

[단보, Short communication]

해역별 굴 패각의 특성비교

강주현¹, 이승우², 조상만¹

¹군산대학교 해양생명과학과, 전북 군산시 대학로 558, ²한국지질자원연구원 CO₂ 처분연구실, 대전광역시 유성구 과학로 124

Comparative Study on Physicochemical Characteristics of Oyster Shells, *Crassostrea gigas*, Cultured in Various Waters in Korea

Ju-Hyun Kang¹, Seung Woo Lee² and Sang-Man Cho¹

¹Department of Aquaculture and Aquatic Sciences, Kunsan National University, 558 Daehak-ro, Gunsan-si 573-701, Rep. of Korea

²CO₂ Sequestration Research Department, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Gwahangno 92, Yuseonggu, Daejeon, 305-350, Korea

ABSTRACT

Shell of oyster has a function of shelter from predator as well as growth potential. We investigated the physicochemical characteristics of oyster shells from three difference oyster farms. The shells from Wando waters characterized high stability of nanostructure, ticker nacreous layer, high thermal decomposition temperature and low content of sulphur as well. These results represent that Wando coast is pristine water for oyster farming.

Keywords: Shell, Carbonation, Thermal decomposition, Oyster farming, Nacreous layer

서 론

이매패류의 패각은 천적이나 부적절한 환경으로부터 자신을 보호하고, 나아가 육성장의 잠재성장 범위로 규정할 수 있다. 따라서 지난 수십년간 생물학자나 생태학자들은 이들의 구조나 형성에 관하여 많은 연구를 하여 왔다 (Crenshaw, 1980; Omori and Watabe, 1980; Samata *et al.*, 1980; Samata, 1982; Saleuddin and Petit, 1983; Watabe, 1984; Weiner and Traub, 1984; Wheeler *et al.*, 1988a, b; Simkiss and Wilbur, 1989; Cho, 2006). 일반적으로 이매패류의 패각은 외투막 표피에서 분비되는 생물학적 매트릭스와 mineralization front에서 일어나는 세포 간 결정화의 복합작용에 의해 일어나는 것으로 알려지고 있다 (Lowenstam and

Weiner, 1989; Wilbur, 1964). 또한 이러한 굴 패각의 탄산칼슘결정을 이루는 핵은 외투막에서 분비되는 혈구에서 비롯된다 (Mount *et al.*, 2004). 따라서 패각은 굴에서 분비되는 내재적 생물학적 요인과 외부환경에 의해 결정화는 외재적 화학적 환경의 복합체이므로 굴 패각의 형상이나 결정은 굴의 연대기적 의미를 지닐 수 있을 것이다.

Renault *et al.* (2002) 은 프랑스로 이식된 *Crassostrea virginica*에서 병원충이 관찰되지 않음에도 외투막과 아가미에 호흡기성 등근 칼슘결정이 나타나고 부정형의 콘키올린막이 형성되는 등 비정상적인 패각형성이 되는 질병에 대해 보고하였다. 이러한 원인에 대해서는 아직 명확한 원인을 알 수 없지만, 이는 부적절한 환경 (Sokotowski *et al.*, 2004) 이나 질병 (Novoa *et al.*, 1998; Lopez-Cortes *et al.*, 1999) 에 의한 스트레스라고 추측되고 있다. 또한 유류오염사고가 나면 빈번하게 거론되는 오염물질인 다환방향족탄화수소 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 에 노출된 굴의 패각은 정상적인 칼슘결정화가 일어나지 않고, 비정상적인 콘키올린막만이 형성되는 등 (Cho, 2006; Cho and Jeong, 2011), 굴 패각의 형성과 구성성분은 주변환경 오염과 밀접한 관계를 지닌 것으로 판단된다.

굴 패각의 성장은 최근 수하식 양식 굴의 패각이 얇아지고

Received: June 11, 2014; Revised: June 15, 2014; Accepted: June 21, 2014

Corresponding author : Sang-Man Cho

Tel: +82 (63) 469-1839 e-mail: kdh3717@korea.kr
1225-3480/24526

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License with permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproducibility in any medium, provided the original work is properly cited.

해역별 굴 패각의 특성비교

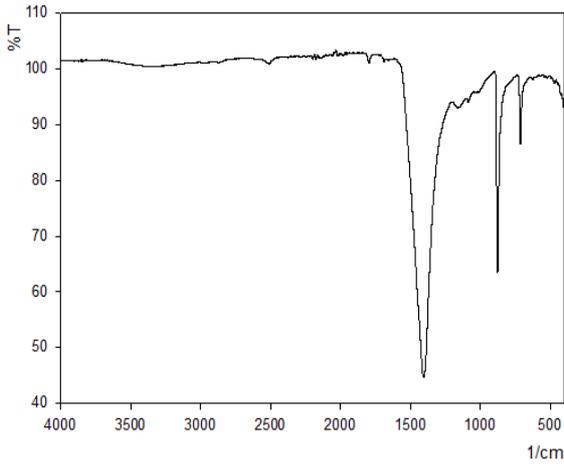


Fig. 1. FT-IR analysis for calcium carbonate from the oyster shells, *Crassostrea gigas*.

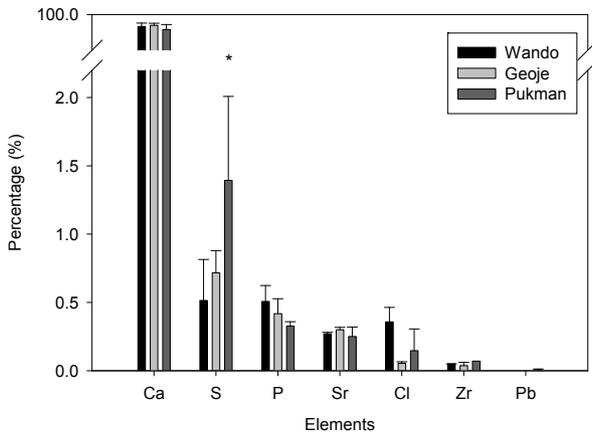


Fig 2. XRF analysis for composition element for oyster shells, *Crassostrea gigas*.

있고, 이는 양식환경과 무관하지 않을 것으로 판단된다. 한편 완도해역의 굴 패각은 타 양식해역에 비해 월등하게 두터웠고 겨울철 비교적 안정적 수온으로 인하여 겨울철에서 양호하게 성장하였다. 굴 패각의 연대기적 의미를 고려할 때, 굴 패각의 형상 및 성분조성은 굴양식해역 환경의 인디케이터로 활용할 수 있을 것으로 판단하고, 이 연구에서는 여러 해역의 굴 패각을 비교 분석하였다.

재료 및 방법

양식해역별 굴 패각의 특성을 알아보기 위하여 경남 통영의 북만, 거제-한산만 및 완도의 시험어장에서 양식한 굴 패각을 2012년 12월에 각각 채취하였다. 채취한 굴 패각은 표면의 부착물을 깨끗이 제거하였고, 80°C 열풍건조기에서 항량이 될 때

까지 건조시켰다.

굴 패각의 구성성분의 구조결합을 분석하기 위하여 FT-IR 분석 (Jasco, Inc., Japan) 을 통해 400-4000 cm^{-1} 의 파장범위에서 투과율을 측정하였고, 이때 해상도는 1 cm^{-1} 이다. 탄산칼슘 탄산화정도를 분석하고자 시차열분석 (TA Instruments Ltd, DE, USA) 을 실시하였고, 가열속도는 10°C/min이었다. 굴 패각에 각종 원소의 구성성분을 분석하기 위하여 패각근 연흔이 위치한 Myostracum 부위를 절취하여 Micro-XRF spectrophotometer (M4 TORNADO, Bruker Nano GmbH, Berlin, Germany) 를 통해 성분분석을 실시하였다. 각 해역별 성분분석 결과는 ANOVA 분석을 실시하였고, 평균간 유의성 검증은 SNK 다중검정을 통해 분석하였다 (SigmaPlot 11.0, Systat Software, Inc., CA, USA).

결과 및 고찰

Fig. 1은 굴 패각의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. 탄산이온의 특성피크는 몇 가지 진동모드 (713, 700 (ν_4) - 864, 844 (ν_2) - 1090 (ν_1) and 1490 (ν_3) cm^{-1}) 에서 확인되는데 본 연구에서 분석된 패각의 경우, 1400-1500 cm^{-1} 부근의 영역은 CO_3^{2-} 신축진동에 기인하는 흡수밴드이고, 700-850 cm^{-1} 부근의 영역은 비대칭 CO_3^{2-} 신축진동에 의한 영향을 반영한 결과다. ν_4 는 방해석 (calcite) 의 전형적인 특성피크로서 패각을 이루는 결정학적 특성이 방해석으로 이루어져 있음을 의미한다. 일반적으로 1400-1500 cm^{-1} 부근의 진동영역은 CaO가 존재할 경우 이 밴드가 2분열하는 특징을 나타내지만 (Jeong, 2012) 여기서는 단일 밴드로 주성분은 CaCO_3 인 것을 알 수 있다.

이러한 주성분의 함량은 XRF 성분검사에서도 확연하게 나타나는데, Fig. 2는 각 지역별 myostracum 부위의 성분을 분석한 결과이다. 패각을 형성하는 대부분의 성분은 CaCO_3 를 구성하는 Ca로 전체 함량의 .98%이상을 차지하는 것으로 나타났다. 그 외 황 (S), 인 (P), 스트론튬 (Sr), 염소 (Cl) 및 지르코늄 (Zr) 등이 검출되었다. 각 해역별 원소함량의 차이는 거의 없었지만, 황 (S) 에서만 해역별 확연한 차이가 발생하였다 ($P = 0.048$). 북만해역은 평균 1.39%로 가장 높았고, 거제-한산만은 0.72%, 완도해역은 가장 낮은 0.51%에 불과하였다. 이는 양식장해역의 환경모니터링을 위한 중요한 인디케이터로 활용할 수 있는 가능성을 배제할 수 없다.

황은 해양생물에 있어서도 중요한 구성원소로 멧게 (*Halocynthia roretzi*) 와 같은 미색류는 피낭에 황산다당류를 포함한 셀룰로오스와 유사한 형태를 취하여 자신을 보호하는 기능을 담당하고 있다. 해양에서 황의 발생 중 가장 많은 부분을 차지하는 것은 생물학적 분해과정 (340×10^{11} gS/year) 과 해면화산 (440×10^{11} gS/year) 의한 것으로 해양에서는

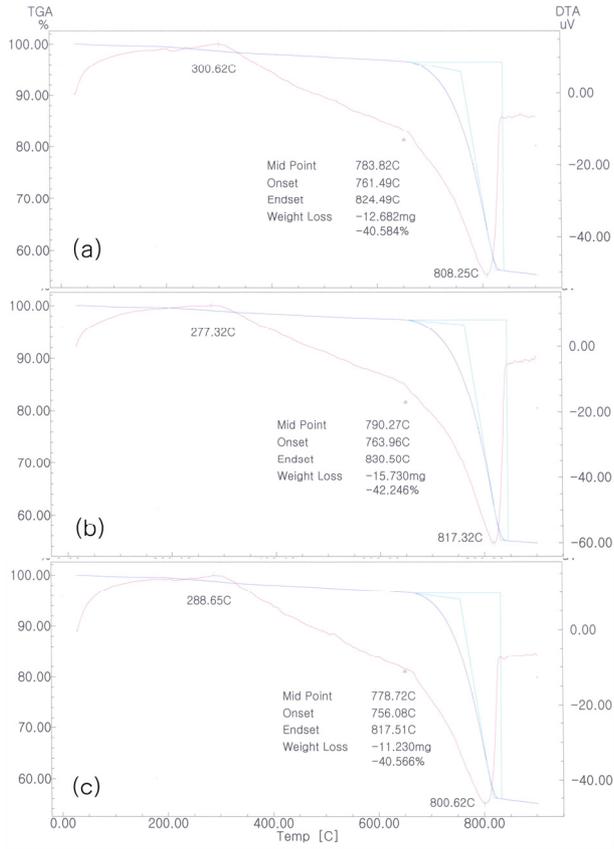


Fig. 3. Comparison of thermal decomposition properties for the oyster shells, *Crassostrea gigas*, from three different cultural waters by TG-DTA analysis. (a) Goje-Hansan Bay, (b) Wando, (c) Puk Bay.

대부분 무기황산염 (SO_4^{2-})의 형태로 존재한다. 그러나 부패과정 중 황산염은 환원되어 HS^- 형태로 존재하게 되고 생물의 부패가 심한 해역에서는 황산염의 이화성 (dissimilation) 환원이 가속화되어 HS^- 의 함량이 높아지면 유기성 황화합물 (R-SH) 형태로 동화되므로 (한과 정, 2009), 굴 폐각에 황의 함량이 높아질 가능성을 배제할 수 없다. 하수나 하수오물에 의해 해양으로 유입된 황은 대부분 해저 침전물로 가라앉아 환원환경에서 황화수소 (H_2S)로 환원되어 수중생물에 독성을 미치게 된다. 따라서 굴 폐각의 황 함량은 양식해역 환경의 황 reservoir에 대한 인디케이터가 될 수 있을 것으로 판단된다.

XRF 분석결과에서 한 가지 더 주목할 것은 납 (Pb)의 검출이다. 완도와 한산-거제만에서는 납이 전혀 검출되지 않았지만, 북만에서만 미량이지만 납이 검출되었다. 납은 소량으로도 치명적 독성이 있는 물질로 각종 식품에서 그 함량을 엄격하게 규제하고 있다. 굴 폐각은 굴의 외투막을 통해 분비된 물질에 의한 내인성 생물학적 요소와 외인성 환경적 요소의 복합적인 작용에 의해 형성된다. 굴은 여과섭식성 이매패류로 이들이 분

비하는 물질은 결국 환경으로부터 흡수한 물질의 총합이라 할 수 있으므로 굴 폐각에 이러한 납의 검출은 이 해역에 이러한 물질의 공급이 타 해역에 비해서 높다는 것을 의미할 수 있다.

TG-DTA에 의한 각 해역별 폐각의 열분해 특성을 비교한 것은 Fig. 3과 같다. 일반적으로 $CaCO_3$ 의 분해과정은 크게 두 단계로 분류할 수 있으며, 첫 번째 단계로 분해 생성물인 CaO의 생성에너지와 농도에 의해 반응속도가 결정되는 단계이고, 두 번째 단계는 미분해 $CaCO_3$ 를 둘러싼 CaO와 CO_2 가스 방출 속도에 의해 분해속도가 결정되는 단계이다. 분해속도는 $CaCO_3$ 의 결정도가 완전할수록 분해활성화 에너지가 크게 되어 분해온도는 높아진다 (Jeong, 2012).

각기 다른 해역에서 채집한 굴 폐각을 열처리한 결과 일반적으로 CaO_3 표준품의 분해온도보다 다소 높은 $700^{\circ}C$ 부근에서 열분해가 일어나기 시작하였다. 그러나 완전열분해온도는 해역별로 차이가 있어 완도해역이 $817.32^{\circ}C$ 로 가장 높았고, 이후 거제-한산만 ($808.25^{\circ}C$)와 북만 ($800.62^{\circ}C$)였다. 굴 폐각은 미세한 나노구조물의 복합체로 주성분은 탄산칼슘이다. 이러한 탄산칼슘 나노구조체가 유기물과 적절하게 결합하여 상당히 높은 경도를 지니게 된다. 열분해온도의 차이는 이러한 나노구조체의 안정성의 차이로 판단되고, 비교적 진주층이 많을수록 완전분해 온도는 상승하게 된다. 따라서 완도해역의 높은 완전열분해 온도는 굴 폐각이 균일한 나노구조 혼합체로 이루어져 있으며 상대적으로 열적안정성이 떨어지는 능주층 보다는 열역학적 안정성이 상대적으로 우수한 진주층이 발달되어 있음을 보여주는 결과다. 굴 폐각은 해적생물이나 부적절한 환경으로부터 자신을 보호하는 기능을 수행하고 향후 잠재성장 범위를 나타내는 것을 고려한다면, 굴 폐각의 안정적 구조와 비교적 빠른 자연적 폐각합성은 (폐각 성장) 양식환경의 안정성을 대변하는 것이라 할 수 있다.

우리 연구결과를 굴 폐각은 굴양식장 환경의 연대기적 모니터링 도구로 활용가능성을 제시하고 있고, 또한 완도해역이 양식환경이 비교적 우수하다는 것을 제시하고 있다.

요 약

굴 폐각은 외부 침입자로부터 자신을 보호하는 기능 외에도 잠재적 성장범위를 의미하므로 폐각모니터링은 굴 성장을 위해 중요한 의미를 지닌다. 이를 위해 우리는 서로 다른 3해역 (완도, 한산-거제만, 북만)으로부터 채집한 폐각의 성분분석을 통해 양식장 환경모니터링 도구로서의 활용가능성을 살펴 보았다. 완도해역에서 채집된 굴 폐각은 높은 열분해온도로 비교적 안정된 나노구조체 형상을 지닌 것으로 판단되고, 이는 상대적으로 진주층이 두터울 경우의 특징이다. 또한 폐각중 성분분석결과 황의 함량이 낮고 납이 검출되지 않는 등 비교적 안정적인 굴양식환경을 나타내고 있다.

사 사

이 논문은 2013년 해양수산부 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임 (참굴 갯벌양식 조기 상품화를 위한 기술개발).

REFERENCES

- Cho, S.M. (2006) Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*. Ph.D. thesis, Graduate School of Gyeongsang National University, Jinu, KR, 168pp.
- Cho, S.M. and Jeong, W.G. (2011) Prismatic shell repairs by hemocytes in the extrapallial fluid of the Pacific oyster. *Korean Journal of Malacology*, **27**: 223-228.
- Crenshaw, M.A. (1980) Mechanisms of shell formation and dissolution. *In*: Skeletal growth of aquatic organisms (ed. by Rhoads, D.C., Lutz, R.A.). Plenum Publishing Corporation, NY, US. 115-132.
- Han, S.K., and Jeong, J.Y. (2009) Environmental microbiology. Korean National Open University Press, Seoul, 170pp.
- Jeong, J.H. (2012) A study on the cubic zirconia single crystal growth using aragonite calcium carbonate. Ph.D. thesis, Graduate School of Dongsin University, Naju, KR, 104pp.
- Lopez-Cortes, L., Castro, D., Navas, J.J., Borrego, J.J. (1999) Phagocytic and chemotactic responses of manila and carpet shell clam hemocytes against *Vibrio tapetis*, the causative agent of brown ring disease. *Fish and Shellfish Immunology*, **9**: 543-555.
- Lowenstam, H.A., Weiner, S., 1989. On biomineralization. Oxford University Press. Oxford, UK. 74-175.
- Mount, A.S., Wheeler, A.P., Paradkar, R.P., Snider, D. (2004) Hemocyte-mediated shell mineralization in the eastern oyster. *Science*, **304**: 297-300.
- Novoa, B., Luque, A., Castro, D., Borrego, J.J., Figueras, A. (1998) Characterization and inactivity of four bacterial strains isolated from brown ring disease-affected clam. *Journal of Invertebrate Pathology*, **71**: 34-41.
- Omori, M., Watabe, N. (1980) The mechanism of biomineralization in animals and plants. Tokay University Press, Tokay, JPN. 310pp.
- Renault, T., Chollet, B., Cochenec, N., Gerard, A., 2002. Shell disease in eastern oyster, *Crassostrea virginica*, reared in France. *Journal of Invertebrate Pathology*, **79**:1-6.
- Samata, T., Sanguansri, P., Cazaux, C., Hamm, M., Engels, J., Krampitz, G. (1980) Biochemical studies on components of mollusk shells. *In*: The mechanisms of Biomineralization in Animals and plants (ed. by Omori, M., Watanabe, N.). Tokai University Press, Kanagawa, JPN. 37-47.
- Samata, T. (1982) Studies on molecular evolution of soluble organic matrix from recent and fossil oyster shells. *Journal of the Geology Society of Japan*, **88**: 575-586.
- Saleuddin, A.S.M., Petit, H.P. (1983) The mode of formation and the structure of the periostracum. *In*: The mollusca, Vol. 4, No. 1 (ed. by Saleuddin, A.S.M., Wilbur, K.M.). Academic Press, NY, US. 199-231.
- Simkiss, K., Wilbur, K.M. (1989) Biomineralization, cell biology and mineral deposition. Academic Press, NY, US. 337pp.
- Sokolowski, A., Wolowicz, M., Hummel, H., Smolarz-Górska, Fichet, D., Radenac, G., Thiriot-Quévieux, Namieśnik, J. (2004) Abnormal features of *Macoma balthica* (Bivalvia) in the Baltic Sea: alerting symptoms of environmental adversity? *Marine Pollution Bulletin*, **49**: 17-22.
- Watanabe, N. (1984) Shell. *In*: Biology of the Integument, Vol. 1. Invertebrates (ed. by Bereiter-Hahn, A., Matoltsy, G., Richards, K.S.). Springer-Verlag, NY, US. 448-485.
- Weiner, S., Traub, W. (1984) Macromolecules in mollusk shells and their functions in biomineralization. *The Philosophical Transactions of the Royal Society London B*, **340**: 425-434.
- Wheeler, A.P., Rusenko, K.W., Sikes, C.S. (1988a) Organic matrix from carbonate biomineral as a regulator of mineralization. *In*: Chemical aspects of mineralization (ed. by Sikes, C.S., Wheeler, A.P.). University South Alabama Publishing Service, Mobile, AL, US. 9-13
- Wheeler, A.P., Rusenko, K.W., Swift, D.M., Sikes, C.S. (1988b) Regulation of in vitro and in vivo CaCO₃ crystallization by fraction of oyster shell organic matrix. *Marine Biology*, **98**: 71-80.
- Wilbur, K.M. (1964) Shell formation and regeneration. *In*: Physiology of Mollusca, Vol. 1 (ed. by Willbur, K.M., Yonge, C.M.). Academic Press, NY, US. 243-282.