

동합금 조성에 따른 북방전복 (*Haliotis discus hannai*) 의 생존, 호흡 및 중금속 축적률

신윤경, 전제천, 명정인, 양성진

국립수산과학원 전략양식연구소 양식관리과

The survival rate, respiration and heavy metal accumulation of abalone (*Haliotis discus hannai*) rearing in the different copper alloy composition

Yun-Kyung Shin, Je-Cheon Jun, Jeong-In Myeong and Sung-Jin Yang

Aquaculture Management Division, Aquaculture Research Institute, NFRDI, Busan 619-902, Korea

ABSTRACT

In order to investigate the effects of copper alloy on abalone physiology, we studied survival rate, respiration, excretion rate, and heavy metal accumulation in each organ of adults and spats. The survival rate of spats and adults showed 27-60% and 63-83% respectively, higher survival rate in adults. In particular, 100% of copper panel led to lowest survival rate and there was no sharp distinction according to copper alloy composition. The respiration rate and excretion rate of ammonia nitrogen was 1.81 mg O₂/g D.W./h and 0.43 mg NH₄-N/g D.W./h respectively at 100% of copper panel. In other words, there was a high significant difference at the level, but no significant difference at other test levels ($P < 0.05$). The atomic ratio (O: N) hit the lowest at the 100% of copper panel showing 3.79 and no significant differences were seen among other test groups with 6.57- 7.18 of a very low range. This means that the species might have undergone nutritional stress. In case of copper accumulation, the 100% copper panel group showed the highest level in hepatopancreas and muscle showing 6.91 mg/kg and 1.60 mg/kg respectively but the rest of groups showed similar levels. Zinc accumulation raised at Cu-Zn alloy panel had high significance showing 18.50 mg/kg and 1.10 mg/kg in hepatopancreas and muscle respectively ($P < 0.05$). To sum up, a cage net made of 100% pure copper is expected to have a negative effect on abalone in light of survival rate, heavy metal accumulation, and atomic ratio (O: N). Moreover, given that the substratum used for the high adhesive species and nutritious stress that is represented through the atomic ratio need to be considered, the copper alloy net is thought not to be suitable for abalone aquaculture.

Key words: Abalone, Ammonia excretion, copper, copper alloy, *Haliotis discus hannai*, Oxygen consumption, Survival rate, Zinc

서 론

우리나라의 해상 양식은 내만에 집중되어 한정된 공간에서

의 장기간 고밀도 양식으로 인해 자가 오염이 심해져 생산량 감소와 어장 노화현상이 급진전되고 있다. 육상의 수조 양식은 해상 가두리 양식을 대체하기에는 그 규모 면에서 역부족이며 그로 인한 연안 오염 문제 또한 무시할 수 없는 실정이며, 연안 일대에 새로운 양식시설을 증가시키는 것 또한 어렵기 때문에 보다 효율적인 친환경적 양식시설 개발이 필수적이다.

Received: November 24, 2014; Revised: December 20, 2014; Accepted: December 26, 2014

Corresponding author : Sung-Jin Yang

Tel: +82 (51) 720-2431 e-mail: castlejjin_@hanmail.net
1225-3480/24547

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.

우리나라에서 주로 양식하는 전복은 북방전복 (*Haliotis discus hannai*) 으로 2000년대 초반 해상 가두리 양식기술이 본격적으로 발달되면서부터 생산량이 급증하게 되어 현재는 굴 류와 더불어 우리나라 패류 양식산업의 중요한 품종 중 하나이며 (MOF, 2013) 최근 중국으로부터의 소비 증가로 인

해 수출유망 품종으로 각광 받고 있다. 하지만 최근 전복 양식 시 폐사가 증가하고 있으며 이러한 폐사 원인으로 장기간 고밀도 양식에 의한 주변 연안 오염을 들 수 있어 전복 등 수산 무척추동물을 안정적으로 생산하기 위해서는 외해 가두리 어장의 필요성이 부각 되고 있다. 외해는 수질은 양호하나 강한 조류와 파도 등으로 기존의 양식 방법을 그대로 적용시키기에는 한계가 있으므로, 시설과 생물 피해를 최소화 할 수 있는 시설물의 개발이 요구되고 있으며 그 중 동합금 가두리망 (copper alloy mesh) 이 부각되고 있다.

동합금망은 구리 (Cu) 에 아연 (Zn) 이 함유된 대표적인 비철금속 합금인 황동으로 된 그물망을 말하며, 내구성이 뛰어나 그물 손상에 의한 양식 생물의 탈출이나 포식자의 침입 등의 손실을 줄일 수 있으며 (Huguenin and Ansuimi, 1975), 그리고 강한 조류나 태풍과 같은 극한의 기상 조건 속에서도 구조적 완전성 (structural integrity) 과 안정성이 뛰어나며 (Tsukrov *et al.*, 2011), 항균 효과로 질병 예방에 효과가 있다 (Miles *et al.*, 1998). 또한, 표면의 구리가 산화가 되어 방출된 cupric ion (Cu²⁺) 에 의해 생물 부착 (biofouling) 방지에 매우 효과적이어서 부착 생물 제거에 드는 시간과 비용을 절감할 수 있다는 장점이 있다 (Efird and Anderson, 1975; Powell and Stillman, 2009).

동합금망은 그 화학 조성에 따라 그 내구성과 부식도가 다르며 구리 표면에서 방출되는 cupric ion (Cu²⁺) 양에 직접적인 영향을 미치기 때문에 (SINTEF, 2005) 가두리망으로 적합한 동합금망 제작을 위해 강도와 내식성이 뛰어난 동합금의 화학 조성에 대해서는 현재까지 많은 연구가 되어왔지만 (Sneddon and Kirkwood, 1989; Mansfeld *et al.*, 1994; Bakos and Szabó, 2008; Drach *et al.*, 2013), 이러한 동합금의 화학 조성이 생물에 미치는 영향에 대한 연구는 미비한 실정이다. 동합금에서 방출된 구리나 아연 이온은 수서 환경 내에서 미량으로 존재하며 칼슘, 칼륨 그리고 나트륨 등과 같이 모든 동식물의 정상적인 성장에 필요한 필수 금속이지만 (Watanabe *et al.*, 1997; Lorentzen *et al.*, 1998; Canli and Atli, 2003), 생물이 필요 이상의 농도에 노출되면 생체기능에 장애를 일으키며 (Kirchgessner and Schwarz, 1986; Furness and

Rainbow, 1990; Kirk and Lewis, 1993), 조직 내 검출농도가 허용기준치를 초과하게 될 경우 식품안전상의 문제도 발생한다. 따라서 현장적용을 위해선 설계적인 부분뿐만 아니라 동합금망에서 나오는 구리나 아연이 사육되는 생물에 미치는 영향에 대한 생물학적 연구가 필수적이다.

따라서 본 연구는 외해양식에 적합한 동합금 가두리망을 제작을 위한 생물학적 기초 연구로서 화학 조성을 달리한 5종류의 동합금판을 넣은 수조에서 147일간 사육한 북방전복을 대상으로 성패와 치패의 생존율, 호흡 및 배설률 그리고 기관별 중금속 축적률을 조사하였다.

재료 및 방법

1. 재료 및 실험조건

본 연구에 사용된 북방전복 (*Haliotis discus hannai*) 의 성패 (각장: 74.97 ± 4.66 mm, 각폭: 50.64 ± 3.18 mm 전중: 49.01 ± 11.26 g) 와 치패 (각장: 31.34 ± 2.61 mm, 각폭: 20.90 ± 1.55 mm 전중: 3.85 ± 0.84 g) 는 경상남도 통영의 양식장에서 구입하여 사육실 수조로 옮겨와 일주일간 순치시킨 후 외관상 건강한 개체를 선별하여 실험에 사용하였다. 100% 구리와 일반적으로 사용되고 있는 화학 조성이 각각 다른 4 종류 (Table 1) 의 동합금판 (30 cm × 30 cm × 0.2 cm) 을 0.2 ton 수조에 설치하여 PVC 셀터에 부착시킨 북방전복의 성패와 치패를 각각 30마리씩 수용하였으며 대조구는 PVC 일반수조 (0.2 ton) 에 30마리 수용하였다. 실험 기간은 147일이었으며 수조의 환수율은 1일 48회전 유수식으로 사육하였다. 먹이로 기장동부수협에서 구매한 건 다시마 (*Laminaria japonica*) 를 매일 1회 충분히 공급하였으며, 다시마 내 구리와 아연의 함유량은 각각 1.29 ± 0.42 mg/kg과 0.09 ± 0.03 mg/kg 이었다. 실험기간 동안 수온은 자연 수온을 유지하였다.

2. 생존율

실험 생물의 사망 여부는 부착기질에서 탈락되어 있는 개체 중 인위적인 자극을 가하여 발근육과 촉수의 수축반응이 없는 개체를 사망개체로 판단하였다. 사망개체는 매일 오전 오후 각

Table 1. Chemical composition of copper alloy

No.	Alloys	Alloy composition (%)
1	Cu	Cu 100%
2	Cu-Zn	Cu 64%+Zn 36%
3	Cu-Zn-Mn	Cu 62%+Zn 36%+Mn 2%
4	Cu-Zn-Ni	Cu 63.4%+Zn 36%+Ni 0.6%
5	Cu-Zn-Mn-Ni	Cu 61.4%+Zn 36%+Mn 2%+Ni 0.6%

1회씩 확인하여 성패와 치폐의 누적 폐사율을 조사하여 전체 실험구에 대한 생존율로 환산하였다.

3. 중금속 분석

동합금 화학 조성 별 중금속 축적률을 조사하기 위하여 실험 종료 시 각각의 실험구에서 북방전복 성패를 무작위로 5마리씩 채취하여 적절한 간체장과 근육의 구리와 아연 농도를 분석하였다. 채취한 시료는 증류수로 행군 뒤 24시간 동결건조 시킨 후 시료 100 mg당 60% HNO₃ (JUNSEI) 10 mL를 넣고 Microwave Accelerated Reaction System (MARS, CEM)을 사용하여 완전히 용해 시켰다. 용해된 시료는 3차 증류수에 10배 희석하여 희석된 시료의 구리와 아연 농도를 AAS (atomic absorption spectrometer, novAA[®]300)로 측정하였고 이때의 standard curve는 standard 용액 (AnApure[™])을 사용하여 구하였다.

4. 호흡 및 배설물

호흡률은 Shin *et al.* (2011)의 방법에 따라 실험 생물의 호흡에 의한 산소소비량을 측정하여 표시하였다. 산소소비량은 실험 종료 시 생존한 북방전복 성패를 넣은 0.4 L의 respirometer chamber 내의 실험 전·후 용존산소의 차이를 생물호흡측정기 (Orbis 3600, Switzerland)를 이용하여 측정하였고, 암모니아질소 배설량은 산소소비율 측정과 동시에 respirometer chamber에서 용액 2 mL를 채수하여 phenol-hypochlorite (Solorzano, 1969) 방법을 이용하여 분석하였다. O:N 원자비는 산소소비율과 암모니아질소 배설물로부터 구하였으며, 방정식 $O/N = (mg O_2/h/16) / (mg NH_4-N/h/14)$ (Widdows and Johnson, 1988)에 의해 산출하였다.

5. 통계처리

모든 실험 결과는 One-way ANOVA test를 실시하였으며, 평균 간의 유의성 ($P < 0.05$)은 Duncan test (Duncan, 1955)로 검정하였다. 통계 분석은 SPSS program (ver 17.0)을 사용하여 분석하였다.

결 과

1. 동합금 화학 조성에 따른 생존율

100% 구리판과 화학 조성이 다른 4종류의 합금판이 든 수조에서 147일 동안 사육한 북방전복의 치폐와 성패의 생존율은 Fig. 1에 나타냈다. 치폐의 경우 실험 20일째까지는 대조구와 5가지 실험구에서의 생존율은 큰 차이가 나타나지 않았으며 실험구 간의 생존율도 80.00-86.67%로 비슷하게 나타났다.

실험 30일째부터 생존율이 86.67%인 Cu-Zn-Mn-Ni 합금판을 제외한 나머지 판에서는 생존율이 70.00-80.00%로 90.00%인 대조구에 비해 크게 낮아졌으며 이 중 100% 구리판의 생존율이 70.00%로 가장 낮았다. Cu-Zn-Mn-Ni 합금판을 제외한 나머지 실험구의 생존율은 계속 감소하여 실험 90일째에는 생존율이 60.00%로 대조구와 Cu-Zn-Mn-Ni 합금판에 비해 10% 낮았다. 100% 구리판, Cu-Zn 합금판 그리고 Cu-Zn-Ni 합금판에서는 110일째 50% 이하의 생존율을 보였으나 대조구를 포함한 나머지 실험구에서는 실험 종료 시까지 50% 이상의 생존율을 보였다. 실험 종료 시 생존율은 실험구 중 100% 구리판이 26.6%로 가장 낮았으며 Cu-Zn-Mn-Ni 합금판이 60.0%로 가장 높았다 (Fig. 1A).

성패의 경우는 실험 20일째의 생존율은 모든 실험구에서 86.67-100%로 80.00-86.67%인 치폐에 비해 높게 나타났으며 실험 30일째까지는 생존율이 86.67%인 100% 구리판을 제외한 나머지 실험구에서는 96.67-100.00%로 대조구와 비슷하게 거의 폐사가 발생하지 않았다. Cu-Zn-Mn 합금판과 Cu-Zn-Mn-Ni 합금판에서는 이 후에도 폐사가 거의 발생하지 않아 실험 종료 시에는 각각 80.00%와 83.33%로 86.87%인 대조구와 생존율이 비슷하게 나타났으나 Cu-Zn 합금판과 Cu-Zn-Ni 합금판의 경우는 각각 80일과 100일째까지는 생존율이 80%로 높게 나타났으나 시간이 지날수록 생존율이 계속 감소하여 실험 종료 시에는 각각 73.33%와 66.67%로 나타났다. 100% 구리판은 실험 20일째부터 실험구 중 생존율이 가장 낮게 나타났으며 실험 기간 내내 생존율이 전반적으로 낮게 나타나 실험 종료 시에도 63.33%로 가장 낮았다 (Fig. 1B).

2. 조직 내 중금속 축적

각기 다른 화학 조성의 합금판이 든 수조에서 사육한 북방전복의 근육과 간체장 내 구리와 아연 농도는 Table 2와 3에 나타내었다. 근육 내 구리 농도는 100% 구리판에서 1.60 mg/kg으로 가장 높게 나타났으며 ($P < 0.05$), Cu-Zn-Mn-Ni 합금판이 0.36 mg/kg으로 가장 낮았으며 대조구인 0.37 mg/kg과도 유의한 차이가 나타나지 않았다 ($P < 0.05$). Cu-Zn 합금판과 Cu-Zn-Ni의 합금판은 각각 0.54 mg/kg과 0.58 mg/kg으로 서로 유의한 차이가 없었으나 0.42 mg/kg인 Cu-Zn-Mn 합금판 보다는 유의하게 높게 나타났다 ($P < 0.05$). 간체장 내 구리 농도는 100% 구리판, Cu-Zn-Ni, Cu-Zn, Cu-Zn-Mn, Cu-Zn-Mn-Ni 합금판 순으로 낮았으며, 100% 구리판에서 6.91 mg/kg으로 가장 높았고, Cu-Zn-Ni-Mn 합금판이 0.46 mg/kg으로 가장 낮았다 ($P < 0.05$).

근육 내 아연 농도는 Cu-Zn 합금판에서 1.10 mg/kg으로 가장 높았으며 ($P < 0.05$), 나머지 실험구는 0.53 mg/kg인 대조구에 비하여 유의하게 높게 나타났지만 약 0.70-0.88

Table 2. Copper accumulation in hepatopancreas and muscle of the abalone *Haliotis discus hannai* (adult) in control group (without copper alloy) and treatment group (copper alloy) for 147 days

Treatment	Copper concentration (mg/kg)	
	hepatopancreas	muscle
Initial	0.47 ± 0.08 ^d	0.34 ± 0.06 ^c
Control	0.49 ± 0.05 ^d	0.37 ± 0.09 ^c
Cu	6.91 ± 0.75 ^a	1.6 ± 0.11 ^a
Cu-Zn	1.23 ± 0.43 ^{bc}	0.54 ± 0.07 ^b
Cu-Zn-Mn	0.59 ± 0.09 ^{cd}	0.42 ± 0.04 ^{bc}
Cu-Zn-Ni	1.33 ± 0.49 ^b	0.58 ± 0.16 ^b
Cu-Zn-Mn-Ni	0.46 ± 0.07 ^d	0.36 ± 0.08 ^c

Values in the same column not sharing a common superscript mean significantly different (P < 0.05)

Table 3. Zinc accumulation in hepatopancreas and muscle of the abalone *Haliotis discus hannai* (adult) in control group (without copper alloy) and treatment group (copper alloy) for 147 days

Treatment	Zinc concentration (mg/kg)	
	hepatopancreas	muscle
Initial	4.80 ± 1.13 ^d	0.46 ± 0.04 ^c
Control	5.79 ± 1.17 ^d	0.53 ± 0.04 ^c
Cu	5.60 ± 1.04 ^d	0.79 ± 0.08 ^{bc}
Cu-Zn	18.50 ± 1.21 ^a	1.10 ± 0.45 ^a
Cu-Zn-Mn	13.41 ± 2.54 ^b	0.88 ± 0.45 ^{bc}
Cu-Zn-Ni	9.30 ± 2.09 ^c	0.70 ± 0.17 ^{bc}
Cu-Zn-Mn-Ni	11.44 ± 3.35 ^{bc}	0.74 ± 0.11 ^{bc}

Values in the same column not sharing a common superscript mean significantly different (P < 0.05)

mg/kg으로 서로 비슷하게 나타나 실험구간의 유의한 차이는 나타나지 않았다 (P < 0.05). 간체장 내 아연 농도는 Cu-Zn 합금판에서 18.50 mg/kg으로 가장 높았고, 100% 구리판에서 5.60 mg/kg으로 가장 낮게 나타났으며, 5.79 mg/kg인 대조 구와도 유의한 차이가 나타나지 않았다 (P < 0.05). 나머지 실험구는 Cu-Zn-Mn, Cu-Zn-Ni-Mn, Cu-Zn-Ni 합금판 순으로 낮게 나타났으며 (P < 0.05), 이 때의 농도 범위는 9.30-13.41 mg/kg 이었다.

3. 호흡 및 배설물

실험 종료 시 생존한 북방전복 성패의 호흡률, 암모니아 배설률 그리고 O:N 원자비는 Fig. 2 에 나타내었다. 호흡률과 암모니아질소 배설률은 100% 구리판에서 각각 1.81 mg O₂/g D.W./h와 0.43 mg NH₄-N/g D.W./h로 가장 높았고 (P <

0.05), 나머지 실험구에서는 유의한 차이가 나타나지 않았으며 (P < 0.05), 그 범위는 호흡률과 배설률이 각각 0.98-1.27 mg O₂/g D.W./h와 0.12-0.17 mg NH₄-N/g D.W./h로 나타났다 (Fig. 2B,C). O:N 원자비는 100% 구리판에서 3.79로 가장 낮았고, 나머지 실험구는 6.57-7.18의 범위로 유의한 차이가 나타나지 않았다 (P < 0.05) (Fig. 2A).

고 찰

외해는 연안에 비해 강한 조류나 파도 등으로 외해 양식을 위해선 양식 시설과 생물 피해를 최소화 할 수 있게 시설물의 안정성 확보가 우선시 되어야 하며 그 중 한 방법으로 동합금 가두리망을 들 수 있다. 일반적으로 동합금망은 전체가 동합금 (Brass alloy) 로 되어있어 기존의 나일론 가두리망에 비해 그

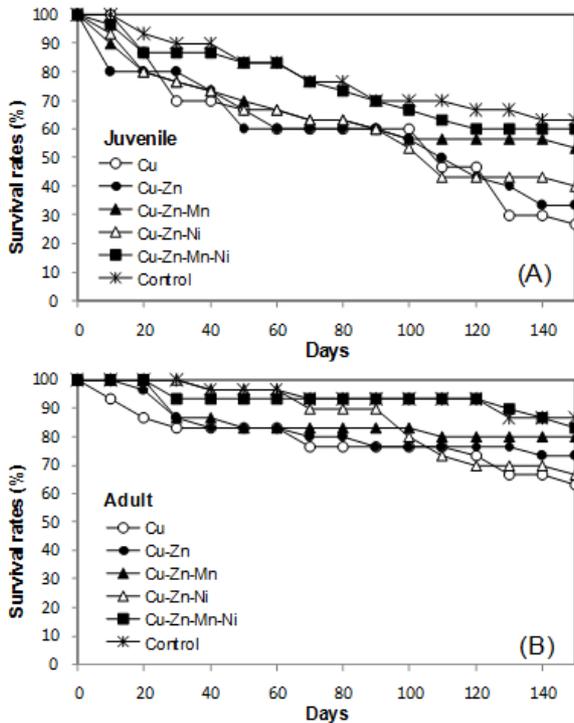


Fig. 1. Survival rate of the abalone *Haliotis discus hannai* (Juvenile and Adult) in control group (without copper alloy) and treatment group (copper alloy) for 147 days.

내구성과 안정성이 매우 높을 뿐만 아니라 아연 이외에 여러 원소를 첨가함으로써 강도와 내마모성 및 내해수성을 증가시킬 수 있다. 예를 들어 주석 (Sn) 을 첨가하거나 1-3%의 망간 (Mn) 을 첨가함으로써 동합금의 경도와 강도를 증가시키고 알루미늄 (Al), 철 (Fe), 니켈 (Ni) 등의 원소를 첨가함으로써 강도와 내식성 및 내해수성을 증가시킬 수 있다 (Park, 2010). 이러한 동합금으로 양식시설의 가두리망을 만들 경우 뛰어난 내구성으로 인한 외해 양식 시 구조적 안정성을 확보할 수 있으며 뿐만 아니라 동합금 표면이 산화되어 방출되는 구리나 아연 같은 금속 이온에 의해 anti-fouling 의 역할을 하는 이점도 있다. 하지만 방출되는 중금속은 그 방출량에 따라 가두리 내의 생물에게 여러 영향을 끼치게 되며 이때의 방출량은 동합금의 합금 조성에 따라 다양하게 나타나므로 (SINTEF, 2005) 동합금 가두리망에 적합한 동합금 조성은 내구성뿐만 아니라 사육 생물에게 독성이 없어야 한다.

구리와 아연은 생물체의 항상성 유지를 위한 필수 미량원소로 구리는 헤모시아린의 정상적인 산소운반을 위해 특히 연체동물과 갑각류에게는 중요한 필수 원소다 (Vallee and Falchuk, 1993; Viant *et al.*, 2002). 오염되지 않은 해수 중 구리 농도는 0.5-6.0 $\mu\text{g/L}$ 정도지만 외부의 유입으로 인한 해수 내 구리농도 증가는 해양 생물에게 악영향을 끼칠 수 있다

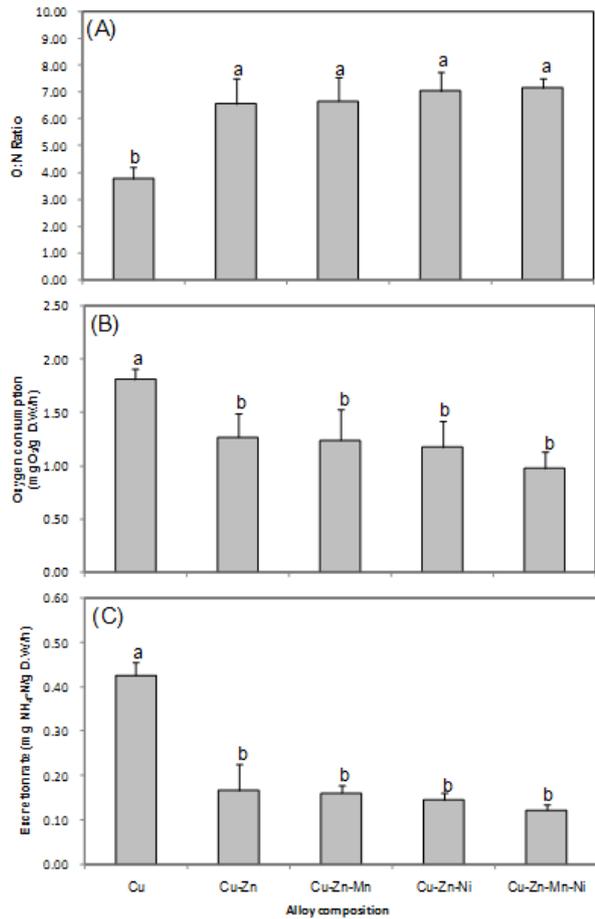


Fig. 2. O:N ratio, Oxygen consumption and ammonia excretion rate of the abalone *Haliotis discus hannai* (adult) in different copper alloy composition. Different letters on the bar mean significantly difference (P < 0.05)

(Harrison, 1982).

구리의 96시간 동안의 반수치사농도 (LC₅₀) 는 꼬막 (*Anadara granosa*) 과 대합 (*Meretrix casta*) 이 각각 60 $\mu\text{g/L}$ 와 72 $\mu\text{g/L}$ (Kumaraguru and Ramamoorthi, 1978), red abalone (*Haliotis rufescens*) 이 65 $\mu\text{g/L}$ (Martin *et al.*, 1977) 로 나타났으며 또한, 동죽 (*Macatra venrififormis*) 은 4주간의 구리 만성독성 실험 시 0.025와 0.050 mg/L의 경우 사망률은 각각 80%와 65% 였고, 0.10 mg/L에서는 3주째 모두 폐사한다고 하여 (Shin *et al.*, 2013) 종에 따른 구리의 치사농도는 다양하게 나타났다.

본 연구에서 치패의 경우 실험 10일째까지는 전 실험구에서의 생존율은 비슷하지만 그 후 점차 감소하는 경향이 나타났다. 실험 20일째까지는 실험구의 생존율은 80.00-86.67%로 비슷하게 나타났지만 그 이후 대조구와 Cu-Zn-Mn-Ni 합금판을 제외한 나머지 실험구의 폐사율이 높게 나타났다. 실험 중

료 시 생존율은 Cu-Zn-Mn-Ni 합금판이 60.00%로 가장 높았으며 그 다음으로 Cu-Zn-Mn, Cu-Zn-Ni, Cu-Zn 순이었으며 100% 구리판이 26.67%로 가장 낮게 나타났다. 성패의 경우 실험 60일째까지의 생존율은 83.33-96.67%로 비슷하게 나타났으나 그 이후에는 100% 구리판과 Cu-Zn-Ni 합금판의 생존율은 계속 감소하여 다른 실험구에 비해 낮게 나타났다. 실험 종료 시 생존율은 Cu-Zn-Mn-Ni 합금판이 83.33%로 가장 높았고 그 다음으로 Cu-Zn-Mn 합금판이 80.00%로 높았으며 100% 구리판이 63.33%로 가장 낮게 나타났다.

성패의 경우 실험 초기에는 생존율이 비슷하지만 점차 감소하여 치패와 비슷한 경향이 나타났으나 실험 종료를 기준으로 치패가 40.00-73.33% 감소한 것에 비해 성패는 16.67-36.67%로 생존율 감소 폭이 낮게 나타나 차이를 보였다. 이는 성패가 치패에 비해 구리 내성이 더 높기 때문으로 판단되며 Grosell *et al.* (2007) 은 일반적으로 같은 종일지라도 크기가 클수록 구리에 대한 내성이 더 높다고 보고하였다.

치패와 성패 모두 100% 구리판에서의 생존율이 가장 낮아 가두리망 재료로는 부적합하다고 추측되며 이는 100% 구리판은 다른 합금에 비해 내해수성이 떨어지므로 표면이 해수에 의해 산화되는 정도가 높기 때문에 북방전복의 치사량에 해당하는 구리가 유출 됐기 때문에 폐사율이 높게 나타났다고 사료된다 (SINTEF, 2005). 치패의 경우는 Cu-Zn-Mn-Ni 합금판을 제외한 나머지 실험구의 경우는 폐사율이 40.00-73.33%로 높게 나타났지만 성패의 경우는 Cu-Zn-Ni 합금판을 제외한 나머지 실험구에서의 생존율이 73.33-83.33%로 높게 나타나 합금 조성과 북방전복의 생존율과의 상관 관계는 없는 것으로 사료된다. 다만, Cu-Zn-Ni 합금판의 경우 성패의 생존율이 66.67%로 낮은 이유는 합금 내 포함 된 Ni의 독성 때문으로 추측되며 Paul and Davies (1986) 는 scallops (*Pecten Maximus*) 사육 시 구리 성분의 anti-foulant를 칠한 그물망에선 31주째 폐사율이 25% 정도였지만 Cu-Ni (90:10) 합금망은 31주 만에 모두 폐사했다고 하여 본 연구 결과와 유사하게 나타났다.

또한 본 연구에 앞서 1차적으로 Yang *et al.* (2014) 의 연구에서 사용된 구리와 아연이 주성분인 동합금망에서 북방전복을 사육한 결과 일주일 이내에 모두 폐사하였다. 이는 어류양성용 동합금망의 경우 나일론 망에 비해 망의 표면에 부착기질이 없어 북방전복이 부착하는데 지장을 주게 되어 그에 따른 먹이활동 장애나 각종 스트레스에 의해 폐사가 높게 나타난 것으로 추측되며 본 연구에서 합금망이 아닌 동일한 성분의 합금판을 넣어 사육 시 생존율이 크게 높아진 것으로 보면 동합금망에서 사육한 북방전복의 높은 폐사 원인은 중금속보다는 부착 기질의 부재에 따른 폐사라고 추측된다. 따라서 만약 북방전복 양성을 위한 동합금 그물망 제작 시는 전복의 부착 가능

여부에 대해서 먼저 충분히 고려해야 된다고 사료된다.

동합금 망은 부착생물 방지를 위한 구리 성분의 anti-foulant 처리를 한 나일론 망에 비해서는 구리의 부식도가 매우 적으나 합금 조성에 따라 구리 부식도가 달라진다. SINTEF (2005) 의 보고에 따르면 합금별 구리 부식도는 CA70600 (90% Cu, 10% Ni) 는 0.02-0.002 mm/year, UR 30TM (64% Cu-Zn brass alloy, 0.6%Sn, 0.3% Ni) 는 0.005 mm/year, Welded SeawireTM (97% Cu, 3% Silicon) 는 0.05-0.025 mm/year로 화학 조성에 따라 다르게 나타나며 이러한 구리 부식도는 그물망의 수명과 내구성 유지라는 경제적인 문제 뿐만 아니라 유출되는 구리는 사육 생물에게 영향을 끼치기 때문에 함께 고려될 필요가 있다.

본 연구에서 조직 내 구리와 아연 축적량은 근육에 비해 간 체장에서 높게 나타났으며, 구리에 비해 아연의 축적량이 더 높게 나타나 다른 연구 결과와 일치하였다 (Davies and Paul, 1986; Sivaperumal *et al.*, 2007). 구리 농도는 100% 구리판에서 근육과 간체장 모두 각각 1.60 mg/kg과 6.91 mg/kg으로 가장 높게 나타나 ($P < 0.05$) 다른 실험구에 비해 구리의 농도가 근육의 경우 63.75-77.50%, 간 체장의 경우는 68.51-93.34% 더 높게 나타났다. 이는 구리에 여러 원소를 첨가함으로써 구리의 내구성과 내식성이 증가하기 때문에 합금일 경우 구리의 부식도가 100% 구리에 비해 월등히 낮아 산화되어 유출되는 구리 양이 적기 때문이며, 따라서 100% 구리로 그물망을 만들 경우 내구성의 문제뿐만 아니라 사육 생물에게 축적되는 구리의 양 또한 문제가 될 것으로 사료된다. Cu-Zn-Mn-Ni 합금판을 제외한 나머지 실험구에서는 구리의 축적량은 적었지만 실험 초기와 대조구에 비해 유의한 증가가 나타났으며 ($P < 0.05$), 축적되는 정도는 합금 내 구리의 비율이 높을수록 증가하는 것으로 나타났다.

아연 농도는 Cu-Zn 합금판의 근육과 간체장에서 각각 1.10 mg/kg과 18.50 mg/kg으로 가장 높게 나타났다 ($P < 0.05$). 나머지 실험구에서는 근육의 경우 축적량이 0.70-0.88 mg/kg으로 유의한 차이가 나타나지 않았고, 간체장의 경우는 100% 구리판에서 5.60 mg/kg으로 가장 낮게 나타났으며 ($P < 0.05$) 나머지 실험구에서는 9.30-13.41 mg/kg으로 나타났다. 100% 구리판의 경우는 아연이 포함되지 않기 때문에 조직 내 아연 농도가 가장 낮게 나타났으나 나머지 합금에서는 합금 내 아연 비율이 36%로 같았지만 조직 내 축적되는 정도는 다르게 나타났으며 Cu-Zn 합금판에서 가장 높게 나타났다 ($P < 0.05$). 이는 합금 비율에 따른 합금의 내구성과 내식성에 따른 차이로 보이며 다른 원소가 첨가 된 나머지 합금에 비해 Cu-Zn 합금의 내식성이 상대적으로 낮아 산화되는 아연이온의 양이 더 많기 때문으로 추측된다.

생물 지표로 사용되는 호흡률과 배설률은 종과 중금속의 중

류나 농도에 따라 다양하게 나타나며, Brown *et al.* (2004) 은 이매패류의 경우 구리와 같은 미량 금속이 수중에 높은 농도로 존재 할 시 호흡률과 배설물의 증가나 감소를 포함한 다양한 생리적인 장애가 나타난다고 하였다. 본 연구에서는 조직 내 구리 축적량이 가장 높았던 100% 구리판에서 사육한 북방전복의 호흡률과 암모니아질소 배설률이 각각 1.81 mg O₂/g D.W./h와 0.43 mg NH₄-N/g D.W./h로 다른 실험구에 비하여 유의하게 높게 나타났다 (P < 0.05). Shin *et al.* (2013) 은 *M. veneriformis*의 경우 구리 농도가 0.1 mg/L일 때 호흡률이 75% 가량 감소한다고 하였고, mussle (*Mytilus edulis*) 은 구리농도에 따른 산소소비율 변화가 나타나지 않는다고 하여 (Wilson and McMahon, 1981), 본 연구와 차이를 보였지만 Vosloo *et al.* (2012) 은 brown mussel (*Perna perna*) 의 경우 조직 내 구리 축적량이 가장 높았던 37.5 µg/L 와 50 µg/L의 구리 농도에서 산소소비율과 암모니아질소 배설량의 유의한 증가가 나타나 본 연구와 유사하게 나타났다.

해산 패류의 경우 기초대사작용과 스트레스에 대한 생체 반응의 에너지원으로 대부분 탄수화물을 필요로 하지만 이러한 탄수화물과 같은 에너지원 부재 시 주요 대사기질이 단백질에 의존하게 된다 (Bayne *et al.*, 1985). O:N 원자비는 해산 패류에서 영양적인 스트레스 지표로서 이용되고 있으며 O:N 원자비의 유의한 감소는 생리 장애를 일으킬 만한 스트레스를 받았다고 볼 수 가 있다. P. *Perna* (Vosloo *et al.*, 2012) 의 경우 노출 시킨 구리 농도가 증가할수록 O:N 원자비는 감소하고 암모니아질소 배설량은 증가하였으며 본 연구에서도 조직 내 구리 농도가 가장 높았던 100% 구리판에서 사육한 북방전복의 O:N 원자비가 3.79로 다른 실험구에 비해 유의하게 낮게 나타났고 (P < 0.05), 암모니아질소 배설량은 유의하게 높게 나타나 유사한 결과가 나타났다. 이는 북방전복에게 생리적 장애를 일으킬 수 있는 양의 구리 이온이 100% 구리판에서 유출된다는 것을 추측할 수 있으며 높은 구리 농도에 의해 스트레스를 받은 북방전복의 대사작용이 증가하고 이에 따라 체내의 탄수화물 축적량이 급격히 감소해 대체 에너지원으로 단백질을 사용하였기 때문에 O:N 원자비의 유의한 감소가 나타났다고 예측할 수 있다. 또한 나머지 실험구에서도 100% 구리판에 비해서 O:N 원자비가 유의하게 높았지만 (P < 0.05) 그 범위가 6.57-7.18로 매우 낮게 나타났으며 Shin *et al.* (2012) 은 건강한 상태의 북방전복의 O:N 원자비는 약 10-30 정도라고 하여 나머지 실험구에서도 어느 정도의 영양적 스트레스를 받은 것으로 나타나 북방전복의 경우 100% 구리로 만든 그물망은 매우 비효율적이며 다른 합금도 좋지는 않을 것으로 사료된다.

위의 결과를 종합하여 보면 100% 구리판이나 구리, 아연, 니켈, 망간으로 구성된 동합금판이 든 수조에서 사육시킨 북방

전복의 생존율은 치패의 경우 27-60%로 매우 낮았고 성패의 경우 63-83%로 그보다 높게 나타났으나 북방전복의 생존율, 중금속 축적률 그리고 O:N 원자비를 고려하면 100% 구리를 그물망의 원료로 사용 시 북방전복에게 상당한 악영향을 끼칠 것으로 추측되며 또한 나머지 합금들도 O:N 원자비에서 나타나는 영양적 스트레스와 부착성이 강한 북방전복의 부착 기질과 관련된 점을 고려했을 때 동합금가두리망은 북방전복의 양성을 위한 가두리로서는 적합하지 못할 것으로 사료된다.

요 약

동합금이 사육 생물에게 미치는 생리적 영향을 조사하기 위해 화학적 조성이 다른 5종류의 금속판을 넣은 수조에서 사육한 북방전복을 대상으로 성패와 치패의 생존율, 호흡 및 배설률 그리고 기관별 중금속 축적률을 조사하였다. 생존율은 치패와 성패가 각각 27-60% 와 63-83%로 성패가 더 높게 나타났다. 합금 조성에 따른 생존율의 뚜렷한 차이는 나타나지 않으나 중금속 축적률 그리고 영양적인 스트레스 등을 고려하면 동합금망은 전복 양성을 위한 가두리로서는 적합하지 못할 것으로 사료된다.

사 사

이 연구는 국립수산물학원 수산시험연구의 지원 (RP-2014-AQ-138) 에 의해 수행되었습니다

REFERENCES

- Bakos, I. and Szabó, S. (2008) Corrosion behaviour of aluminium in copper containing environment. *Corrosion Science*, **50**: 200-205.
- Bayne, B.I., Brown, D.A., Burns, K., Dixon, D.R., Ivanovici, A., Livingstone, D.R., Lowe, D.M., Moore, M.N., Stebbing, A.R.D. and Widdows J. (1985) The effects of stress and pollution on marine animals. Praeger, New York.
- Brown, R.J., Galloway, T.S., Lowe, D., Browne, M.A., Dissanayake, A., Jones, M.B. and Depledge, M.H. (2004) Differential sensitivity of three marine invertebrates to copper assessed using multiple biomarkers. *Aquatic toxicology*, **66**: 267-278.
- Canli, M. and Atli, G. (2003) The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environmental Pollution*, **121**: 129-136.
- Davies, I.M. and Paul, J.D. (1986) Accumulation of copper and nickel from anti-fouling compounds during cultivation of scallops (*Pecten maximus* L.) and pacific oysters (*Crassostrea gigas* THUN.) *Aquaculture*, **55**: 93-102.

- Drach, A., Tsukrov, I., DeCew, J., Aufrecht, J., Grohbauer, A. and Hofmann, U. (2013) Field studies of corrosion behaviour of copper alloys in natural seawater. *Corrosion Science*, **76**: 453-464.
- Duncan, D.B. (1995) Multiple-range and multiple F tests. *Biometrics*, **11**: 1-42.
- Efird, K.D. and Anderson, D.B. (1975) Sea Water Corrosion of 90-10 and 70-30 Cu-Ni: 14 Year Exposures. *Materials Performance*, **14**(11): 37-40.
- Furness, R.W. and Rainbow, P.S. (1990) Heavy metals in the marine environment. CRC press, Florida.
- Grosell, M., Blanchard, J., Brix, K.V. and Gerdes, R. (2007) Physiology is pivotal for interactions between salinity and acute copper toxicity to fish and invertebrates. *Aquatic toxicology*, **84**: 162-172.
- Harrison, F. (1982) A review of the impact of copper released into marine and estuarine environments. Report to the US Nuclear Regulatory Commission, NUREG/CR-2823, UCRL-53042. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA.
- Huguenin, J.E. and Ansuini, F.J. (1975) The advantages and limitations of using copper materials in marine aquaculture. *In*: OCEAN 75 Conference. pp. 444-453. Marine Technology Society. San Diego, CA, USA.
- Kirchgessner, M. and Schwarz, F.J. (1986) Mineral content (major and trace element) of carp (*Cyprinus carpio* L.) fed with different protein and energy supplies. *Aquaculture*, **54**: 3-9.
- Kirk, R.S. and Lewis, J.W. (1993) An evaluation of pollutant induced changes in the gills of rainbow trout using scanning electron microscopy. *Environmental Science and Technology*, **14**: 577-585.
- Kumaraguru, A.K. and Ramamoorthi, K. (1978) Toxicity of copper to three estuarine bivalves. *Marine Environmental Research*, **1**(1): 43-48.
- Lorentzen, M., Maage, A. and Julshamn, K. (1998) Supplementing copper to a fish meal based diet fed to Atlantic salmon parr affects liver copper and selenium concentrations. *Aquaculture Nutrition*, **4**: 67-77.
- Mansfeld, F., Liu, G., Xiao, H., Tsai, C.H. and Little, B.J. (1994) The corrosion behavior of copper alloys, stainless steels and titanium in seawater. *Corrosion Science*, **36**(12): 2063-2095.
- Martin, M., Stephenson, M. and Martin, J. (1977) Copper toxicity experiments in relation to abalone deaths observed in a power plant's cooling waters. *California Fish Game*, **63**: 95-100.
- Miles, R.D., O'Keefe, S.F. and Henry, P.R. (1988) The effect of dietary supplementation with copper sulfate or tribasic copper chloride on broiler performance, relative copper bioavailability, and dietary prooxidant activity. *Poultry Science*, **77**: 416-425.
- MOF. (2013) Statistic Database for Fishery Production Survey. Retrieved from <http://stat.mof.go.kr/portal/cate/partStat.do>.
- Park, C.M. (2010) A Study on the properties with alloying elements in Cu-Si-Zn lead-free brass alloys. Ph.D. Thesis, University of Ulsan, Ulsan, Korea.
- Paul, J.D. and Davies, I.M. (1986) Effects of copper and tin-based anti-fouling compounds on the growth of scallops (*Pecten maximus*) and oysters (*Crassostrea gigas*). *Aquaculture*, **54**: 191-203.
- Powell, C. and Stillman, H. (2009) Corrosion Behavior of Copper Alloys used in Marine Aquaculture. International Copper Association (ICA), http://www.copper.org/applications/cuni/pdf/marine_aquaculture.pdf (Retrieved October 15, 2010).
- Shin, Y.K., Jun, J.C., Kim, E.O., and Hur, Y.B., (2011) Physiological changes and energy budget of the sea squirt *Halocynthia roretzi* from Tongyeong, South Coast of Korea, Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, **44**(4): 366-371. [in Korean]
- Shin, Y.K., Lee, W.C., Kim, D.W., Son, M.H., Jun, J.C., Kim, E.O. and Kim, S.H. (2012) Seasonal changes in physiology of the abalone *Haliotis discus hannai* reared from Nohwa Island on the South Coast of Korea. *The Korean Journal of Malacology*, **28**(2): 131-136. [in Korean]
- Shin, Y.K., Park, J.J., Lim, H.S. and Lee, J.S. (2013) Copper toxicity on survival, respiration and organ structure of *Maetra veneriformis* (Bivalvia: Mactridae). *The Korean journal of Malacology*, **29**(2): 129-137. [in Korean]
- SINTEF report (2005) Application of brass net cages in Norwegian aquaculture-environmental analysis, Project number 840145.
- Sivaperumal, P., Sankar, T.V. and Viswanathan Nair, P.G. (2007) Heavy metal concentrations in fish, shellfish and fish products from internal markets of India vis-à-vis international standards. *Food Chemistry*, **102**: 612-620.
- Sneddon, A.D. and Kirkwood, D. (1989) The influence of fouling upon corrosion rates of steels and copper-nickel alloys in seawater. *Construction and Building Materials*, **3**(1): 35-39.
- Solorzano L. 1969. Determination of ammonia natural waters by the phenylhypochlorite method. *Limnology and Oceanography*, **14**: 799-801.
- Tsukrov, I., Drach, A., DeCew, J. Swift, M.R. and Celikkol, B (2011) Characterization of geometry and normal drag coefficients of copper nets. *Ocean Engineering*, **38**(17-18): 1979-1988.
- Vallee, B.L. and Falchuk, K.H. (1993) The biochemical basis of zinc physiology. *Physiological Reviews*, **73**(1): 79-118.
- Viant, M.R., Walton, J.H., Tenbrook, P.L. and Tjeerdema, R.S. (2002) Sublethal actions of copper in abalone (*Haliotis rufescens*) as characterized by in vivo ³¹P NMR. *Aquatic toxicology*, **57**: 139-151.
- Vosloo, D., Sara, J. and Vosloo, A. (2012) Acute responses of brown mussel (*Perna Perna*) exposed to sub-lethal copper levels: Integration of physiological and responses. *Aquatic toxicology*, **106**: 1-8.
- Watanabe, T., Kiron, V. and Satoh, S. (1997) Trace minerals in fish nutrition. *Aquaculture*, **151**: 185-207.

- Widdows, J. and Johnson, D. (1988). Physiological energetic of *Mytilus edulis* with reference to its energy budget. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, **51**: 827-843.
- Wilson, J.G. and McMahon, R.F. (1981) Effects of high environmental copper concentration on the oxygen consumption, condition and shell morphology of natural populations of *Mytilus edulis* L. and *Littorina rudis*. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C: Comparative Pharmacology*, **70**(2): 139-147.
- Yang, S.J., Jun, J.C., Park, J.J., Myeong, J.I. and Shin, Y.K. (2014) Change of hematological characteristic and heavy metal concentration on rockfish (*Sebastes schlegeli*) rearing in the copper alloy mesh. *Korean Journal of Ichthyology*, **26**(3): 159-170. [in Korean]