

## 전국 연안의 총알고둥(*Littorina brevicula*: Gastropod) 패각 중 금속 원소(Mn, Zn, Cd, Pb)의 분포 특성

최만식\* · 임채열 · 강성길<sup>1</sup> · 이창복<sup>1</sup> · 고철환<sup>1</sup>

기초과학지원연구소 동위원소분석팀

<sup>1</sup>서울대학교 해양학과

### Trace Metals (Mn, Zn, Cd, Pb) in the Shell of the Marine Gastropod, *Littorina brevicula* on Coastal Area, Korea

MAN SIK CHOI\*, CHAE RYEOL LIM, SEONG-GIL KANG<sup>1</sup>,

CHANG-BOK LEE<sup>1</sup> AND CHUL-HWAN KOH<sup>1</sup>

Korea Basic Science Institute, Taejon 305-333, Korea

<sup>1</sup>Department of Oceanography, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

한반도 연안 조간대에서 광범위하게 서식하는 총알고둥(*Littorina brevicula*)의 패각 중 미량 금속의 지역적인 분포 특성과 주변 해수 및 육질부와의 연관성을 파악하기 위해 1997년 1월에 전국 연안 38개 정점을 대상으로 총알고둥 및 해수를 채취하여 Mn, Zn, Cd 및 Pb를 분석하였다. 패각 중 Mn 함량은 7.0 µg/g~211 µg/g(평균 59 µg/g) 범위로써, 동해 북부에서 가장 낮고 남해 서부 및 서해역에서 높았다. 패각 중 Mn은 해수 중 총 Mn 농도 및 육질부 중 Mn 함량과 밀접한 관련성을 갖고 있어 생물 활동에 의해 조절되며 주변 환경의 Mn 수준을 반영하는 것으로 나타났다. 패각 중 Zn 함량은 0.1 µg/g~1.9 µg/g(평균 0.9 µg/g) 범위로써, 온산만 지역을 제외하고는 해수 및 육질부 중금속과 관련성이 적고 패각 중 Na 함량과 역의 상관성을 보이므로 패각 중 Zn 함량은 생물 활동이 아니라 주변 해수의 염분에 의해 조절되는 것으로 해석되었다. Cd 함량은 0.007 µg/g~0.114 µg/g(평균 0.02 µg/g) 범위로써, 동해 남부 및 서해 연안에서 높고 동해 북부와 남해 연안에서 낮았다. 패각 중 Cd 함량은 온산만 지역을 제외하고 해수 중 Cd 농도 분포를 반영하지 않았으나, 육질부의 분포와 유사하여 생물 활동에 의해 조절되는 것으로 볼 수 있었다. Pb 함량은 0.1 µg/g~17.5 µg/g(평균 1.01 µg/g) 범위로써 울산-온산 해역에서 특히 높은 함량을 보였다. 생체 내의 Pb 함량과는 관련성이 적었으나 해수 중 Pb 농도 분포를 반영하였다. 또한 Pb는 같은 지역에서 연령이 오래될 수록 함량이 감소하는 경향을 나타내므로 패각 중 Pb 함량은 패각의 성장을 변화 및 주변 해수의 Pb 농도 수준에 의해 조절되는 것으로 판단된다.

Mn, Zn, Cd and Pb in shells of *Littorina brevicula*, which lives ubiquitously in intertidal zone around the Korean coast, were analyzed to determine the relationship between metal levels in its shell, ambient seawater and its tissue. Periwinkles and seawater samples were collected from 38 sites along the Korean coast in January 1997. Mn contents in shells of this organism show the range of 7.0 µg/g~211 µg/g (mean 59 µg/g) and are the lowest in northern east coast but high in western south and west coast. Close relationship between Mn contents in shells and metal levels both in seawater and in tissues indicates that Mn in shell might be incorporated from ambient seawater by a biological process. Although the contents of Cd in shells did not reflect the distribution of total Cd in seawaters and they were very low compared to those in tissues, they followed spatial gradient of contents in tissues. However, the spatial distribution of Zn contents in shells accords neither ambient seawater nor tissues, while it is negatively correlated with the contents of Na in shells. This fact suggests that Zn contents might be controlled by salinity of ambient seawater. On the contrary, Zn contents in highly polluted sites near Onsan Bay show generally higher levels than other sites. The contents of Pb show the range of 0.1 µg/g~17.5 µg/g (mean 1.01 µg/g) and the highest in sites near Onsan Bay. Although the spatial distribution of shell Pb does not follow those of tissue, Pb in shells of *Littorina brevicula* may be controlled both by shell secretion process and by Pb levels in ambient seawater because the contents of Pb in the shell decrease steadily with growth and vary with levels of Pb in ambient seawater.

\*Corresponding author: rewchun@comp.kbsi.re.kr

## 서 론

연안역은 인간활동의 영향을 크게 받는 곳으로서 육상에서 배출되는 각종 오염물질의 대부분이 축적되는 장소이다. 이 지역의 환경 오염은 인간 생활에 직접적인 피해를 줄 수 있으므로 오염 물질에 대한 주기적인 감시를 수행할 필요가 있다. 중금속에 대한 오염 감시는 보통 해수나 퇴적물을 대상으로 하고 있다. 그러나 해수 중의 중금속 함량은 시간적인 변화가 매우 심하여 연속 관측을 하지 않는 한 오염 추세를 파악하기 어렵고, 또한 극히 미량으로 존재하기에 시료 채취 및 실험 과정 중 주변 환경이나 사용하는 시약에 의해 오염되는 경우가 많아 분석에 어려움이 있다. 퇴적물은 오염뿐만 아니라 육상에서 자연적인 풍화 현상으로 배출된 금속도 많이 함유하고 있어 이를 구분하여 오염 현상을 밝히기가 어렵다. 이를 위해 여러 실험 방법이 시도되고 있지만(Horowitz, 1991) 아직 생물에 사용한 금속을 구분하는 방법이 정착되지 못하고 있다.

해수와 퇴적물 이외에 시간적인 변화를 반영하고 생물 사용 금속을 평가하는 다른 방법으로 생물체 내 금속을 분석하는 것이다. 생체 중 금속 함량은 주변 해수의 금속 농도를 간단한 관계식으로 표현하는 오염 지시자의 전제 조건을 잘 만족한다(Phillips, 1980). 그러나 생체 중의 금속 함량도 계절, 연령, 크기, 장소 및 해수 염분 등 생물적, 환경적 제반 요인으로 인해 변화될 수 있다. 특히 생체 내 육질부의 경우 산란 및 성장으로 인해 계절에 따른 체내 금속 함량의 변화가 심하다(Lingard *et al.*, 1992).

같은 생체이면서 금속의 변화가 비교적 적은 것이 패각 부분이다(Bourgoin, 1990). 탄산칼슘으로 이루어진 생체 패각, 특히 연체동물의 패각 내 금속 함량이 중금속 오염 지시자로 활용될 수 있다(Hirao *et al.*, 1994; Bourgoin, 1990). 또한 패각은 해수에 녹아있는 물질에 의해 형성되었으므로 패각 형성 당시의 해수 조성을 유지한다. 이 점을 이용하여 패각 중 금속 원소 분석 결과는 고 환경의 염분, 온도, 생산성 등을 유추하는데 이용되기도 한다(Dodd, 1965; Chivas *et al.*, 1986).

물론 패각 중 금속 함량도 해수의 조성 변화 이외의 여러 요인에 의해 변화할 수 있다. 즉, 결정구조, 성장을 및 계절적인 변화로 금속 함량이 변화할 수 있고 무엇보다도 생물체를 통하여 않고 해수에서 직접 표면에 흡착되는 부분이 있다는 점이 패각 금속의 성격을 이해하는데 어려움을 준다(Romeril, 1971). 또한 패각은 육질부에 비하여 대체로 금속 함량이 낮고, 분석시 용존 고체로 인한 문제가 발생할 수 있기 때문에 쉽게 접근하기 어려운 측면이 있다(Phillips, 1980).

본 연구에서 대상생물로 설정한 총알고등류(*Littorina spp.*)는 중금속 오염 지시종으로 연안역의 오염도를 평가하는 연구에 많이 사용되는 조간대 연체동물이다(Bryan *et al.*, 1983). 우리나라에도 총알고등(*L. brevicula*)이 전 연안역에서 광범위하게 서식하고 있으므로 오염 지시종으로 사용 가능할 것이다. 실제로 총알고등의 육질부를 대상으로 수행한 최근의 연구를 통해서 중금속 오염 지시종으로서의 그 가능성을 확인할 수 있었다(Kang *et al.*, 1999). 그러나 총알고등의 패각 중 금속에 대한 자료는 아직 보고된 바 없다.

이에 본 연구에서는 총알고등 패각 금속의 분포 특성을 파악

하여 중금속 오염 지표물로써 패각의 사용 가능성을 검토하고자 한다. 이를 위해 일차적으로 우리나라 전 연안에서 총알고등을 채집하여 패각의 금속 분포 및 육질부, 해수와의 상관성을 상호 비교하였다.

## 재료 및 방법

1997년 1월에 우리나라 동, 서, 남해안을 따라 총 38개 장소에서 총알고등을 수백 개씩 채취하였다(Fig. 1). 채취 지점의 연안별 구성은 동해안 13지점, 남해안 12지점 및 서해안 13지점이며, 시료 채취는 계절적인 변화를 동일하게 하기 위해 약 5일에 걸쳐 동시에 이루어졌고, 성장이 느린 겨울철을 선택하였다.

채집한 총알고등은 12시간 동안 탈장을 시킨 후에 비닐 백에 넣어 냉동 보관하였다. 채취한 총알고등의 패각 길이는 5 mm ~ 17 mm, 패각 무게는 0.1 g ~ 1.4 g 범위였다. 생물 크기에 따른 생체내 금속 함량의 변화가 있을 수 있기 때문에 비교적 깨끗한 지역으로 여겨지는 정점 25(원도)를 대상으로 크기별로 총 36 개체를 선택한 후에 크기별 패각 중 금속 함량을 사전에 조사하였다. 이를 기초로 크기에 따른 패각내 금속 함량의 차이를 보정하기 위해서 0.1 g ~ 0.9 g 사이를 0.2 g씩 4개 그룹으로 나누어 분석하였다.

해수 채취는 총알고등을 채집한 38개의 지점 중 27개 지점에서 이루어졌다. 총알고등을 채집한 동일 지점에서 막대 시료채취기에 미리 산으로 세척한 1 L 폴리에틸렌 병을 고정한 후 표층수만을 채취하였다. 해수 채취 후 즉시 실험실에서 미리 테플론

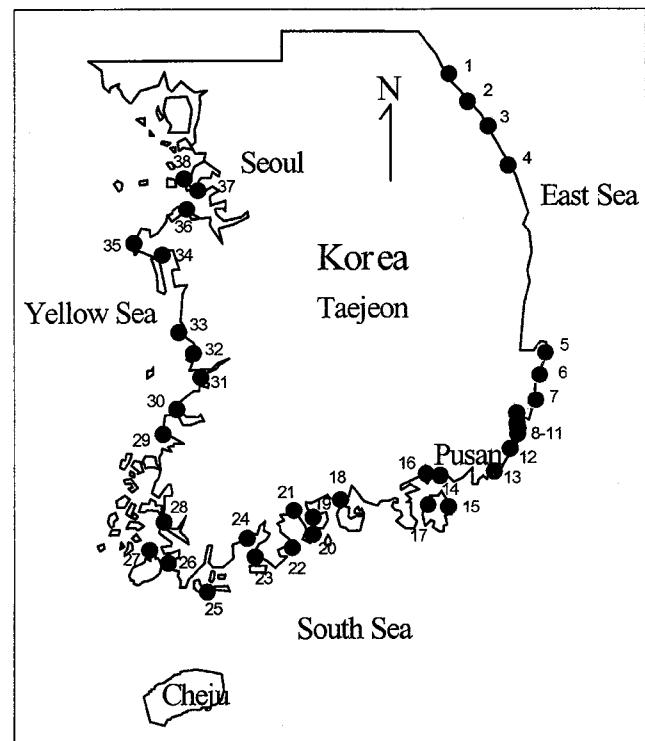


Fig. 1. Sampling sites for the collection of *Littorina brevicula* on the rocky intertidal zone around Korean Peninsula in January 1997.

two-bottle 정제 장치로 정제한 진한 질산 5 ml를 넣어 뚜껑을 닫은 후에 비닐백으로 이중 포장하여 보관하였다. 이러한 방법으로 측정한 해수 금속은 해수 중 총가용금속(total recoverable metal)으로써, 일부 금속의 경우 부유물질 농도에 의해 영향을 받을 수 있다. 이에 본 연구에서는 연안역에서 부유물질의 대부분을 차지하는 쇄설성 물질의 대표 원소인 Al과 Fe를 함께 분석하여 부유물질 농도에 의한 금속 농도 변화를 보정하고자 하였다.

총알고등 패각은 XRD 분석 결과 대부분이 방해석으로 이루어져 있었고 패각 두께의 일부분만이 아라고나이트질로 형성되어 있었다. 총알고등의 크기가 매우 작아 각 결정을 분리할 수 있는 방법이 없기에 패각 바깥쪽 및 안쪽 부분의 유기물 층과 겉면에 흡착된 금속만 시약으로 없애고 미량 원소 분석을 하였다.

먼저 유기물 및 흡착된 금속을 제거하기 위하여 두 개 시료에 대하여 다음과 같이 여러 단계의 시약 처리를 실시하였다. 즉, 과산화수소(가열, 2시간), NH<sub>4</sub>OAc(pH 5.0) 세척, 0.01% 질산(상온, 2시간), 0.01% 질산(가열, 2시간), 1% 질산(가열, 2시간), 5% 질산(가열, 2시간), 진한 질산(완전 용해) 순서로 연속적인 처리를 하였다. 그 결과, 처음 과산화수소 및 NH<sub>4</sub>OAc 부분에서의 Zn, Cd, Pb 농도가 패각 중의 금속 농도로 예상되는 5% 질산 및 진한 질산에서 용해한 부분과 유사하거나 더 높았다. 반면에 Mn은 이 부분의 농도가 매우 작았다. 따라서 금속의 용해 정도로 보아 위의 연속적인 시약 처리 중 0.01% 질산 용액을 가열하는 단계까지 전처리를 하면 패각 표면의 유기물 및 흡착된 금속이 대부분 제거된다고 할 수 있다. 이에 근거하여 본 연구의 모든 패각 시료는 과산화수소(가열-반응이 끝날 때까지) - NH<sub>4</sub>OAc - 0.01% HNO<sub>3</sub>(100°C- 2시간)를 연속적으로 처리한 후 건조하여 아케이트 모르타르에서 분말로 만들었다. 각 전처리 과정 후에는 초순수로 3회 세척하여 잔류하는 시약을 제거하였다. 패각 분말 0.1 g을 테플론 용기에 넣고 초순수로 시료를 적신 다음 정제한 진한 질산 2 ml를 가해 산 분해하였다. 이 때 반응이 급격히 일어나므로 산의 주입을 서서히 하였다.

육질부에 대한 전처리 및 분석 방법은 Kang *et al.*(1999)을 따랐는데, 이를 요약하면 다음과 같다. 즉, 한 정점당 10~13 mm 길이의 15개씩을 무작위로 골라 패각을 제거한 후에 육질부만을 모두 합쳐서 하나의 시료로 만들었다. 각 시료들을 냉동 건조하고 무게를 측정한 다음, 진한 질산 5 ml로 산 분해하였다.

패각 중 Na, Mg, Sr, Mn, Fe은 ICP/AES(SHIMADZU ICPS-III 모델)로 측정하였으며, Zn, Cd, 및 Pb은 ICP/MS(FISONS PQ3 STE 모델)로 측정하였다. ICP/MS 측정시 신호의 변화 및 매트릭스 효과를 <sup>115</sup>In 및 <sup>205</sup>Tl을 내부 표준물로 첨가하여 보정하였다. 육질부 중 Zn은 Flame-AAS(PE AAnalyst 100 모델)로 Mn, Cd, Pb는 ICP/MS로 측정하였다. 해수 중 Al, Fe, Mn은 해수를 초순수로 5배 희석한 후 ICP/AES로 측정하였으며, Zn, Cd, Pb은 Chelite-C 레진으로 충전된 소규모 컬럼(0.5 ml)을 FISONS 사의 PrepLab 장치에 부착시켜 분리 및 농축 과정을 거친 다음 ICP/MS(FISONS PQ3 STE 모델)로 측정하였다(기초과학지원연구소, 1996).

해수 중 금속 자료의 신뢰도는 캐나다 표준해수시료 CASS-3 을 같은 방법으로 분석하여 살펴보았는데, 약 30% 범위에서 제안된 값과 일치하였다. 육질부 중 금속 자료의 신뢰도는 미국 생

체표준시료 SRM 1566a 및 캐나다 생체표준시료 TORT-2를 함께 분석하여 살펴보았는데, 약 5% 범위에서 제안된 값과 일치하였다. 패각 중 금속 자료의 신뢰성 검토는 표준물 첨가법으로 회수율과 균질화된 같은 시료를 반복 실험하여 평가하였다. 반복 실험한 결과는 약 10% 범위에서 일치하였으며 표준물 첨가법에 의한 회수율은 85%~115%였다.

## 결과 및 토의

전국 연안 38개 장소에서 채취한 총알고등을 한 지역에서 4개의 크기(무게 기준)별로 나누어 미량 금속(Mn, Zn, Cd, Pb)을 분석하여 Table 1에 정리하였다. 그리고 연령에 따른 금속 함량의 변화를 보기 위해 청정 해역으로 예상되는 정점 25(완도) 해역에서 채취한 고등 중 총 36개를 개체별로 분석하였으며 이를 Fig. 2에 나타내었다.

### 패각 크기별 금속 함량의 변화

정점 25(완도)에서 채취한 총알고등 36개체는 모두 0.2 g~0.7 g 및 8 mm~13 mm사이의 무게 및 크기를 보였으며 연령별 금속 함량의 변화를 보기 위하여 각 개체의 금속 함량 및 금속 총량을 무게와 비교하였다(Fig. 2). 연령에 따른 금속 함량의 변화는 연령에 따라 생물체의 신진 대사나 먹이 섭취율이 다르기 때문이다. 또한 오염물에 노출된 기간에 따라 달라질 수 있고 주로 섭취하는 먹이가 성장함으로써 달라질 수 있기에 금속 함량이 연령에 따라 변화한다. 물론 생식에 따른 이동도 그 원인이 될 수 있다(Phillips, 1980).

본 연구에서 분석한 개체별 금속 함량은 각 개체가 살아 온 기간 동안의 평균 함량이 될 것이고, 한 지역에서 채취하였으므로 모든 개체가 주변환경으로부터 같은 영향을 받은 것으로 가정할 수 있다. 따라서 개체별 금속 함량은 주변 환경 자체의 변화와 연령에 따른 환경에 대한 반응 차이에 의해 변화된다고 생각할 수 있다.

Mn, Zn 및 Cd 함량은 자료의 분산이 크기 때문에 무게에 따른 경향성을 보기 힘드나, 이들 금속의 총량은 무게가 커지면서 함께 증가한다(Fig. 2). Pb의 함량은 같은 무게에서 개체별 변화가 심한 편이지만 무게가 증가하면서 작아지는 경향이 뚜렷하다. 즉, 가장 작은 무게인 0.2 g에서 0.3 µg/g인 반면 0.7 g에서는 0.15 µg/g로써, 무게가 3.5배 증가한데 대해 Pb 함량은 약 2배 감소한다. 반면에 개체별 Pb의 총량은 무게 증가에 따라 함께 증가한다.

연령에 따라 Pb 함량이 감소하는 것은 패각 중 Pb가 생물 활동에 의해 조절됨을 의미한다. 이는 어떤 개체에서는 성장률이 크기 때문에 패각 형성 시 Ca와 Pb가 구별되지 않고 흡수되는 반면, 어느 정도 성장하였을 때에는 패각 형성 속도가 느려지므로 Ca와 Pb가 확실하게 구분되어 Ca만을 흡수하게 되므로 큰 개체 일수록 Pb함량이 낮아지게 되기 때문이다(Hirao *et al.*, 1994).

### 패각 중 금속 함량의 분포

총알고등 패각 중 미량 금속 함량의 지역적인 분포를 Fig. 3 에 도시하였다. 크기에 따른 미량 금속 함량 차이가 지역에 따라 일정하지 않았고 채취된 패각 크기도 지역에 따라 달랐기 때-

**Table 1.** The concentrations of total recoverable trace metals in seawaters and of minor and trace metals in shells of *Littorina brevicula* collected on the rocky coastal sites around the Korean peninsula

Site	Al ( $\mu\text{g/L}$ )	Fe ( $\mu\text{g/L}$ )	Mn ( $\mu\text{g/L}$ )	Zn ( $\mu\text{g/L}$ )	Cd ( $\mu\text{g/L}$ )	Pb ( $\mu\text{g/L}$ )	Na ( $\mu\text{g/g}$ )				Fe ( $\mu\text{g/g}$ )			
							A	B	C	D	A	B	C	D
1 Jumunjin	105	13	5	0.64	0.027	0.06			4617	4394		9	4	
2 Anin	101	522	5	0.90	0.017	0.11	4190	4458			5	5		
3 Mukho	97	32	1	0.73	0.024	0.15	4671		4482		10	13		
4 Jangho	95	32	5	0.63	0.024	0.11	4515	4845	4477		4	8	4	
5 Kuryongpo	115	15	8	0.73	0.050	0.05	4616	4388	4286		9	10	8	
6 Munmunung	112	36	5	0.62	0.015	0.06	4193	4386			14	4		
7 Jeongja							4174	4049			5	16		
8 Ulsan Yongyun							4333		4165		6	12		
9 Onsan Ijin	92	48	16	2.10	0.328	1.68	4660	4483	4371		83	22	9	
10 Onsan Dalpo	91	44	3	1.41	0.070	1.32	3975	4257			8	5		
11 Onsan Bangdo	170	83	8	0.96	0.035	0.19	4356	4438			7	5		
12 Kori							4628				67			
13 Dongback	161	92	8	0.82	0.022	0.16		4224	4127			6	5	
14 Jangchun	290	182	24	0.97	0.060	0.38	4037				11			
15 Neungpo	206	126	3	0.66	0.019	0.11	3947	3892			14	18		
16 Gapyung	1366	1145	79	3.56	0.078	2.15	4112	3984			20	28		
17 Sadeung								3978				5		
18 Namhae	226	124	13	0.68	0.028	0.13	4238				22			
19 Yuchun	791	649	37	0.87	0.042	0.41		4790	4586			6	4	
20 Hwayang	141	58	10	0.66	0.026	0.07	4368	3959			7	7		
21 Byulyang	6966	8846	407	3.43	0.024	4.69	3827				104			
22 Youngnam	851	847	31	1.31	0.004	0.51	4551	4628			8	10		
23 Doyang	1376	1519	43	1.31	0.030	0.82	4357				9			
24 Sunchun							4243	3985			25	68		
25 Wando														
26 Haenam	978	956	26	1.11	0.023	0.85	4111				17			
27 Jindo	1155	1206	30	0.97	0.022	0.73		4131				41		
28 Mokpo	1205	1235	34	1.13	0.011	0.83	4012				22			
29 Backyang	9434	14428	567	3.95	0.056	8.12	4080				29			
30 Buan	4131	5890	383	2.42	0.040	4.26	4117				16			
31 Kimje								3878				50		
32 Kunsan	3945	4927	137	3.38	0.037	3.90	4008	4113			29	25		
33 Daechun	2404	3349	84	1.86	0.031	3.87	4297	4651	4277		57	11	8	
34 Cheonsu Bay								4070				22		
35 Cheollipo	3577	4127	111	2.02	0.038	2.96	4208				9			
36 Seokmun								3870		3749		26	31	
37 Jebudo								4066				40		
38 Daebudo							3999				61			

문에 무게 등급 A, B, C, D 모두를 그림에 나타내었다.

Mn은 지역적으로 함량 변화가 매우 심하였는데(Fig. 3a), 동해 북부 지역인 정점 1(주문진)과 정점 4(장호)에서 가장 함량이 낮은 4  $\mu\text{g/g}$ 을 보인 반면 서해역인 정점 34 (천수만)에서 최대 함량인 211  $\mu\text{g/g}$ 을 보인다. 대체로 동해역에서 낮은 함량을 보이고 남해 서부 및 서해역에서 높은 함량을 보인다. 낮은 함량을 보이는 동해 및 남해 동부역 중에서도 온산만(정점 11) 및 마산만(정점 16)에서 비교적 높은 함량(30  $\mu\text{g/g}$ ~50  $\mu\text{g/g}$ )을 보인다.

Zn은 동해안 6개 정점(정점 1~5, 정점 7)에서 0.1  $\mu\text{g/g}$ ~0.5  $\mu\text{g/g}$ 으로 낮은 함량을 보이고 그 외 정점에서는 0.6  $\mu\text{g/g}$ ~2  $\mu\text{g/g}$  범위로 비교적 좁은 범위의 변화를 보인다(Fig. 3b). 상대적으

로 높은 함량을 보이는 정점들은 동해 남부역인 울산, 온산만 4 개 정점들(정점 8~11)과 정점 34와 35를 제외한 서해역 전 지역들이었으며 남해역 중 일부(정점 18~22)에서 상대적으로 낮은 함량을 보인다.

폐각 중 Cd 함량은 전체적으로 0.006  $\mu\text{g/g}$ ~0.114  $\mu\text{g/g}$  범위로써(Fig. 3c), 정점 9를 제외하면 모두 0.05  $\mu\text{g/g}$  이하의 낮은 함량을 보인다. 공간적으로는 동해 북부(정점 1~4)와 남해역(정점 12~28)에서 0.006  $\mu\text{g/g}$ ~0.015  $\mu\text{g/g}$  사이의 낮은 함량을 보이고 온산만 정점 9~11에서 0.03  $\mu\text{g/g}$  이상의 높은 함량을 보인다. 서해역은 정점 29(영광 백암)와 정점 30(부안 변산)을 제외하면 0.012  $\mu\text{g/g}$ ~0.023  $\mu\text{g/g}$  사이로 비교적 변화가 적었다. 온

Table 1. Continued

Site	Mn ( $\mu\text{g/g}$ )				Zn ( $\mu\text{g/g}$ )				Cd ( $\mu\text{g/g}$ )				Pb ( $\mu\text{g/g}$ )				
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	
1 Jumunjin			5	4		0.12	0.12		0.010	0.015			0.19	0.13			
2 Anin		14	14		0.39	0.20			0.007	0.006			0.32	0.55			
3 Mukho		12		16	0.46		0.44		0.011		0.011		0.26		0.32		
4 Jangho		7	4	4	0.14	0.16	0.10		0.012	0.009	0.014		0.17	0.12	0.09		
5 Kuryongpo		9	6	7	0.11	0.19	0.19		0.006	0.013	0.012		0.25	0.16	0.12		
6 Munmunung		9	8		0.78	0.63			0.023	0.016			0.26	0.25			
7 Jeongja		7	6		0.23	0.51			0.010	0.020			0.52	0.42			
8 Ulsan Yongyun		20		12	1.14		1.39		0.017		0.015		1.71		0.39		
9 Onsan Ijin		37	33	42	1.84	1.55	1.00		0.114	0.109	0.069		1.51	1.74	1.29		
10 Onsan Dalpo		21	9		1.94	1.29			0.045	0.038			17.54	7.86			
11 Onsan Bangdo		47	55		0.93	1.71			0.018	0.030			1.63	1.68			
12 Kori			14			0.96			0.014				0.41				
13 Dongback				12	15		0.60	0.62		0.008	0.007			0.13	0.14		
14 Jangchun				31		1.48			0.025				0.38				
15 Neungpo				13	15	0.63	1.37		0.017	0.011			0.20	0.29			
16 Gapyung				91	99	1.44	1.14		0.007	0.008			0.15	0.14			
17 Sadeung					20		1.00			0.009				0.25			
18 Namhae				85		0.73			0.018				0.23				
19 Yuchun					37	51	0.45	0.50		0.010	0.012			0.14	0.11		
20 Hwayang	101	134			0.85	0.92			0.010	0.014			0.16	0.13			
21 Byulyang		93				1.49			0.019				0.21				
22 Youngnam		15	23			0.68	0.56		0.011	0.009			0.10	0.09			
23 Doyang			50			1.29			0.015				0.14				
24 Sunchun		165	201		0.85	1.19			0.011	0.021			0.19	0.30			
25 Wando																	
26 Haenam	102				1.68				0.017				0.90				
27 Jindo		54				1.05			0.018				0.24				
28 Mokpo		70			2.09				0.015				0.52				
29 Backyang		37			1.22				0.041				0.23				
30 Buan		49			1.16				0.042				0.23				
31 Kimje		182				1.02			0.018				0.32				
32 Kunsan		62	73			1.34	0.68		0.018	0.012			0.31	0.22			
33 Daechun	33	38	47		0.95	0.51	0.47		0.026	0.012	0.013		0.34	0.28	0.23		
34 Cheonsu Bay		211				0.76			0.014				0.17				
35 Cheollipo		37				0.58			0.021				0.18				
36 Seokmun		39		52		0.72		2.26		0.017		0.041		0.14		0.19	
37 Jebudo			107			1.12			0.015				0.21				
38 Daebudo		139			2.00				0.029				0.36				

산만 부근의 높은 Cd 함량은 해수, 퇴적물, 총알고등 육질부에 서도 관측되었는데, 이는 부근 비철금속공단에서의 중금속 유입과 밀접히 관련된다(송, 1997; Kang *et al.*, 1999).

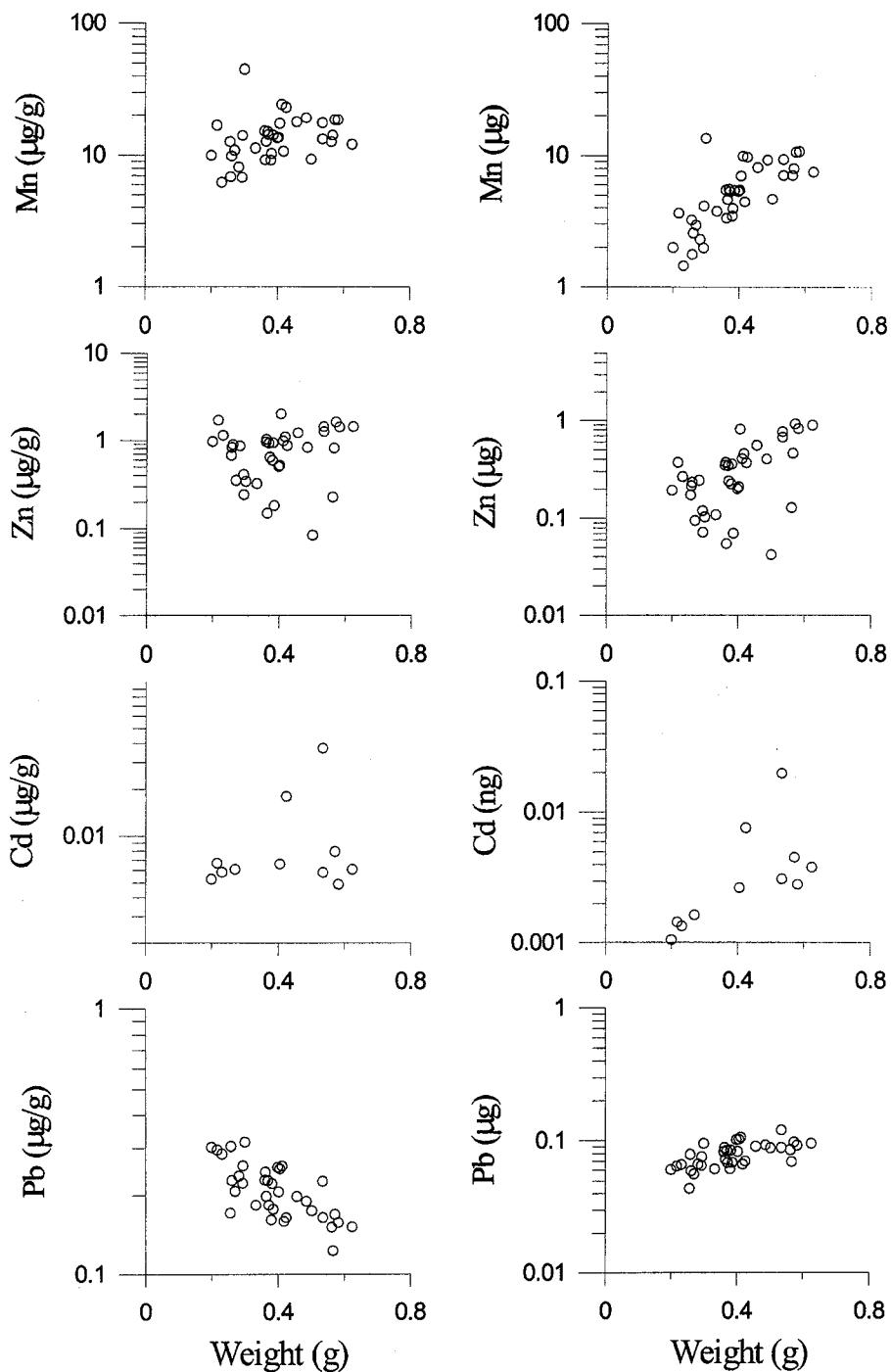
폐각내 Pb 함량은 전체적으로  $0.093 \mu\text{g/g} \sim 17.5 \mu\text{g/g}$  범위로 변화가 매우 심하였는데(Fig. 3d), 울산 및 온산만 일대의 정점들(정점 8~11)을 제외하면 모두  $0.5 \mu\text{g/g}$  이하의 값을 보였다. 그리고 남해 서부 정점들(정점 19~23)에서  $0.1 \mu\text{g/g} \sim 0.2 \mu\text{g/g}$ 으로 가장 낮은 값을 보였다. 울산 및 온산 일대의 특히 높은 값들( $1.3 \mu\text{g/g} \sim 17.5 \mu\text{g/g}$ )은 다른 금속들과 달리 이 지역 모든 정점 및 크기에서 관측되어 이 지역이 Pb에 대하여 특히 오염되었음을 가능성을 보인다(Kang *et al.*, 1999). 그리고 관측된 최저값에 대한 최대값의 비율이 약 170배로 높은 것도 이러한 가능성

을 뒷받침해준다.

#### 해수 중 미량 금속 농도의 분포

폐각 중 미량 금속 함량과 주변 환경을 연결시키기 위해서는 총알고등이 서식하는 기간 동안의 주변 환경 변화를 파악할 수 있어야 된다. 왜냐하면 연안역의 해수는 조석에 의해 유동이 심하므로 해수 중 금속 농도의 시간적인 변화가 매우 크리라 예상되며 때문이다. 그러나 여러 지역에서 시간적인 변화를 관측하기는 실제적으로 어렵기 때문에 본 연구에서는 해역별 차이로부터 서로의 관련성을 찾아보기로 하였다.

Fig. 4a에서는 정점별 폐각 중 Mn 함량과 같은 정점에서의 해수 중 총가용 Mn 농도를 비교하였다. 정점은 동해 북부에서 시



**Fig. 2.** Age-dependence of trace metal contents in shells of *Littorina brevicula*. The weight of individual is used instead of the age. The shells were collected at the site 25 (Wando).

작하여 동해 남부, 남해 동부, 남해 서부, 서해 남부, 서해 북부 순으로 나열되었다. 해수 중 총 Mn 농도는 정점 1~6까지는 1  $\mu\text{g/L}$ ~8  $\mu\text{g/L}$  범위로 매우 낮고 남해역, 서해역 순으로 증가하여 정점 29에서 567  $\mu\text{g/L}$ 로 최대값을 보인다. 해수 중 Mn의 변화 양상과 패각 중 Mn 함량의 변화 양상이 정점별로 일정하지는 않으나, 해역별로는 유사한 변화를 보인다.

해수 중 Zn의 총기용농도는 0.62  $\mu\text{g/L}$ 에서 3.95  $\mu\text{g/L}$ 까지 변화하였는데, 다른 금속에 비하여 지역적인 차이가 비교적 적었다.

해수 중 총 Zn 농도와 패각 중 Zn 농도는 통계적으로 유의한 관계를 보이지 않지만, 동해 북부에서 농도가 낮고 동해 남부해역에서 농도가 높은 경향은 유사하다(Fig. 4b). 그리고 남해역에서 서해역으로 가면서 해수 중 총기용 Zn의 농도가 증가하는데, 패각 중 Zn 함량도 약간 증가하는 경향을 보이나 해수 중 총기용 Zn 중 큰 값을 나타내는 정점들에서 패각 중 Zn가 높지는 않았다.

해수 중 Cd 농도는 0.006  $\mu\text{g/L}$ ~0.33  $\mu\text{g/L}$  범위로 패각과 마찬

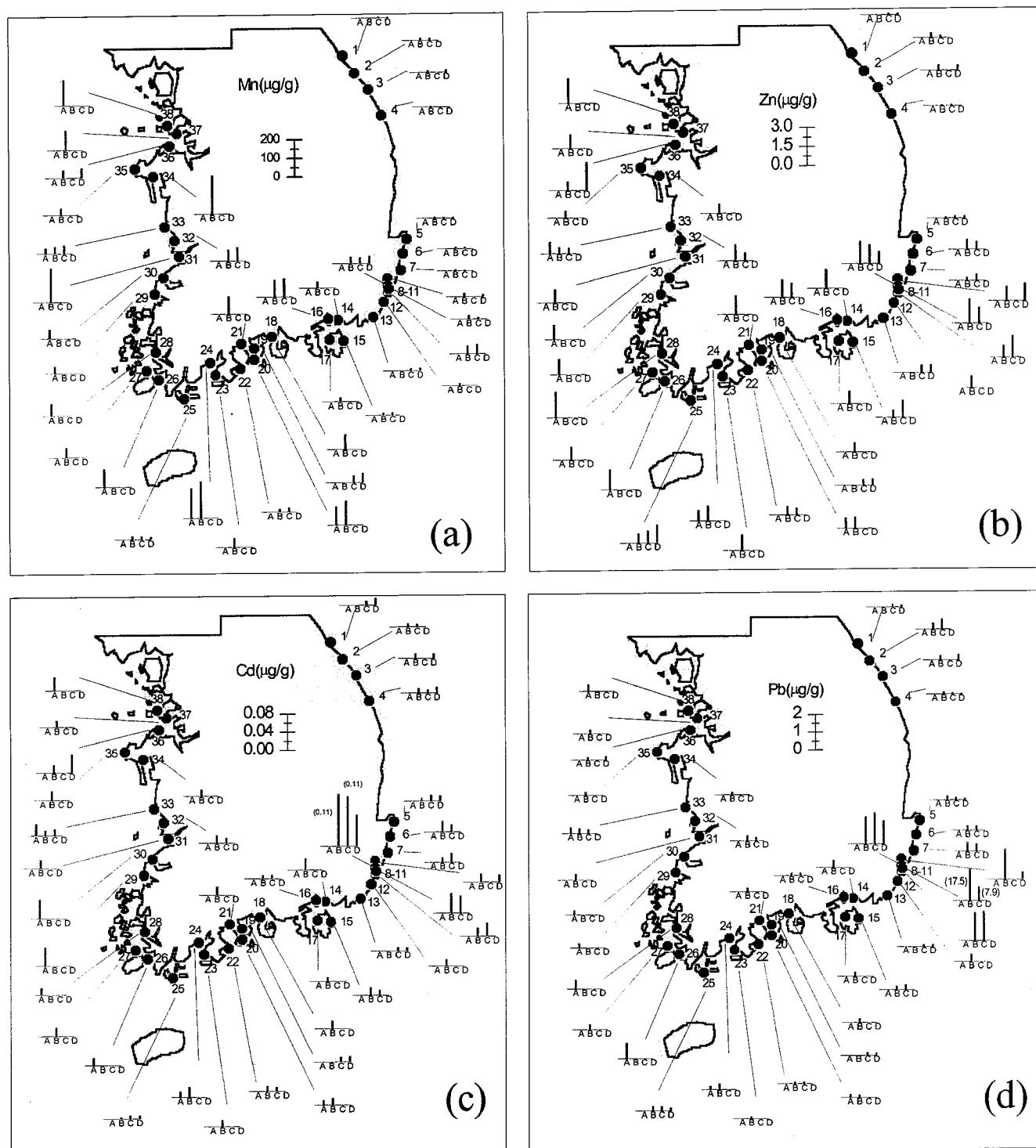


Fig. 3. Areal distribution of (a) Mn, (b) Zn, (c) Cd and (d) Pb contents in the shell of *Littorina brevicula*.

가지로 정점 9번을 제외하면  $0.08 \mu\text{g/L}$  이하로 낮은 농도를 보인다(Fig. 4d). 해역별로는 남해 서부역에서  $0.006 \mu\text{g/L} \sim 0.03 \mu\text{g/L}$  범위로 가장 낮은 농도를 보이며 온산 부근에서  $0.03 \mu\text{g/L} \sim 0.33 \mu\text{g/L}$ 로 가장 높고 서해역에서도  $0.03 \mu\text{g/L} \sim 0.06 \mu\text{g/L}$  사이로 비교적 높은 농도를 보인다. 패각에서의 Cd 함량과 비교하면 온산

부근에서 높은 농도를 보이는 것 이외에는 뚜렷한 경향성을 찾아보기 어렵다.

해수 중 총가용 Pb 농도는  $0.05 \mu\text{g/L} \sim 8.12 \mu\text{g/L}$  사이의 큰 범위로 변화하였는데(Table 1), 온산 지역(정점 9와 10)을 제외하면 총 가용 Pb의 농도는 Al 농도 및 Fe 농도와 각각 다음과 같은

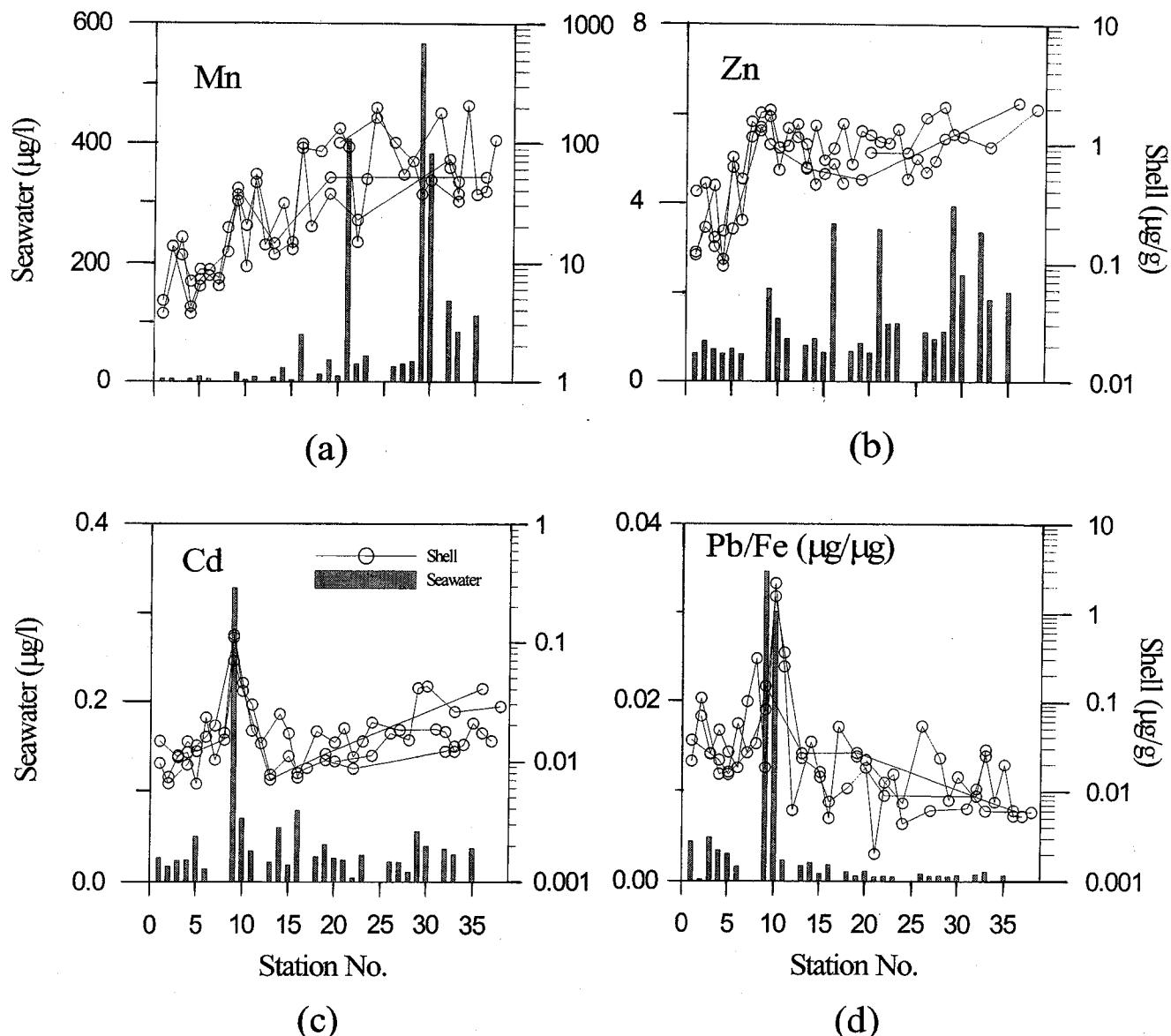


Fig. 4. Variation of total recoverable metals in seawater with contents of metals in shells. (a) Mn, (b) Zn, (c) Cd and (d) Pb/Fe ratios both in seawater and shells.

비율로 밀접히 관계된다.

$$\text{Pb}(\mu\text{g/L}) = 8.5 \times 10^{-4} \text{Al}(\mu\text{g/L}) + 0.07 \quad (r^2 = 0.94)$$

$$\text{Pb}(\mu\text{g/L}) = 5.9 \times 10^{-4} \text{Fe}(\mu\text{g/L}) + 0.22 \quad (r^2 = 0.93)$$

온산 지역은 Al 농도가 매우 작은데도 불구하고 Pb 농도가  $1.3 \mu\text{g/L} \sim 1.7 \mu\text{g/L}$  사이로 매우 큰 값을 보여 이 지역에 해수로의 Pb 유입이 매우 크다는 것을 알 수 있다. 물론 이것이 입자상인지 용존상인지는 알 수 없으나 한반도 연안역에서의 용존 Pb 농도 수준( $0.01 \mu\text{g/L} \sim 0.05 \mu\text{g/L}$ ; Choi, 1998)과 해수 중에서 용존 Pb가 빠른 시간내에 입자에 의해 제거된다는 점을 고려하면 이를 대부분이 쇄설성 물질이 아닌 입자에 존재하는 Pb로 추측된다. 해수 중 Pb가 대부분 입자상으로 존재한다면 Pb/Fe 비율은 입자상 중 쇄설성 입자 외의 다른 부분(excess Pb)을 나타낼 수 있으므로

Pb 공급원의 크기를 상대적으로 비교할 수 있다. Fig. 4d는 패각 중 Pb/Fe 비율과 해수 중 Pb/Fe의 비율을 지역별로 비교한 것이다. 패각의 Pb/Fe 비율과 해수 중의 Pb/Fe 비율은 온산 지역에서 모두 가장 높은 값을 보이고 동해에서 전반적으로 큰 값을 그리고 서해역에서 작은 값을 보이는 유사한 해역별 변화를 보인다.

#### 패각 중 미량 금속과 주변 환경과의 관계

영국 Wales 연안에서 본 연구의 총알고등과 동속인 *Littorina littorea* 패각 중 Mn 함량은  $5.5 \mu\text{g/g} \sim 8.3 \mu\text{g/g}$  사이의 좁은 범위로 변화하였고 지역적인 변화 경향이 육질부에서의 변화 경향과는 관계가 없는 것으로 나타났는데, 이는 패각 중 Mn이 주로 용액으로부터의 흡착 작용에 의해 패각에 포함되기 때문으로 해석되었다(Ireland and Wootten, 1977). 그러나 용액 중의 Mn

농도를 변화시키는 실험에서 바다거재류인 *Homarus vulgaris* 껍질 중 Mn은 용액으로부터 흡착되는 것이 아니라  $\text{CaCO}_3$ 의 Ca와 Mn이 치환된 결과로 나타났다(Phillips, 1980).

일반적으로 Mn은 연안역에서 지화학적인 과정에 의해 조절되는 금속으로 분류되며(Martin and Windom, 1991), 수환경과 퇴적물 내에서 산화-환원 반응과 밀접한 관계가 있다. 또한 하천수에 의해 주로 공급되는 금속이므로 하천수의 영향이 주변 해수의 Mn 농도에 크게 영향을 준다(Tappin et al., 1995). 북해의 경우 용존 Mn의 농도는 하천에 가까울수록, 주변 온도가 높을수록 증가한다. 입자성 Mn의 농도는 용존 Mn의 농도 변화와 밀접히 관계되어 용존-입자 반응이 매우 중요한 조절 인자가 된다. 한반도의 서해역 및 남해역은 하천수의 영향을 비교적 많이 받는 곳이고 연안역은 수심이 얕고 중조차(2 m~4 m; 남해역) 또는 대조차(6 m 이상) 환경으로 강한 조석류에 의한 퇴적물의 재

부유 작용 그리고 북서 계절풍에 의한 퇴적물의 재부유 작용이 원활한 곳이다.

총가용 Mn의 농도 변화는 연안역에서 해수 중 부유물 농도와 밀접하게 관련지어지는 총가용 Al 농도 변화와 유사한데 이들 사이에는  $\text{Mn} = 0.059\text{Al} + 10.8$  ( $r^2 = 0.91$ )의 관계식이 성립된다(Table 1). 즉 채취한 해수 중 총가용 Mn의 농도는 부유물 농도와 밀접히 관련된다. 폐각 중 Mn 함량의 변화 양상은 해수 중 총가용 Mn 농도와 정점별로 일정하지는 않으나 해역별로는 유사한 변화를 보였다(Fig. 4a).

육질부에서의 Mn과 폐각 중 Mn 함량을 지역별로 비교하면 Fig. 5a처럼 정점별로 일정하지는 않지만 지역적인 분포 양상은 유사하다. 또한 육질부와 폐각을 직접 비교하면 상당히 밀접한 관계( $r^2 = 0.74$ )를 보인다. 그리고 폐각 중 Mn함량은 육질부의 80%정도로 유사한 수준이다. 개체당 폐각의 무게는 육질부의 무

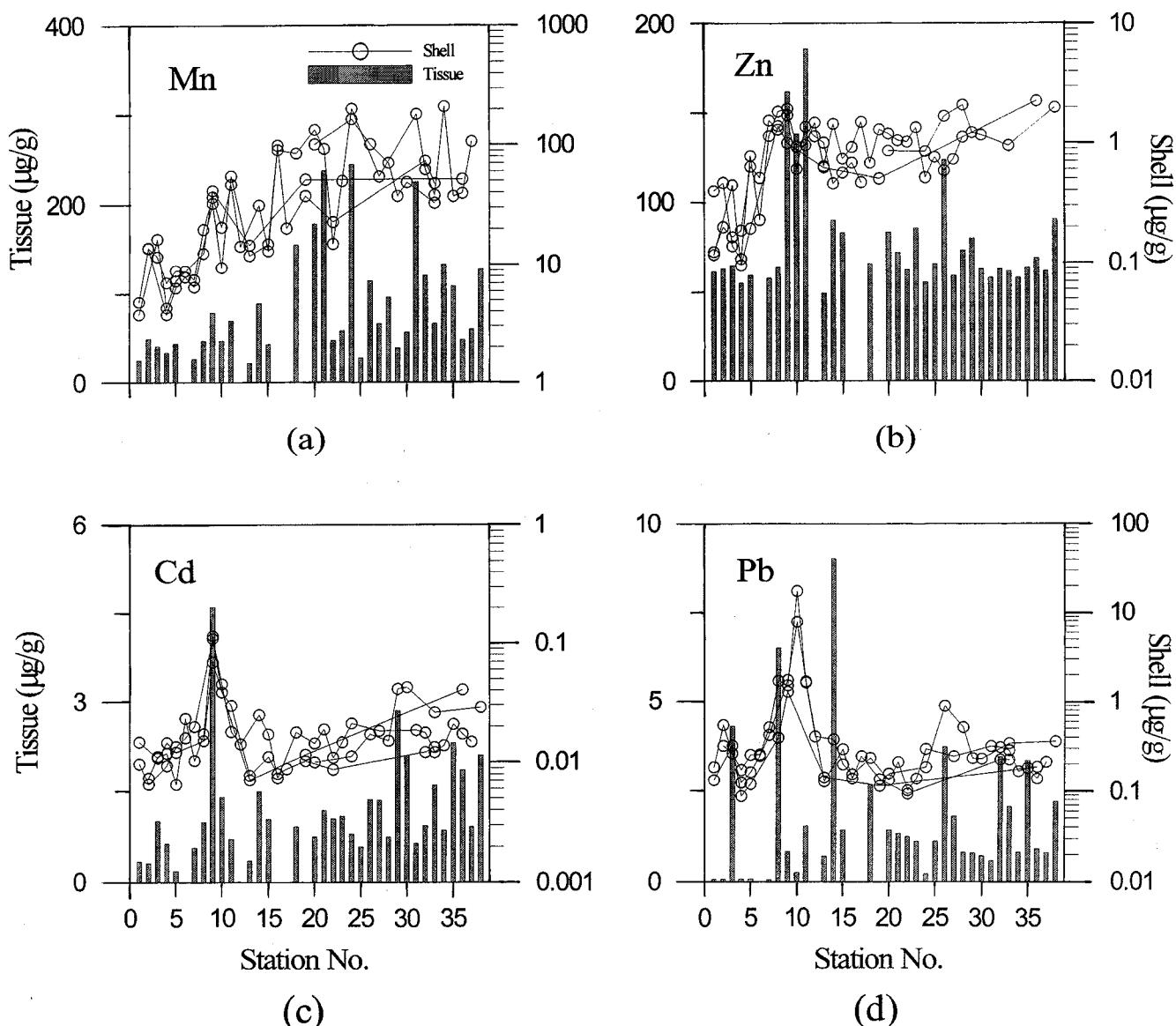


Fig. 5. Relationship between metal contents in tissues and shells. (a) Mn, (b) Zn, (c) Cd and (d) Pb.

게보다 평균 8.85배 크므로 한 개체에 포함된 Mn 중 87% 정도가 패각에 존재한다. 또한 크기에 따라 육질부와 패각의 Mn 함량 변화가 유사하고 커지면서 함량이 감소하므로(지역적인 차이는 있지만) 패각 중 Mn 함량은 주변의 Mn 수준을 나타낸다고 할 수 있다. 또한 먹이에 의해 패각으로 Mn이 공급된다고도 할 수 있다. 이상의 자료를 종합할 때, 총알고등 패각 중 Mn은 해수로부터의 직접적인 흡착/침전에 의한 것이 아니라 먹이를 통한 공급에 의해 패각이 형성될 때 Ca를 치환하는 형태로 패각에 축적된다고 할 수 있다.

Zn도 Mn과 같이 영국 Wales 연안의 *Littorina littoria* 패각 중에서  $2.6 \mu\text{g/g} \sim 3 \mu\text{g/g}$ 의 좁은 범위로 변화하였고, 육질부 보다는 40배 이상의 낮은 농도를 보이고 변화 형태도 달라 패각 중 Zn은 먹이를 통한 흡수에 의한 것이 아니라 해수로부터의 흡착에 의해 조절된다고 하였다(Ireland and Wootten, 1977). 그러나 영국 Tamar 염하구에서 이매패류인 *Scrobicularia plana* 패각 중 Zn은 육질부의 Zn 변화와 비교적 유사하게 변화하였다(Phillips, 1980). 이러한 차이는 패각 시료 전처리 시 세척 단계의 차이로 인해 나타날 수 있으나, 방사능 동위원소인 <sup>65</sup>Zn를 이용한 제거 실험에서는 패각에 흡착으로 인한 영향이 크다고 보고되었다(Romeril, 1971).

일반적으로 해양에서 Zn은 대표적인 영양염 형태를 따르는 금속으로서, 주로 규산염 이온의 분포와 유사하게 변화한다(Chester, 1990). 그러나 연안역에서 Zn은 하천수의 영향을 많이 받고 또한 대기로부터도 영향을 크게 받는 금속이다. 황해에서도 Zn의 기원은 주로 대기에 의한 유입으로 관측되었다(Zhang et al., 1992; Gao et al., 1992; Choi, 1998). 연안 해수에서 Zn의 분배 계수(distribution coefficient)는  $10^6$  정도로 용존형보다 입자형에 주로 농축되어 있어 Zn의 총가용 농도는 부유물 농도와 밀접하게 관계하리라 예상할 수 있다. 본 연구에서도 실제로 정점 9, 10 및 16을 제외하면  $\text{Zn} = 0.00039\text{Al} + 0.74(r^2 = 0.91)$ 로 총가용 Zn의 농도는 해수 중 총 Al 농도와 밀접한 관계성을 보였다. 정점 9와 10은 동해 남부의 온산만 지역으로 해수 및 퇴적물에서 중금속 농도가 매우 높은 곳으로서(송, 1997; Kang et al., 1999) 부유물 농도를 지시하는 Al농도가 낮은데도 불구하고 총가용 Zn의 농도가 매우 높게 나타나고 있다. 이러한 현상이 용존 금속에 의한 것인지 아니면 오염에 의한 높은 금속을 함유하는 입자에 의한 영향인지는 추가적인 조사가 필요하다.

패각 중 Zn 함량과 해수 중 총 가용 Zn 농도와는 정확히 일치하지는 않지만 해역별 변화는 서로 유사하다(Fig. 4b). 그러나 육질부에서의 Zn 함량과는 해역별 변화가 유사하지 않으며 농도도 패각에서 100배 정도 낮은 값을 보인다(Fig. 5b). 대신에 육질부의 Zn 함량이 일정한 해역에서도 패각 중 Zn 함량은 변화하고 육질부의 Zn 함량이 변화해도 패각 중 Zn 함량이 일정한 정점들이 있다. 즉, 육질부의 Zn과 패각 중의 Zn은 서로 다른 기작에 의해 조절된다고 할 수 있다. 아니면 주변 환경의 Zn 수준이 증가할 때 어느 정도까지는 육질부에서 변함이 없고 패각에서만 증가하고 육질부의 Zn 함량이 증가할 때는 패각에 전달되는 Zn이 적어 패각 중 함량 변화가 적을 수 있다. 그러나 양적인 면에서 패각 중 Zn의 함량이 너무 작아 육질부에서의 변화와 직접적으로 관계시키기는 어렵다. 그러므로 패각 중 Zn 함량

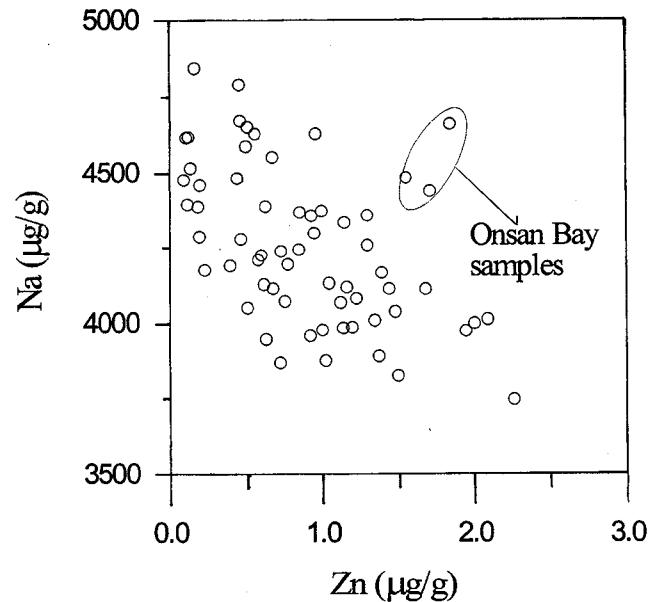


Fig. 6. Correlation of Zn with Na contents in shells.

의 변화는 육질부와는 다른 기작에 의해 조절된다고 할 수 있다.

패각에서의 Zn 함량 변화를 패각 형성 과정과 관련시키기 위하여 다른 금속들과의 관계성을 살펴보았다. 패각 중 Na 함량과는 자료의 분산이 크지만 역의 상관 관계를 보인다(Fig. 6). 특히 Na에 비하여 Zn 함량이 큰 정점 3개는 모두 온산만 정점에 해당하여 오염이 많이 된 해역과 일반 해역은 서로 다른 기작에 의해 패각 중 Zn 함량이 결정된다고 할 수 있다. 즉, Zn은 패각 형성 시 다른 미량 금속(예를 들면 Mg 혹은 Sr)들과 같이 Na를 치환하여 패각 중에 포함된다. 그리고 패각 중 Na 함량은 주변의 염분과도 밀접히 연관될 수 있으므로(Rucker and Valentine, 1961), 결국 패각 중 Zn의 함량은 주변 해수의 염분에 의해 조절된다고 할 수 있다.

해수 중 총가용 Cd 농도는 다른 금속과 달리 부유물 농도(Al 농도)와는 관련성이 없으며, 일반적으로 연안역에서는 염분과 밀접한 관계성을 보인다(Tappin et al., 1995). 그러나 다른 금속과 달리 담수보다는 기수에서 농도가 높은데 황해 주변부 하천에서는 염분 20‰~25‰에서 최대 농도를 보였다(Edmond et al., 1985; Zhang, 1995). 이는 해수 중 주요 음이온에 의한 캠플렉스 형성으로 부유물 혹은 퇴적물로부터의 탈착 작용(Comans et al., 1988)이나 퇴적 후에 유기물이 분해하여 용존 Cd가 수총으로 분산된 결과이다. 이러한 캠플렉스 형성에 의한 탈착은 기수 역 뿐만 아니라 대기로부터 해양으로 공급되는 Cd가 해수 중의 부유물 입자들에 의해 흡착되지 않고 용존 상태로 남아있는데도 중요한 역할을 한다(Choi, 1998). 그런데 Cd는 부유물 입자 중에는 쇄설성 입자보다는 플랑크톤 같은 생물체에 농축되어 있어 생물체에 의한 직접적인 흡수에 의해 주로 농축되는 것으로 알려져 있다.

패각 중의 Cd 함량은 육질부에 비하여 매우 적은 것이 여러 생물체에서 보고되었는데(Phillips, 1980), 패각 내에서도 그 양이 적은 유기 matrix에 특히 농축되어 있다(Lingard et al., 1992).

이는 Cd가 유기물 분자에 대한 흡착 계수가 커서 육질부에 농축되고 패각에서는 Ca 이온에 비하여 이온 반경이 작아 치환이 잘 일어나지 않는 점에 기인한다. 대개 Ca 이온보다 이온 반경이 큰 금속들이 패각에 농축되는 경향이 있다(Imlay, 1982). 본 연구에서 채취한 총알고등 패각 중의 Cd 함량은 육질부에서의 Cd 함량에 비하여 대개 50배 정도 낮았다(Fig. 5c). 육질부의 금속은 크기에 구별없는 평균값이고 패각의 금속은 크기에 따라 4개의 그룹으로 나누어 분석한 자료이다. 한 지역에서 크기 별로 차이가 크지만 지역 간의 차이는 육질부와 유사한 경향성을 보인다. 따라서 해수 중 Cd의 변화를 반영하자는 않지만 패각과 육질부에서 같은 증·감을 보이므로 주변 환경에 대해 육질부와 패각이 동시에 일정 비율로 영향받는다고 할 수 있다.

Pb의 주 오염원으로는 유연휘발유의 연소에 의한 배출을 들 수 있으나 국내에서 유연휘발유는 1992년부터 거의 생산되지 않으므로 다른 오염원에 의한 영향을 고려해야 한다. Pb의 다른 오염원으로는 비철금속 재련 및 화석 연료 연소 등이 있는데(Nriagu and Pacyna, 1988), 특히 온산만 주변에는 대규모 비철금속 공장들이 밀집되어 있으므로 이를 공장들에 의해 주변 토양, 해수, 대기, 퇴적물이 오염될 가능성이 높다. 최근 해수 및 퇴적물, 총알고등 육질부에서 고농도의 Pb가 검출된 바 있다(송, 1997; Kang et al., 1999). 따라서 온산 지역의 패각 중 Pb 함량이 타 지역에 비하여 매우 높은 것은 온산 비철금속 공단과 같은 특정 오염원에 의한 것으로 판단된다.

해수 중 Pb/Fe 비율과 패각의 해역별 변화가 유사한 반면(Fig. 4d), 육질부와는 해역별 변화가 관련이 없는 것으로 보인다(Fig. 5d). *Mytilus edulis*의 패각 중 진주층의 Pb는 육질부에 비하여 함량 및 총량에서도 작았지만 육질부에서의 Pb와 정의 상관 관계를 잘 보였다(Bourgooin, 1990). 또한 주변 해수의 부유물 중 Pb 함량의 변화와도 밀접히 관계되고 육질부보다는 개체별 변이가 적어 Pb 오염의 지시자로 제안되었다. 전복 종류인 *Haliotis*에서도 근육질과 패각 사이의 연령에 따른 변화가 유사하고 연령에 따른 오염물질 구별 능력의 증가로 Pb 함량이 감소하는 경향을 보였다(Hirao et al., 1994). 그런데 본 연구에서는 총알고등의 패각이 주변 해수의 Pb 농도 수준을 반영하기는 하지만 육질부 Pb 함량과는 어떠한 상관성을 보이지 않았다. 그러나 같은 지역에서 각 개체의 패각 중 Pb 함량은 연령에 따라 감소하는 형태를 보이므로(Fig. 2), 패각 중 Pb는 패각 형성시의 생물 활동에 의해 조절되며 주변 해수의 Pb 농도 수준과 밀접히 관련된다고 할 수 있다. 그리고 패각과 육질부에서 Pb가 서로 관련성이 없는 것은 지역에 따라 Pb의 공급 형태 및 흡수되는 형태가 다를 가능성을 시사한다. 그러나 패각 중의 Pb가 기존 연구에서는 해수와 육질부를 가장 잘 표현하고 있다는 점을 고려하면(Bourgooin, 1990) 같은 지역에서의 농도 구배에 따른 변화, 연령에 따른 변화, 성장률에 따른 변화 그리고 먹이와 관련한 추가적인 연구가 필요하다.

## 결 롬

한반도 연안역 38개 지점에서 총알고등(*Littorina brevicula*)을 채취하여 패각 중 미량 금속(Mn, Zn, Cd, Pb)을 분석하였다.

지역적인 분포특성과 주변 환경과의 연관성을 이해하고자 해수 중 총기용금속과 총알고등 육질부내 금속도 함께 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

패각 중 Mn 함량은  $7.0 \mu\text{g/g} \sim 211 \mu\text{g}$ (평균  $59 \mu\text{g/g}$ ) 범위이고, 해수 중 총금속농도 및 육질부 중 Mn 함량과 밀접한 관련성을 갖고 있어 해수로부터의 직접적인 흡착/침전에 의한 것이 아니라 생물 활동에 의해 조절된다고 할 수 있다. 지역적으로 동해 북부에서 가장 낮고 남해 서부 및 서해역에서 높아 주변 환경의 Mn 수준을 잘 반영하는 것으로 생각된다.

패각 중 Zn 함량은  $0.1 \mu\text{g/g} \sim 1.9 \mu\text{g}$ (평균  $0.9 \mu\text{g/g}$ ) 범위로써 타 금속에 비하여 지역적인 변화가 적었으며, 해수 중 금속 수준과는 전체적으로 유사한 분포 특성을 보이나 육질부의 분포와는 관련성이 적었다. 그리고 패각 중 Na 함량과 역의 상관 관계를 보여 주변 해수의 염분에 의해 조절될 가능성이 크다.

패각 중 Cd 함량은  $0.007 \mu\text{g/g} \sim 0.114 \mu\text{g}$ (평균  $0.02 \mu\text{g/g}$ ) 범위이고 동해 남부 및 서해역에서 높고 동해 북부와 남해역에서 낮았다. 육질부에 비해서 50배 정도 낮은 농도를 보이고 개체 당 총량에 있어서도 5배 정도 작으며 해수 중의 Cd과는 온산 지역을 제외하곤 관련성을 보여 주지 않았지만 육질부와 비교적 일정한 비율로 존재하여 생물 활동에 의해 조절된다고 할 수 있다.

패각 중 Pb 함량은  $0.1 \mu\text{g/g} \sim 17.5 \mu\text{g}$ (평균  $1.01 \mu\text{g/g}$ ) 범위이며 울산-온산 해역에서 특히 높은 함량을 보인다. 같은 지역에서 연령이 오래될수록 Pb 함량이 감소하는 경향을 보이고 해수 중 Pb 농도의 영향을 받는 반면 육질부와는 관련성이 적은 것으로 보아 패각 중 Pb 함량은 패각 형성과 관련된 성장 속도의 변화와 주변 해수의 Pb 농도에 의해 조절된다.

전국에서 패각 중 Zn, Cd 및 Pb 함량이 모두 가장 높은 곳은 온산만 지역이었으며 이 곳에서 해수 중 총금속 농도도 가장 높아 총알고등 패각이 연안 환경의 중금속 오염 지시자로 사용될 수 있는 가능성이 있지만 이를 확증하기 위해서는 온산만에서의 집중적인 시료 채취 및 분석이 요구된다.

## 사 사

본 연구는 선도기술개발사업(G7 프로젝트), '연안 저서환경 건강평가 기술(Code No. 96-941-2)' 사업의 일환으로 수행되었다. 논문 수정에 도움을 주신 이수형 박사님과 박용철 교수님께 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- 기초과학지원연구소, 1996. 첨단기기 공동활용 지원사업. 96 기관 고유사업 보고서, UCC00099-088-6. 495 pp.
- 송미연, 1997. 온산만의 퇴적물과 총알고등(*Littorina brevicula*)내 중금속의 분포. 이화여자대학교 석사학위논문, 45 pp.
- Bourgooin, B.P., 1990. *Mytilus edulis* shell as a bioindicator of lead pollution: considerations on bioavailability and variability. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **61**: 253–262.
- Bryan, G.W., W.J. Langston, L.G. Hummerstone, G.R. Burt and Y.B. Ho, 1983. An assessment of the gastropod, *Littorina littoria*, as an indicator of heavy metal contamination in U.K. estuaries. *J.*

- Mar. Biol. Ass. U.K.*, **63**: 327–345.
- Chester, R., 1990. Marine Geochemistry. Chapman & Hall, New York, 698 pp.
- Chivas, A.R., P. De Deckker and J.M. Shelley, 1986. Magnesium content of non-marine ostracod shells: A new palaeosalinometer and palaeothermometer. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **54**: 43–61.
- Choi, M.S., 1998. Distribution of Trace Metals in Riverine, Atmospheric and Marine Environments of the Western Coast of Korea. Ph.D. Thesis, Seoul National University, 338 pp.
- Comans, Rob.N.J. and C.P.J. van Dijk, 1988. Role of complexation processes in cadmium mobilization during estuarine mixing. *Nature*, **336**: 151–154.
- Dodd, J.R., 1965. Environmental control of strontium and magnesium in *Mytilus*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**: 385–398.
- Edmond, J.M., A. Spivack, B.C. Grant, Z. Chen, M. Hu, X. Zeng and S. Chen, 1985. Chemical dynamics of the Changjiang estuary. *Cont. Shelf Res.*, **4**: 17–36.
- Gao, Y., R. Arimoto, R.A. Duce, D.S. Lee and M.Y. Zhou, 1992. Input of atmospheric trace elements and mineral matter to the Yellow Sea during the spring of a low-dust year. *J. Geophy. Res.*, **97**: 3767–3777.
- Hirao, Y., A. Matsumoto, H. Yamakawa, M. Maeda and K. Kimura, 1994. Lead behaviour in abalone shell. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **15**: 3183–3189.
- Horowitz, A.J., 1991. A primer on Sediment-Trace Element Chemistry. Lewis Publ., Chelsea, 136 pp.
- Imlay, M.J., 1982. Use of shells of freshwater mussels in monitoring heavy metals and environmental stresses: a review. *Malacological Review*, **15**: 1–14.
- Ireland, M.P. and R.J. Wootton, 1977. Distribution of lead, zinc, copper and manganese in the marine gastropods, *Thais lapillus* and *Littorina littoria*, around the coast of Wales. *Environ. Pollut.*, **12**: 27–41.
- Kang, S.G., M.S. Choi, I.S. Oh, D.A. Wright and C.H. Koh, 1999. Assessment of metal pollution in Onsan Bay, Korea using Asian periwinkle *Littorina brevicula* as a biomonitor. *Sci. Tot. Environ.*, **234**: 127–137.
- Lingard, S.M., R. Douglas Evans and B.P. Bourgoin, 1992. Method for the estimation of organic-bound and crystal-bound metal concentrations in bivalve shells. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **48**: 179–184.
- Martin, J.M. and H.L. Windom, 1991. Present and future roles of ocean margins in regulating marine biogeochemical cycles of trace elements. In: Ocean Margin Processes in Global Change, edited by Mantoura, R.F.C., J.-M. Martin and R. Wollast, John Wiley & Sons Ltd, New York, pp. 45–67.
- Nriagu J. O. and J. M. Pacyna, 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, **333**: 134–139.
- Phillips, D.J.H., 1980. Quantitative Aquatic Biological Indicators. App. Sci. Publ. Ltd, London, 488 pp.
- Romeril, M.G., 1971. The uptake and distribution of <sup>65</sup>Zn in oysters. *Mar. Biol.*, **9**: 347–354.
- Rucker, J.B. and J.W. Valentine, 1961. Salinity response of trace element concentration in *Crassostrea virginica*. *Nature*, **190**: 1099–1100.
- Tappin, A.D., G.E. Millward, P.J. Statham, J.D. Burton and A.W. Morris, 1995. Trace metals in the central and southern North Sea. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **41**: 275–323.
- Zhang, J., 1995. Geochemistry of trace metals from Chinese river/estuary systems: an overview. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **41**: 631–658.
- Zhang, J., W.W. Huang, S.M. Liu, L.O. Yu and J.H. Wang, 1992. Transport of particulate heavy metals towards the China Sea: a preliminary study and comparison. *Mar. Chem.*, **40**: 161–178

---

1999년 11월 25일 원고접수

1999년 12월 21일 원고채택

담당편집위원: 한명우