 최적화

Laser ablation-ICP/MS 연계 시스템의 기기 조건 최적화 작업을 위하여 표준물질(NIST SRM 612, metal in glass)을 이용하여 기기조건(He flow rate, rep. rate) 및 분석 원소(Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Mn, Fe) 종류별 신호강도를 비교하여 최적의 조건을 설정하였다.

레이저 빔에 의한 크레이터(crater)가 생성될 때, 시간별로 크레이터의 깊이가 깊어질수록 각 원소의 이동속도가 달라지는 특징을 보이기 때문에 이동가스인 헬륨(He)의 유속을 조정하여 최적의 기기조건을 찾는 것이 필요하다. 따라서 헬륨(He)의 유속을 각 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 L/min으로 변화를 주어 크레이터의 생성 시간동안 ²⁰⁸Pb의 신호강도를 측정하여 기울기 (slope)값을 비교



Fig. 1. An example of wood core samples.

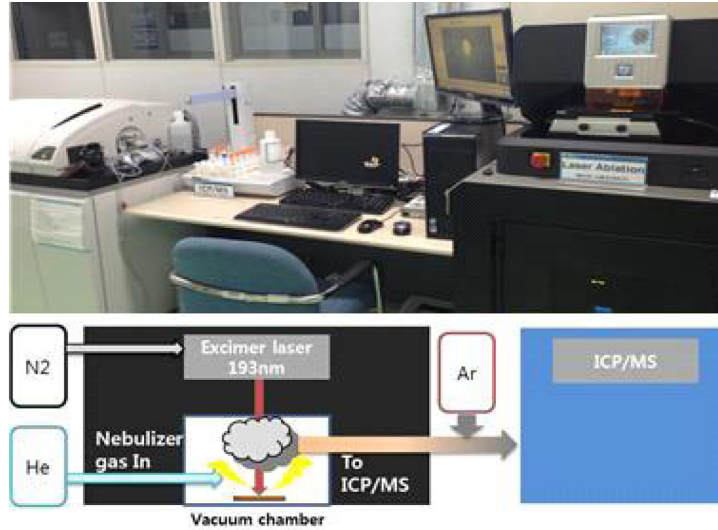


Fig. 2. Laser ablation-ICP/MS system.

Table 1. Instrument conditions for laser ablation and ICP/MS

Laser ablation	ESI NWR193UC
Laser	ArF 193-nm Coherent Eximer laser
Pulse width	< 5 ns
Repetition rate	1~200 Hz
Laser beam purging gas	N ₂ , 2 mL/sec
Beam spot size	2~150 μm
Resolution	< 1-um resolution
Sample stage	100-mm XY stage movement
Camera	CCD Resolution of 1024×1280 pixel
Sample carrier gas	He
ICP/MS	Elan DRC-e
RF power	1300 W
Coolant flow rate	19 L/min
Auxiliary flow rate	1.3 L/min
Nebulizer flow rate	1 L/min

분석하였다. 또한, Rep. rate는 10, 20, 30, 40, 50 Hz로 주어 크레이터의 모양 및 신호강도의 안정성을 분석하여 최적의 Rep. rate를 선정하였다. 세 번째로, 레이저 빔 에너지 세기를 조정(10, 20, 30, 40, 50%)하여 위와 동일하게 최적의 조건을 선정하였다.

원소별 안정성 분석은 설정된 기기분석 최적조건 하에 NIST SRM 612를 이용하여 10회 반복분석(spot)하고, 각 분석 원소(Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Mn, Fe)별 신호 강도(intensity)를 비교하여 어떤 원소가 가장 안정적인 값을 가지는지 확인하였다. 또한 표준물질(NIST SRM

610, 612, 614)을 이용하여 중금속(Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Mn, Fe)별 검정곡선을 작성하였다.

2.3.3. 나무 나이테 중금속 정량 분석용 표준물질 제조

나무 중금속 정량을 위하여 나무 재질의 주 구성 성분인 셀룰로오스 가루(Cellulose powder)에 중금속 표준 원액을 농도별로 주입(spiking)하여 매트릭스 검정곡선(matrix matched calibration) 물질을 제작하였다. 셀룰로오스(Cellulose, sigma-aldrich) 2 g을 미량 금속 분석용 20% 질산(HNO₃) 15 mL와 4시간 동안 교반하여 파우

더 내에 존재하는 잔류 중금속을 용출시키고, 0.45 μm PVDF filter로 걸러 케이크 상태로 만든 뒤, 1,000 class 청정부스에서 건조하여 아게이트로 3분간 곱게 갈았다. 건조된 셀룰로오스 가루(Cellulose powder) 2 g에 각 10, 50, 100, 200, 500 mg/L의 중금속 multi 표준 용액(Accustandard, Korea) 13 mL을 혼합하여 4시간 동안 교반하여 흡수하도록 하였으며, 다시 위와 동일한 조건으로 필터링하여 건조 및 분쇄하였다. 곱게 분쇄된 가루상태의 표준 시료를 압축 성형기(Perkin elmer, UK)를 이용하여 120 bar에서 10분 동안 압력을 가하여 직경 13 mm pellet상태의 고형 물질로 제조하였다. 만들어진 시료는 약 0.1 g을 175°C에서 질산과 과산화수소로 3시간 동안 완전히 산분해하여 ICP/MS를 이용해 중금속 농도를 분석 후, LA-ICP/MS 분석용 표준물질로서 나무 중금속 정량에 사용하였다.⁶⁾

2.4. 나무 나이테별 중금속 분포 특성 조사

2.4.1. 중금속 분포 특성 분석을 위한 나무시료 전처리
 중금속 분포 분석을 위한 나무 코어 시료의 전처리는 1,000 class clean booth에서 24시간 이상 상온 건조하고 한쪽 면을 silicon carbide 1,500 grit 사포로 1~2 mm 평평하게 갈아 표면을 고르게 하고, 1% 질산과 증류수로 2회 반복 세척한 뒤, 다시 위와 동일한 조건으로 건조하여 분석 시료로 사용하였다.⁶⁾

2.4.2. Laser ablation ICP/MS를 이용한 나무 나이테 중금속 분포특성 분석
 전처리된 나무 코어의 평평한 면을 시료 챔버에 고정

Table 2. Laser ablation conditions for the scan modes

	Line scan	Spot scan
Repetition rate	20 Hz	
He flow	0.7 L/min	
Energy	30%	30%
Beam size	100 μm	
Scan speed	5 $\mu\text{m}/\text{sec}$	Fixed
Beam focusing	Z auto movement	Manual (fixed)

삽입하여, 챔버를 완전히 밀봉하고 질소(N_2) 가스로 30분간 흘려준 후, ICP/MS 플라즈마를 켜고 헬륨 유량을 2 mL/min씩 0.7 L/min까지 천천히 올려주었다. 시료를 분석하기 전, 레이저 조건 설정을 위하여 NIST612를 이용하여 최적조건하에서 3회 이상 분석 후 목표값(^{208}Pb : 200,000 cps)을 만족하면 분석을 시작하였다. 나무 시료 분석 모드는 2가지 타입으로 선형 분석(Line scan)과 점 분석(Spot scan) 두 모드를 이용하였으며, 두 조건은 다음 Table 2와 같다. 나무 시료의 경우, 각 나무 시료 부분별 경도와 성상이 차이가 나기 때문에 내부 표준물질로서 ^{13}C 을 함께 분석하고, 분석 대상 원소들을 평준화(normalization)하여 적용하였다.

2.5. Laser ablation-MC/ICP/MS를 이용한 나무나 이테별 납 동위원소비 분석

2.5.1. Laser ablation-MC/ICP/MS 시스템 구축

고체상 시료의 중금속 동위원소비 분포를 분석하기 위하여 multi-collector ICP/MS를 laser ablation에 직접 연결하여(Fig. 3), 나무 나이테 시료 등의 환경시료 분석



Fig. 3. Laser ablation-MC/ICP/MS system.

Table 3. Instrument conditions for laser ablation and MC/ICP/MS

Laser ablation	ESI NWR193UC
Laser	ArF 193-nm Coherent Eximer laser
Pulse width	< 5 s
Repetition rate	1~200 Hz
Laser beam purging gas	N ₂ , 2 mL/ec
Beam spot size	2~150 μm
Resolution	< 1-μm resolution
Sample stage	100-mm XY stage movement
Camera	CCD Resolution of 1024×1280 pixel
Sample carrier gas	He
MC/ICP/MS	Nu Plasma II
RF power	1300 W
Analyzer pressure	6.0×10 ⁻⁹ mbar
Coolant gas flow	13.0 L/min
Auxiliary gas flow	0.8 L/min
Nebulizer type	GE micromist
Nebulizer pressure	16.0 psi
Mix gas (Ar)	1 L/min
Pump speed	18 rpm
Cone	Ni
Analyzer pressure	6.0×10 ⁻⁹ mbar
Mass resolving power	~8000

적용성을 확인하였다.

레이저에서 발생시킨 흡을 MC/ICP/MS로 직접 주입하기 위하여 내경 3.0 mm PE 재질 샘플링 튜빙을 MC/ICP/MS의 유리 토치(glass torch)에 직접 연결하였다. 납 동위원소비 분석의 기기적 질량편향 보정을 위하여, 내부표준물질인 탈륨(NIST997 Tl)을 사이클론 용기(cyclonic chamber)를 통해 기화시키고, T자 연결부위(t-connector)를 이용하여 레이저 흡과 함께 MC/ICP/MS로 주입되도록 하였다. 레이저 생성 조건은 ICP/MS와 동일한 조건으로 하였으며, MC/ICP/MS의 기기 최적 조건 설정을 위하여 분석 전 NIST 981 Pb와 NIST 997 Tl을 습식 플라즈마(wet plasma) 상태로 주입하면서 laser ablation 시스템의 헬륨 가스 유량과 MC/ICP/MS의 아르곤 가스 유량의 비율을 조절하여 최적의 가스 주입 비를 설정해주었다(Table 3).

2.5.2. Laser ablation-MC/ICP/MS를 이용한 나무 시료 납 동위원소비 분석

나무시료와 매질을 일차화시킨 셀룰로오스 중금속 표준물질을 이용하여 LA-MC/ICP/MS 분석 신호강도 테스트를 수행하였고, 실제 나무시료는 제련소 인근 코어시

료를 이용하여 동일한 년도의 춘재/추재 부분에 대해 spot 분석을 3반복으로 실시하고, 각 부분의 납 동위원소 값을 측정하였다. 측정 결과는 시료와 함께 주입한 탈륨을 이용하여 기기질량편향을 보정하고 결과값을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. *Pinus densiflora* sp의 탄소 안정동위원소비 분포 특성

제련소 인근(SN1), 하류(S6), 배경지역(B3)의 세 지점에 서식하는 소나무(*Pinus densiflora* sp.)의 나이테별 탄소 안정동위원소비를 분석하였다.

제련소 인근 소나무(SN1)의 탄소 안정동위원소비는 1973년(초기값 -25.6‰)부터 증감을 반복하여 1987년에(평균 -24.8‰) 무거워지는 경향을 보이다가 이후 2014년까지(평균 -26.5‰) 점점 가벼워지는 경향을 보였다. 제련소 하류(S6)의 탄소 안정동위원소비는 1976년(초기값 -25.6‰)부터 증감을 반복하여 2014년까지(평균 -24.3‰) 점점 무거워지는 경향을 나타내었고 배경지역(B3)에서는 1968년부터(초기값 -25.7‰) 증감을 반복하여

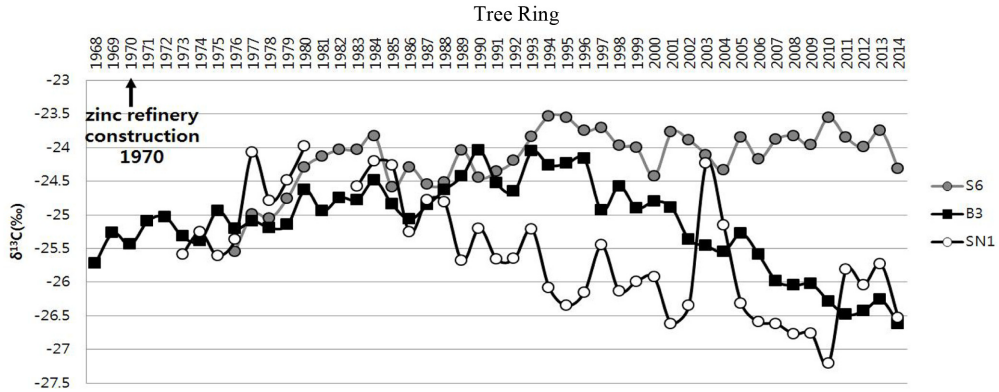


Fig. 4. The comparison of $\delta^{13}\text{C}$ (‰) for tree ring samples in the zinc refinery (SN1, S6) and background (B3) areas from 1968 to 2014.

Table 4. Pearson correlation coefficient matrix for $\delta^{13}\text{C}$ (‰) of the tree ring samples in the zinc refinery (SN1, S6) and background (B3) areas

Pearson correlation coefficient		SN1	S6	B3
1968~1987	SN1	1	.401	.621*
	S6	.401	1	.813**
	B3	.621*	.813**	1
1988~2014	SN1	1	-.469*	.374
	S6	-.469*	1	-.077
	B3	.374	-.077	1

*Significant correlation at $p < 0.05$ level, **Significant correlation at $p < 0.01$ level

1990년까지(평균 -24.0‰) 무거워지는 경향을 보였으나 이후 2014년까지(평균 -26.6‰) 가벼워지는 경향을 보이고 있다(Fig. 4). 연구지역에서 나무 나이테의 탄소안정동위원소비는 1987년까지 공통적으로 점점 무거워지는 경향을 보였으며, 배경지역(B3)은 제련소 하류(S6, $p < 0.01$) 및 제련소 인근(SN1, $p < 0.05$) 지역과 양의 상관관계를 보였다. 그러나 1988년 이후부터 2014년까지 일부 지역에서 탄소 동위원소비가 가벼워지는 경향을 보였으며, 제련소 하류(S6)지점이 제련소 인근(SN1)과 음의 상관관계($p < 0.05$)를 나타내었다(Table 4).

1980년대 이후 탄소 안정동위원소비가 배경지역(B3)과 제련소 인근지점(SN1)에서 감소하는 경향은 Sakata (2001)에 의해 발표⁷된 일본 탄자와산 너도밤나무의 지난 50년 동안 성장에 따른 탄소 안정동위원소비의 감소와 일치하며 이러한 경향은 인간 활동에 의한 이산화탄소의 방출이 증가하여 대기 중 무거운 탄소 동위원소(^{13}C)의 감소로 인한 결과일 것으로 여겨진다.^{8,9)}

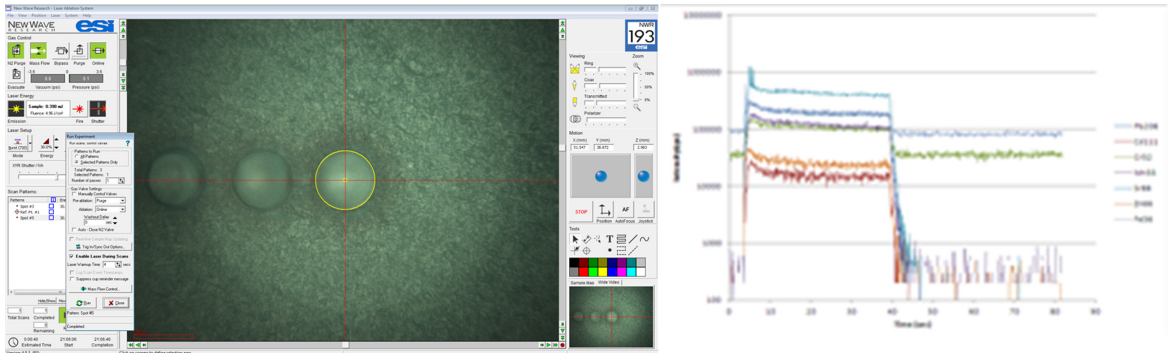
나이테의 안정동위원소비는 기후변화에 민감하고 성

장시기의 온도, 습도, 일조량 등과 같은 다양한 기후 인자들의 지표로 활용 가능하다고 알려져 있다.¹⁰⁻¹⁵⁾ 이에 따라 1988년 이후 현장에서 관측된 기후자료¹⁶⁾(여름 평균기온, 겨울 평균기온, 강수량)와 각 세 지점 나이테의 탄소 안정동위원소비를 통계 분석한 결과 배경지역(B3) 나이테의 탄소 안정동위원소비가 겨울 평균기온과 0.05 수준에서 양의 상관관계를 보였으나 다른 두 지역에서는 기후자료와 유의한 상관관계가 없음을 확인하였다. 따라서 제련소(SN1)와 제련소 하류(S6) 지점에 서식하는 나무는 이들의 탄소 안정동위원소비 변화에 기후 인자들 외에 영향을 미치는 다른 요인이 있음을 알 수 있다(Table 5). 그 가능성으로는 다양한 환경적 요인들에 영양염(특히 질소)의 고갈¹⁷⁾과 산성비¹⁸⁾는 이산화탄소의 광합성 동화작용을 감소시켜 탄소 안정동위원소비가 가벼워지는데 영향을 미칠 수 있으며 또한 광산지역에서는 이산화탄소와 함께 공동으로 배출되는 황 및 질소 산화물의 대기오염물질이 나무 기공의 폐쇄를 유도하여 탄소 안정동위원소비가 무거워지는데 영향을 주는 것으

Table 5. Pearson correlation coefficient matrix for $\delta^{13}\text{C}$ (‰) of the tree ring samples and weather parameters

Pearson Correlation coefficient		Average temperature (1988~2014)		Precipitation (1988~2014)
		June	Jan	
1988~2014	S6	.318	-.243	-.178
	B3	.000	.401*	-.055
	SN1	-.247	-.024	.009

*Significant correlation at $p < 0.05$ level

**Fig. 5.** Photomicrograph of spot analysis in glass standard and the signal of ICP/MS.

로 알려져 있다.¹⁹⁾ 결론적으로 각각의 연구지역에서 같은 종류의 소나무가 서식할지라도 대기, 토양 등 생물지역의 환경, 광합성 유무, 생리활성상태 등에 의해서 탄소 동위원소비가 다르게 나타나는 것으로 여겨진다.

3.2. Laser ablation-ICP/MS 이용 중금속 분석의 정확도 및 정밀도

3.2.1. Laser ablation-ICP/MS 시스템 구축

Laser ablation-ICP/MS의 분석 조건 최적화를 위하여 NIST SRM 612를 이용하여 spot 분석 (beam size 100 μm)을 반복 수행하고, 안정된 신호값을 얻기 위한 조건 변화 시험을 실시하였다. Laser에서 생성된 시료 흡은 ICP/MS로 주입되어 실시간으로 아래와 같은 신호값을 수집하고, 안정성 있는 데이터 구간을 계산하여 바탕값을 보정해주었다(Fig. 5).

3.2.2. Laser ablation-ICP/MS 분석 조건 최적화 및 정확도 및 정밀도

3.2.2.1. 기기 조건 최적화

Laser ablation-ICP/MS 연계 시스템의 기기 조건 최적화를 위하여 표준물질(NIST SRM 612, Metal in glass)을 이용하여 laser ablation 조건(He flow rate, rep. rate) 및 분석 원소(Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Mn, Fe) 종류별 신

호값을 비교하고 가장 최적의 기기 조건을 설정하였다. 첫 번째, 헬륨(He) 가스의 유속조건을 각 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 L/min으로 주었을 때, 분석 신호값의 기울기(slope) 값이 가장 작고(224.06) 신호 강도가 높은(²⁰⁸Pb: average 3560 cps) 조건인 0.7 L/min으로 최적조건을 설정하였다(Fig. 6). 두 번째, rep. rate를 10, 20, 30, 40, 50 Hz로 주어 크레이터(crater)의 모양 및 신호값의 안정성(%RSD)을 분석한 결과, 20 Hz일 때, 50 Hz일 때보다 절대 신호값은 낮으나, 신호안정성이 3.2배 이상 낮아 20 Hz로 rep. rate를 선정하였다. 세 번째, 레이저 빔 에너지 세기를 조정(10, 20, 30, 40, 50%)하여 위와 동일하게 최적의 조건을 선정하였다. 에너지 30% 이상일 때, 크레이터 경계부 주변의 번짐(blurring) 현상이 심화되어, 크레이터의 모양이 일정하지 않은 것을 확인하여 가장 강도가 높고 번짐(blurring) 현상이 낮은 30%로 최적조건을 설정해주었다. 따라서 최적조건을 헬륨가스 유량(He flow) 0.7 L/min, rep. rate 20 Hz, 에너지(energy) 30% (4.95 J/cm²)로 36 sec ablation (표면 청소(cleaning) 5 sec 포함)으로 설정하였다.

3.2.2.2. Laser ablation-ICP/MS 분석의 정확도 및 정밀도

LA-ICP/MS의 분석 정밀-정확도를 확보하기 위하여 설정된 최적조건 하에 NIST SRM 612를 대상으로 분석

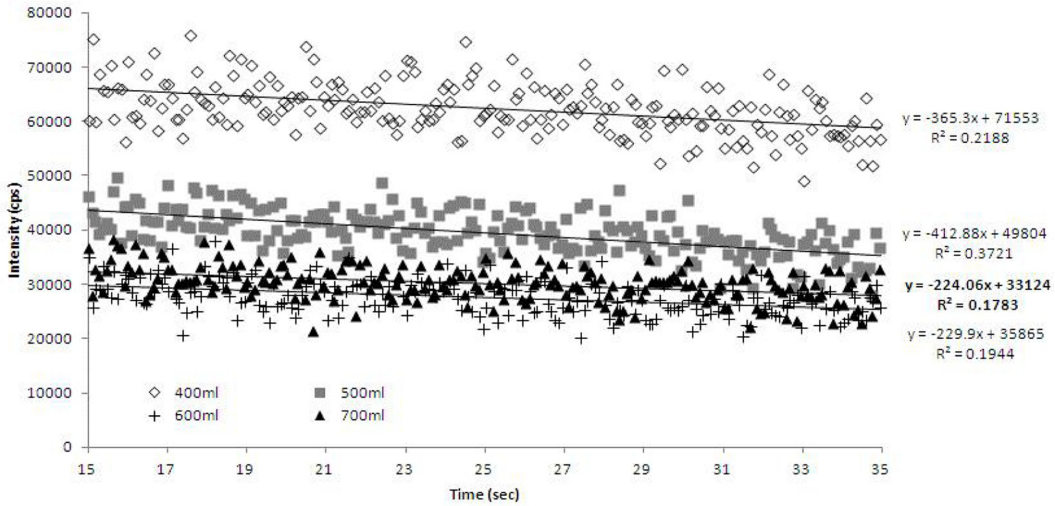


Fig. 6. Change in intensity of ²⁰⁸Pb with varying He flow rate.

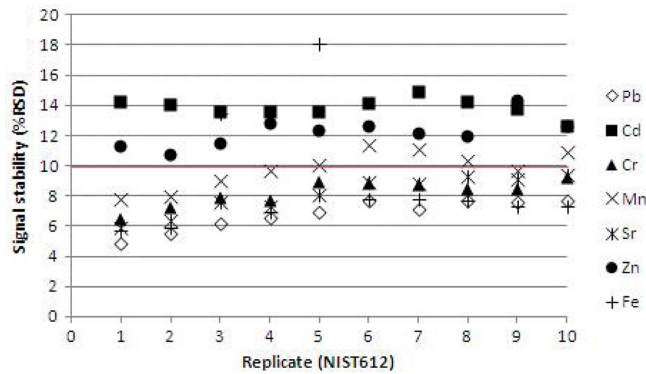


Fig. 7. Results of signal stability test for 7 metals analysis by LA-ICP/MS.

원소(Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Mn, Fe)별 신호 안정성을 비교하였다. 각 원소별 10회 반복 분석하여 각 신호값의 상대표준편차(%RSD)를 비교한 결과, 납이 신호안정성이 가장 좋게 나타났으며(4.8~7.7%), 카드뮴과 아연의 경우 신호 안정성이 낮은 것(11~15%)으로 나타났다(Fig. 7).

3.2.2.3. 검정곡선 작성

중금속 유리 표준물질 3종(NIST SRM610, 612, 614)의 중금속 7종(Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Mn, Fe) 검정곡선을 작성하여, 상관계수 0.9999~1.0000의 좋은 선형성을 보이는 것을 확인하였다. 또한, 나무 나이테별 중금속 정량을 위하여 셀룰로오스(cellulose) 중금속 표준물질을 제조하고, 5단계로 9종 중금속(Pb, Cd, Cr, Mn, Sr, Zn, Fe, Co, Ni)의 검정곡선을 작성하였으며, 상관계수는 최

대 0.9890(Co)에서 최소 0.9142(Fe)로 나타났다.

3.3. 나무 나이테의 중금속 원소 및 동위원소 분포 특성 분석

3.3.1. Laser ablation ICP/MS를 이용한 나무 나이테 중금속 분포특성 분석

중금속 오염원(아연 제련소) 인접 지점(0.5 km) 나무 1종 나이테별 중금속 분포 분석 결과, 4종 중금속(Pb, Cd, Mn, Zn)에서 최근 5년보다 '80~'90년대에 2배(Cd 3.1 µg/g)~10배(Pb 3.1 µg/g) 높았으며, 아연의 경우 최고 28.4 µg/g으로 최근까지도 높게(12.1 µg/g) 나타났다(Fig. 8). 제련소 완공 시점인 1970년을 기점으로 현재까지 중금속 농도 분포는 환경오염 이력과 상호 연관성

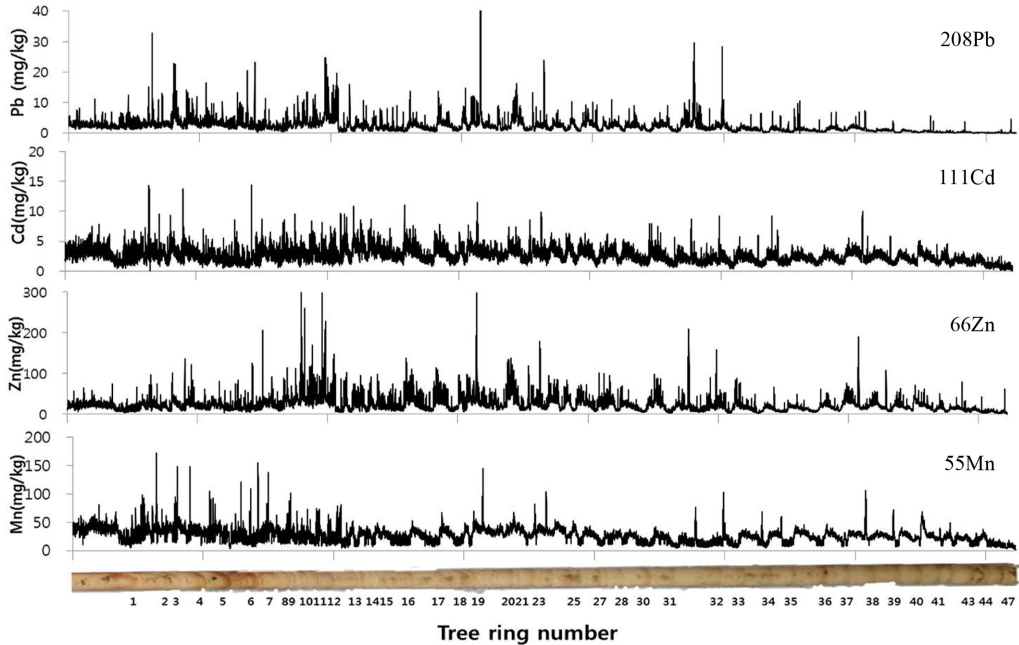


Fig. 8. Dendrochemical patterns in the chronology of a site affected by a zinc refinery, SN1.

을 보여주고 있다.

3.3.2. 나무 시료의 납 동위원소비 분포 특성

나무 시료의 납 동위원소비 분포를 조사하기 위하여 multi-collector ICP/MS를 laser ablation에 직접 연결하고, ICP/MS에서 설정되었던 최적 조건(He flow 0.7 L/min, Ar pressure 13.5 psi, rep. rate 20 Hz, energy 4.22 J/cm², spot scan (50 μm), 300 sec)을 적용하였다(Fig. 9). 춘재와 추재 납 동위원소비를 비교 분석한 결과 춘재의 납 동위원소비는 ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 1.405314, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 0.215232이며, 추재의 납 동위원소비는 ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 1.297253, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 0.197305으로 나타났다. 위 결과로 보아, 봄과 가을 시기별로 납의 유입원이 다를 수 있는 가능성을 확인하였으나, 봄과 가을 시기의 나무 자체의 활성도 차이에 따른 중금속 흡수 기작으로 기인한 결과로도 볼 수 있다.²⁰⁾ 차후, 나무의 높이 및 각 부분에 대한 정밀 분석을 통하여 명확한 해석이 가능할 것이다.

4. 결 론

1. IRMS를 이용하여 나무 나이테를 분석한 결과, 제련소 주변(SN1), 제련소 하류(S6), 배경지역(B3)에서의 C

안정동위원소비는 1980년대 중반까지 무거워지는 경향을 나타냈으며 1980년대 중반 이후에는 제련소 하류(S6) 지점이 제련소 인근(SN1)과 음의 상관관계($p < 0.05$)를 보였고 배경지역(B3)은 겨울 평균 기온과 양의 상관관계($p < 0.05$)를 보였다.

2. LA-ICP/MS를 이용하여 나무 나이테의 연대별 중금속 분포 특성 분석 결과, 5종 중금속(Pb, Cd, Cr, Mn, Zn)의 농도는 최근 5년보다 제련소 완공시점(1970)과 가까운 `80~`90년대에 2배(Cd 3.1 μg/g)~10배(Pb 3.1 μg/g) 높았으며, 아연의 경우 최고 28.4 μg/g으로 최근까지도 높게(12.1 μg/g) 나타나, 제련소와 환경오염 이력이 관련이 있음을 확인하였다.

3. LA-MC/ICP/MS를 이용하여 나무 나이테 중 춘재와 추재 부분의 납 안정동위원소비를 비교한 결과, 춘재의 납 동위원소비(²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 1.405314, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 0.215232)가 추재(²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 1.297253, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 0.197305)보다 무거운 것을 확인하여, 연중 계절별로(봄과 가을) 납의 유입원이 다를 수 있는 가능성을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 국립환경과학원 연구사업 R&D 예산으로

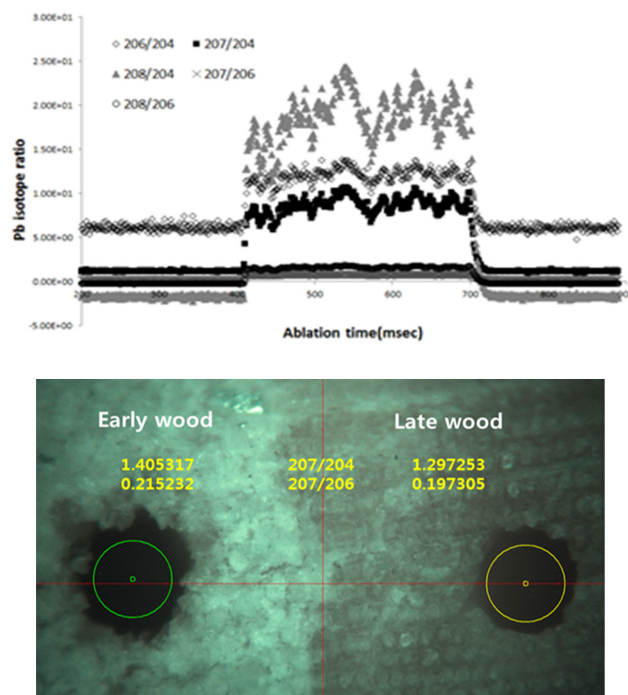


Fig. 9. Pb isotopic ratio for early and late wood sample by LA-MC/ICP/MS.

수행되었습니다(2014-01-01-073).

참고문헌

1. K.H. Jung, W-J. Choi, S.X. Chang, and M.A. Arshad, "Soil and tree ring chemistry of *Pinus banksiana* and *Populus tremuloides* stands as indicators of changes in atmospheric environments in the oil sands region of alberta, Canada", *Ecological Indicators*, **2013**, 25, 256-265.
2. Y.G. Wang, X.Y. Wei, H.L. Yan, Z.K. Li, S.K. Wang, F.J. Liu, P. Li, X. Fan, Z.M. Zong, "Identification of unknown organosulfur compounds with GC/QTOF-MS in the water-soluble portion from mildly oxidized Jincheng No. 15 anthracite", *Fuel*, **2014**, 135, 188-190.
3. P. Marquet, F. Saint-Marcoux, T.N. Gamble, J.C. Leblanc, "Comparison of a preliminary procedure for the general unknown screening of drugs and toxic compounds using a quadrupole-linear ion-trap mass spectrometer with a liquid chromatography-mass spectrometry reference technique", *Journal of Chromatography B*, **2003**, 789, 9-18.
4. D.J. Brabander, N. Keon, R.H.R. Stanley, and H.F. Hemond, "Intra-ring variability of Cr, As, Cd, and Pb in red oak revealed by secondary ion mass spectrometry: Implications for environmental biomonitoring", *Proceedings of the National Academy of Science*, **1999**, 96, 14635-14640.
5. Kim et al., "Effects of HCl pretreatment, drying and storage on the stable isotope ratios, Rapid Communication and Mass Spectrometry", **2016**.
6. E.Hoffmann, C. L:udke, H. Scholze, and H. Stephano-witz, "Analytical investigations of tree rings by laser ablation ICP-MS", *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **1994**, 350, 253-259.
7. M. Sakata, K. Suzuki, and T. Koshiji, "Variations of wood $\delta^{13}\text{C}$ for the past 50 years in declining Siebold's beech (*Fagus crenata*) forests", *Environmental and Experimental Botany*, **2001**, 45, 33-41.
8. D. Bert, S.W. Leavitt, and J.L. Dupouey, "Variations of wood $\delta^{13}\text{C}$ and water-use efficiency of *Abies alba* during the last century", *Ecology*, **1997**, 78, 1588-1596.
9. E.C. February, and W.D. Stock, "Declining trend in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric carbon dioxide from tree rings of South African *Widdringtonia cedarbergensis*", *Quaternary Research*, **1999**, 52, 229-236.
10. D. McCarroll, and N.J. Loader, "Stable isotopes in tree rings", *Quaternary Science Reviews*, **2004**, 23, 771-801.
11. K.S. Treydte, D. Frank, J. Esper, L. Andreu, Z. Bednarz,

- F. Berninger, T. Boettger, C. D'Alessandro, N. Etien, M. Filot, M. Grabner, M. Guillemin, E. Gutierrez, M. Haupt, G. Helle, E. Hiltavuori, H. Jungner, M. Kalela-Brundin, M. Krapiec, M. Leuenberger, N.J. Loader, V. Masso-Delmotte, A. Pazdur, S. Pawelczyk, M. Pierre, O. Planells, R. Pukienė, C. Reynolds-Henne, K.T. Rinne, A. Saracino, M. Saurer, E. Sonninen, M. Stievenard, V.R. Switsur, M. Szczepanek, E. Szychowska-Krapiec, L. Todaro, "Signal strength and climate calibration of European tree-ring isotope network", *Geophysical Research Letter*, **2007**, 34, 10.1029/2007GL031106.
12. W.M. Buhay, S. Timsic, D. Blair, J. Reynolds, S. Jarvis, D. Petrash, M. Rempel, D. Bailey, "Riparian influences on carbon isotopic composition of tree rings in the Slave River Delta, Northwest Territories, Canada", *Chemical Geology*, **2008**, 252, 9-20.
13. S. Holzkamper, P. Kuhry, S. Kultti, B. Gunnarson, E. Sonninen, "Stable isotopes in tree rings as proxies for winter precipitation changes in the Russian Arctic over the past 150 years", *Geochronometria*, **2008**, 32, 37-46.
14. A.V. Kirilyanov, K.S. Treydte, A. Nikolaev, G. Helle, G. H. Schleser, "Climate signals in tree-ring width, density and $\delta^{13}\text{C}$ from larches in Eastern Siberia (Russia)", *Chemical Geology*, **2008**, 252, 31-41.
15. J. Esper, D.C. Frank, G. Battipaglia, U. Buntgen, C. Holert, K. Treydte, R. Siegwolf, M. Saurer, "Low-frequency noise in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ tree ring data: A case study of *Pinus uncinata* in the Spanish Pyrenees", *Global Biogeochemical Cycles*, **2010**, 24, GB4018.
16. 기상자료개방포털, <https://data.kma.go.kr>, May 2014.
17. J.P. Sparks and J.R. Ehleringer, "Leaf carbon isotope discrimination and nitrogen content for riparian trees along elevational transects", *Oecologia*, **1997**, 109, 362-367.
18. T.H.E. Heaton, and A. Crossley, "Carbon isotope variations in a plantation of *Sitka spruce*, and the effect of acid mist", *Oecologia*, **1995**, 103, 109-117.
19. M.M. Savard, "Tree-ring stable isotopes and historical perspectives on pollution - An overview", *Environmental Pollution*, **2010**, 158, 2007-2013.
20. M. Novak, J. Mikova, M. Krachler, J. Kosler, L. Ervanova, E. Prechova, I. Jackova, and D. Fottova, "Radial distribution of lead and lead isotopes in stem wood of Norway spruce: A reliable archive of pollution trends in Central Europe", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2010**, 74, 4207-4218.