

韓國產 主要貝類에 대한 毒의 分布,
特性 및 除毒에 관한 研究
3. 痲痺性貝類毒의 除毒에 관하여

張東錫 · 申逸湜 · 具孝英 · 吳銀倬 · 卞在亨* · 朴榮浩**
釜山水產大學 微生物學科

Studies on Distribution, Characterization and Detoxification of
Shellfish Toxin in Korea

3. Detoxification of Paralytic Shellfish Poison of Sea Mussel, *Mytilus edulis*

Dong-Suck CHANG, Il-Shik SHIN, Hyo-Young GOO,
Eun-Gyung OH, Jae-Hyeung PYUN,* and Yeung-Ho PARK**
Department of *Microbiology*, National Fisheries University of Pusan
Pusan 608-737, Korea

We have been already reported the distribution of PSP of bivalve mollusca in southern coast of Korea and also analyzed their characteristics. The purpose of this study was to develop detoxification method for PSP infested sea mussel, *Mytilus edulis*, by rearing methods or processing treatments.

There was no significant detoxification effect when the PSP infested sea mussel was reared in a tank with water recirculation system, but the toxicity of sea mussel rapidly decreased during the rearing time in a water flow system with filtered water. The detoxification rate of PSP during the rearing for 5 days in a water flow system tank with 15-17°C of sea water was 94% in case of high toxic sample with more than 2,600µg/100g and about 40% in case of low toxic sample with less than 100µg/100g.

The toxicity of PSP extracted from the sample with 0.1N HCl solution was about 2-5 times higher than that extracted with distilled water.

When sea mussel contained 100-150µg-PSP per 100g of edible meat was boiled for 30 min with tap water, the toxicity was destroyed as the level of PSP undetected by mouse assay. We can suggest that boiling of sea mussel with tap water was one of the most significant detoxification methods, but it was not enough to be safe in case of extremely high intoxicated sea mussel with PSP. For example, the digestive gland of sea mussel contained more than 9593µg/100g was heated in a can with tap water at 116°C for 65 min. the residual PSP was more than 170µg.

* 釜山水產大學 食品營養學科

(Department of Nutrition and Food Science, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea)

** 釜山水產大學 食品工學科

(Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea)

緒 論

痲痺性貝類毒(Paralytic shellfish poison, PSP)에 의한 中毒事件이 태평양과 대서양 연안에서는 오래 전부터 발생하여 많은 희생자를 낸 바 있는데, 美國에서는 1903년 부터 1954년 사이에 캘리포니아주에서만 373명이 中毒되어 30명이 死亡하였으며 日本에서도 1948년 부터 1979년 사이에 93명이 中毒되어 3명이 死亡하였고 近來에도 세계도처에서 PSP에 의한 中毒事件이 발생하고 있다(MacFarren et al., 1960; 野口, 1983).

美國에서는 PSP에 의한 中毒事故를 방지하기 위하여 可食部 100g당 PSP含量이 80 μ g 이상되는 海역을 貝類採取禁止區域으로 정하는 등 24시간 감시 체제를 운영하고 있으며 日本에서도 PSP含量이 可食部 g당 4mouse unit (MU) 이상이면 출하를 규제하고 있다.

특히 日本의 경우 1981년 5월에 Ofunato Bay에서 채취된 가리비(sea scallop, *Patinopecten yessoensis*) 中腸腺의 毒力이 g당 2100~3500MU로 높게 나타나 水産食品衛生上 심각한 문제가 된 바 있다(Maruyama et al., 1983).

그래서 최근 이들 高毒性貝類의 有効利用에 관하여 많은 研究가 진행되어 왔으며 Prakash et al. (1971), 野口 등 (1980 a, b), 淺川 등 (1983, 1986)은 여러가지 調理法 및 加工法에 의한 PSP의 除去에 대하여 보고한 바 있다.

우리나라의 경우 PSP에 의한 中毒事故에 관한 보고(張 등, 1987)는 있으나, PSP含量에 대한 규제치도 없을 뿐 아니라 毒化貝類에 대한 除毒方法에 관한 研究報告는 全無한 실정이다.

따라서 著者들은 우리나라에서의 痲痺性貝類毒의 分布와 特性에 관하여 보고한 바 있으며(張 등, 1988a, 1988b) 本 實驗에서는 毒化된 진주담치(sea mussel, *Mytilus edulis*)를 試料로 하여 水槽에서의 蓄養과 加工方法에 따른 除毒에 관하여 實驗하였다.

材料 및 方法

1. 試料

본 실험에 제공된 試料는 1986년 3월 釜山 감천만에서 人命被害事故를 일으켰던 진주담치와 釜山, 馬山 그리고 忠武에서 채취한 진주담치 중 毒力이 可食部 100g당 80 μ g 이상인 진주담치이었다.

2. 毒素의 抽出 및 毒力測定

毒素의 抽出, 毒力測定과 標準毒素 및 實驗動物은

張 등 (1987)에 준하였다.

3. 蓄養方法에 따른 毒力變化

살아있는 진주담치를 水槽에서 蓄養하면서 蓄養方法에 따른 毒力の 變化를 알아보기 위하여 毒化된 진주담치를 實驗室內의 循環水槽와 釜山水産大學附設 海洋科學研究所에 설치되어 있는 流水水槽에서 각각 蓄養하면서 毒力の 變化를 측정하였다.

循環水槽는 90 (L)×60 (W)×45 (D)cm 크기의 유리 tank 2개를, 하나는 下部에 설치하여 毒化된 패류를 넣어두고 다른 하나는 海水를 反復使用하기 위하여 上部에 설치하였으며 上下部水槽 사이에 길이 105 cm, 폭 41cm의 연결水路를 만들어 그 위에 U. V. light (75W)를 설치하였고, pump를 이용하여 海水를 循環시켰다. 이 때 U. V. light의 殺菌효과를 最大로 하기 위하여 연결水路를 통과하는 海水의 두께는 3.3mm, 연결水路바닥과 U. V. light와의 간격은 4.75cm로 하였다. 그리고 海水의 溫度는 진주담치의 증식에 영향을 미치지 않도록 16 $^{\circ}$ C로 조절하였다.

流水水槽는 新鮮한 海水를 끌어올려 plankton이 混入되지 않도록 pore size 20 μ m의 plankton net로서 여과한 후 毒化貝類가 완전히 잠길 수 있도록 충분한 海水를 계속 공급하였다. 蓄養에 쓰여진 水槽의 크기는 375 (L)×46 (W)×60 (D)cm이었다. 두개의 蓄養水槽에 사용된 海水의 pH는 7.98~8.11이었으며 鹽分濃度는 31.11~33.36%이었으며 流水水槽의 海水溫度는 15.3~17.0 $^{\circ}$ C이었다.

4. 抽出溶媒에 따른 毒力の 差異

PSP 粗毒素를 抽出할 때 A. O. A. C. (Horwitz, 1980) 標準方法에서 사용하는 抽出溶媒인 0.1N HCl溶液과 家庭에서 조리할 때 사용하는 물로서 抽出하였을 때의 毒力の 差異를 비교하기 위하여 0.1N HCl溶液과 蒸溜水로 각각 毒素를 抽出하였다.

5. PSP의 熱安定性

1) 煮熟에 의한 毒力變化

煮熟에 의한 毒力變化試驗은 毒化된 生진주담치에 試料重量 약 2배의 水道水를 넣어 100 $^{\circ}$ C에서 30분간 끓인 후 毒力을 측정하였다.

2) 加壓殺菌에 의한 毒力變化

통조림 제조공중 加壓殺菌에 의한 毒力變化試驗은 毒化된 진주담치의 中腸腺만을 취하여 실험하였다.

釜山 감천만 試料 (I : 95.93 μ g/g)와 忠武試料 (II : 1.75 μ g/g) 각각 57g을 0.1N HCl 溶液으로 pH 2.0과 7.0으로 조절한 증류수 53ml와 각각 섞어 각 3호 B 관 (106.2×74.6mm)에 넣어서 진공도 34cmHg로 밀

봉한 후 116℃에서 65분간 加壓殺菌한 다음 毒力의 變化를 측정하였다.

結果 및 考察

1. 蓄養方法에 따른 毒力變化

毒力이 可食部 100g당 2684 μ g인 진주담치를 循環水槽와 流水水槽에서 30일간 蓄養하면서 毒力의 變化를 측정한 結果는 Fig. 1과 같으며 이 때 循環水槽와 流水水槽의 水溫은 각각 16.0℃, 15.3~17.0℃로 거의 차이가 없었다.

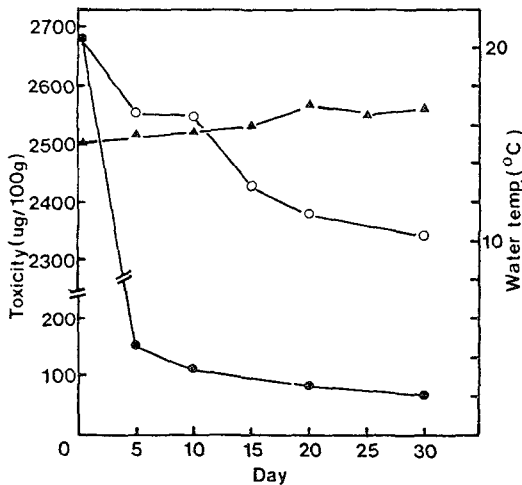


Fig. 1. Detoxification of PSP toxicity of sea mussel in rearing system.

- : Toxicity of sea mussel reared in water recirculation system tank,
- : Toxicity of sea mussel reared in water flow system tank,
- ▲—▲ : Water temperature in water flow system tank.

循環水槽에서 蓄養한 경우는 5일 경과 후 약 5.0%가 減毒되었고 15일째까지도 비슷한 경향이였으며 30일 경과후도 最初毒力의 약 86%가 남아 있었다. 그러나 流水水槽에서 蓄養하였을 때에는 5일만에 약 94%가 減毒되어 初期에 除毒效果가 매우 좋았으며 30일 경과후에는 대부분 減毒되어 毒素殘存量은 3% 미만이었으며, 10일간 蓄養하였을 때 減毒率은 循環水槽에서는 2684 μ g/100g에서 2548 μ g/100g으로 약 5%가 減毒되었는데 비하여 流水水槽에서는 2684 μ g/100g에서 114 μ g/100g으로 약 96%가 減毒되

Table 1. Comparison of decreasing ratio(%) of PSP toxicity of sea mussel by rearing in water flow system

Toxicity level	Rearing period (day)						
	0	5	10	15	20	25	30
High	0	94.2	95.8	—	97.0	—	97.5
	(2684)	(155)	(114)		(82)		(67)
Low	0	35.7	35.7	48.8	56.0	57.7	61.9
	(84)	(54)	(54)	(43)	(37)	(36)	(32)

The numbers in parenthesis indicate the amount of toxin (μ g/100g).

어 流水水槽에서의 蓄養이 循環水槽에서의 蓄養에 비하여 除毒效果가 약 19배나 높았다.

이상의 結果로 볼 때 海水의 細菌數를 약 95% 이상 減少시키는 U. V. light 照射條件(崔, 1986)도 PSP의 毒力減少에는 거의 영향을 미치지 못하였으며, 같은 海水를 反復하여 쓰는 循環式水槽보다 여과된 新鮮한 海水를 계속 공급하는 流水水槽에서의 蓄養이 除毒效果가 훨씬 좋은 것을 알 수 있었다.

이와 같이 除毒效果는 流水水槽에서의 蓄養이 더 좋았기 때문에, 低毒性(84 μ g/100g)의 진주담치를 流水水槽에서 蓄養하면서 5일마다 毒力의 變化를 측정하였으며 高毒性(2684 μ g/100g)의 진주담치와 그 除毒效果를 비교한 結果는 Table 1과 같다.

低毒性의 진주담치의 경우 10일 후에는 약 36%가 減毒되었고 30일 후에도 약 40%가 殘存하고 있어 같은 조건인 경우 高毒性의 진주담치가 低毒性의 진주담치보다 減毒率이 높은 것을 알 수 있었다.

이로써 우리나라처럼 貝類의 PSP 毒化程度가 다른 나라에 비하여 낮은 경우는(張 등, 1988a) 流水水槽에서 10~15일간 蓄養하면 食品衛生上 安全한 水準으로 除毒할 수 있음을 추정할 수 있었다. 그런데 Prakash et al.(1971)은 毒화된 soft-shell clam(*Mya arenaria*)과 sea mussel을 이들 貝類의 증식에 적합한 溫度와 鹽分濃度로 조절한 여과海水를 넣은 水槽에서 蓄養하였을 때에는 毒力의 變化가 없었으나 蓄養溫度를 21℃로 올리고 鹽分濃度を 最適條件보다 낮추거나 높이면 1주일 이내에 50%나 減少하였다고 報告한 바가 있는데 본 실험에서는 水溫과 鹽分濃度에 따른 除毒效果實驗은 실시하지 못하였다. 그리고 Oshima et al.(1982)은 屋外水槽에서 毒화된 진주담치를 蓄養한 結果, 蓄養 5일만에 90% 이상이 減毒되었고, 1개월 후에는 毒素가 檢出되지 않았다고 보고한 바 있는데 본 實驗結果도 이와 유사한

경향을 나타내었으나 그 減毒率은 毒力의 정도에 따라 차이가 많았다.

2. 抽出溶媒에 따른 毒力의 差異

진주담치의 中腸腺에서 粗毒素를 抽出할 때 A. O. A. C. (Horwitz, 1980)의 標準方法에서 사용되는 抽出溶媒인 0.1N HCl溶液과 증류수를 사용하여 粗毒素를 추출하였을 때 그 毒力의 差異를 조사한 結果는 Table 2와 같다.

0.1N HCl 溶液으로 추출하였을 때 毒力이 中腸腺 100g당 9593 μ g인 試料 I의 경우, 증류수로 추출하였을 때는 毒力이 1920 μ g으로 약 1/5로 감소하였으며 試料 II, III의 경우도 각각 1/4, 1/2로 감소하여 毒力이 強할수록 抽出溶媒에 따른 毒力의 차이가 크게 나타났다. 즉 본 실험에 제공된 진주담치에서는, PSP는 증류수로 抽出할 때 보다 鹽酸酸性溶液으로 抽出하였을 때가 그 毒力이 2~5배가 強하게 나타남을 알 수 있었다.

Hall and Reichardt (1984)에 의하면 PSP에는 低毒性成分인 sulfamate toxin과 高毒性成分인 carbamate toxin이 있으며 加水分解에 의하여 sulfamate toxin이 carbamate toxin으로 변환하고 鹽酸酸性溶液(0.1 N HCl)로 추출하여 100 $^{\circ}$ C에서 加熱함으로써 완전히 加水分解되어 毒力도 最高値를 나타낸다고 報告하였다. 이로 미루어 보아 증류수로 추출하였을 때와 0.1N HCl로 추출하였을 때 毒力이 차이가 나는 것은 본 實驗에 사용된 試料에 PSP에 低毒性成分이 存在하고 있었다는 것을 意味한다.

한편 현재의 PSP 檢査方法은 生物試驗을 채택하고 있기 때문에 實驗動物간의 生理的인 차이도 많아 PSP의 精確한 定量을 위하여서는 生物試驗이 아닌 새로운 定量方法이 개발되어야 할 것이다.

3. PSP의 熱安全性

1) 煮熟에 의한 毒力變化

毒力이 可食部 100g당 각각 95, 134, 150 μ g인 진주담치에 試料重量 2배의 水道水를 첨가하여 100 $^{\circ}$ C에서 30분 加熱하였을 때 毒力의 高低에 관계없이 세 試料 모두 動物實驗에서 毒性이 검출되지 않았다 (Table 3).

Prakash et al.은 毒力이 可食部 100g당 4230 μ g인 貝殼을 제거한 soft-shell clam을 試料重量과 같은 양의 물을 넣어 100 $^{\circ}$ C에서 30분 가열하였을 때 803 μ g의 毒力이 잔존하여 약 80%가 감소하였다고 報告하였으며, 野口 등 (1980)은 毒力이 中腸腺 g당 102MU인 scallop을 中心溫度가 70 $^{\circ}$ C에 달할 때까지 煮熟하였을 때 33MU의 毒力이 殘存하여 약 70%가

Table 2. Comparison of PSP toxicity by the extraction method between 0.1N HCl solution and distilled water

Sample number	Toxicity of digestive gland (μ g/100g)		a/b
	0.1N HCl	Distilled water	
I *	9593	1920	5.0
II	175	44	4.0
III	80	36	2.2

a : PSP toxicity extracted with 0.1N HCl solution

b : PSP toxicity extracted with distilled water

* The wild sea mussel collected at Gamchön Bay in April 8, 1986 which caused PSP accident.

Table 3. Residual PSP toxicity of shell stock sea mussel after boiling at 100 $^{\circ}$ C for 30 min. in tap water

Sample number	Toxicity (μ g/100g)	
	Raw sample	After boiling
IV	95	N. D.
V	134	N. D.
VI	150	N. D.

N. D. : Not detected with mouse assay.

Table 4. Residual PSP toxicity of digestive gland of sea mussel by canning (116 $^{\circ}$ C, 65min.)

Sample number	Toxicity (μ g/100g)		
	Before canning	Canned with pH 2.0 distilled water	Canned with pH 7.0 distilled water
I *	9593	187	171
II	175	N. D.	N. D.

* The wild sea mussel collected at Gamchön in April, 1986 which caused PSP accident

N. D. : Not detected with mouse assay.

감소하였다고 報告하여 본 실험의 結果와는 다소 차이가 있는데, 그 이유는 試料의 最初毒力의 차이 때문인 것으로 짐작된다.

2) 加壓殺菌에 의한 毒力變化

毒力이 100g당 각각 9593 μ g, 175 μ g 인 진주담치의 中腸腺을 0.1N HCl 溶液으로 pH 2.0과 pH 7.0으로 조절된 증류수와 각각 혼합하여 밀봉한 후 貝類용 조림 殺菌條件인 116 $^{\circ}$ C에서 65분간 加壓殺菌하여 毒力의 變化를 측정한 結果는 Table 4와 같다.

釜山 감천만에서 채취한 自然産 진주담치의 경우 (試料 I), pH 2.0 증류수와 혼합하여 殺菌하였을

때와 pH 7.0 증류수와 혼합하여 殺菌하였을 때 pH 에 따른 毒力減少率의 차이는 거의 없었으며 殘存 毒力이 100g당 각각 187 μ g, 171 μ g 으로 殺菌前 毒力의 약 98%가 減少된 것으로 나타났다. 그리고 毒力이 可食部 100g당 175 μ g인 試料 II에서는 殺菌後 動物實驗 結果 毒力이 검출되지 않았다.

野口 등 (1980a)은 日本의 통조림 조제과정 중 1차 加熱 및 2차 加熱과정에서도 毒力이 減少하지만 殺菌工程에서 毒力이 가장 많이 減少한다고 보고한 바 있는데 본 실험의 결과도 이와 一致하는 경향을 나타내었다.

한편, 清水 (1980)는 PSP가 酸性條件 (pH 3.0부근) 下에서는 安定하지만 中性부근에서 加熱하면 Gonyautoxin群 등의 C-11 위치의 hydroxysulfate가 쉽게 分解되어 不安定하여진다고 報告한 바 있으며, 淺川 등 (1986)은 PSP가 pH 6.0의 微酸性域 부터 pH 7.0의 中性域에서 不安定하며, 통조림加工이나 煮熟의 경우 pH와 加熱의 相乘效果에 의하여 효과적으로 滅毒된다고 報告한 바 있다.

이상의 결과로 볼 때 본 실험에 있어서 煮熟후 毒性이 검출되지 않은 것은 煮熟에 사용된 水道水의 pH가 7.5 부근의 中性域이었기 때문에 加熱과 相乘效果를 나타내어 毒力이 減少한 것으로 생각되며 煮熟보다 加熱溫度가 높은 加壓殺菌의 경우 試料 I의 毒力이 171 μ g/100g이나 殘存한 이유는 最初毒力이 他試料에 비하여 월등히 높았기 때문으로 짐작된다.

要 約

痲痺性貝類毒으로 毒화된 진주담치를 試料로 하여 蓄養 또는 加工方法에 따른 除毒實驗을 한 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 毒화된 진주담치를 循環水槽에서 蓄養하였을 때는 有意할 만한 除毒效果는 나타나지 않았으나 流水水槽에서 蓄養한 경우는 5일만에 約 94%가 감소하였다.

2. PSP를 0.1N HCl 溶液으로 抽出하였을 때가 증류수로 抽出하였을 때 보다 그 毒性이 약 2~5배 높았다.

3. PSP가 100~150 μ g/100g 정도로 毒화된 진주담치를 水道水에서 30분간 煮熟하였을 때 그 毒性은 動物實驗結果 검출되지 않았다.

4. PSP가 175 μ g/100g of digestive gland인 진주담치를 116 $^{\circ}$ C에서 65분간 加壓殺菌하였을 때는 動物實驗結果 毒性이 검출되지 않았으나 毒素含量이 9593 μ g/100g of digestive gland인 高毒力의 진주담

치는 같은 條件에서 加壓殺菌하여도 171 μ g의 毒力이 殘存하였다.

謝 辭

本 研究는 1985年度 前半期 韓國科學財團 IBRD 借款研究費 支援資金에 의하여 이루어졌음을 밝히며 아울러 感謝를 드립니다.

文 獻

- Hall, S. and P. B. Reichardt. 1984. Cryptic paralytic shellfish poison. American Chemical Society Symposium Series 262. "Seafood Toxins", pp. 113~123.
- Horwitz, W. 1980. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. A. O. A. C. Washington, D. C., 13th ed., 298~299.
- Maruyama, J., T. Noguchi, Y. Onoue, Y. Ueda, K. Hashimoto and S. Kamimura. 1983. Anatomical distribution and profiles of the toxins in highly PSP-infested scallops from Ofunato Bay during 1980~1981. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. (2), 233~235.
- McFarren, E. F., M. R. Schafer, J. E. Campbell, K. H. Lewis, E. T. Jensen and E. J. Schantz. 1960. Public health significance of paralytic shellfish poison. Advances in Food Research 10, Academic Press. 135~179.
- Oshima, Y., T. Yasumoto, M. Kodama, T. Ogata, Y. Fukuyo and F. Matsuura. 1982. Features of paralytic shellfish poison occurring in Tohoku district. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 48 (4), 525~530.
- Prakash, A., J. C. Medcof and A. D. Tennant. 1971. Paralytic shellfish poisoning in eastern Canada. Fisheries Research Board of Canada. 177, 1~87.
- 張東錫·申逸湜·卞在亨·朴榮浩. 1987. 진주담치의 痲痺性毒에 관한 研究 (1986年 釜山 감천만 中毒事故를 中心으로). 韓水誌 20 (4), 293~299.
- 張東錫·申逸湜·趙鶴來·金知會·卞在亨·朴榮浩. 1988a. 韓國産主要貝類에 대한 毒의 分布, 特性 및 除毒에 관한 研究 1. 痲痺性貝類毒의 分布에 관하여. 韓水誌 21 (2), 113~126.
- 張東錫·申逸湜·趙鶴來·朴美連·卞在亨·朴榮浩. 1988b. 韓國産主要貝類에 관한 毒의 分布, 特性 및 除毒에 관한 研究 2. 痲痺性貝類毒의

- 分離, 精製 및 特性에 관하여. 韓水誌 21(3), 161~168.
- 崔承泰. 1986. 紫外線을 이용한 生鮮膾의 衛生對策 樹立에 관한 研究. 釜山水産大學. 碩士學位論文. pp. 1~42.
- 淺川學・飯田優・大石圭一. 1986. 麻ひ性貝毒成分の 加壓加熱處理による組成變化について. ~毒化 ホタテガイの缶詰加工に關聯して~. 北大水産 彙報 37(3), 252~256.
- 橋本周久・野口王雄. 1982. 海の植物連鎖に おける 麻ひ性貝毒. 月刊海洋科學 14(1), 46~52.
- 野口王雄. 1983. 麻痺性貝毒. 衛生科學 29, 10~15.
- 野口王雄・上田要一・尾上義夫・河野迪子・小山絹 江・橋本周久・妹尾芳郎・三島進. 1980a. PSP により毒化したホタテガイの缶詰製造中 における 毒性値の 變化. 日水誌 46(10), 1273~1277.
- 野口王雄・上田要一・尾上義夫・河野迪子・小山絹 江・橋本周久・竹内俊郎・三島進. 1980b. PSP により著しく毒化しに ホタテガイ の缶詰製 造 および 貯藏中 における 毒性値の 變化. 日水誌 46(11), 1339~1344.
-
- 1988년 10월 7일 접수
1988년 10월 27일 수리