

# 진주담치의 痲痺性毒에 관한 研究

—1986年 釜山 감천만 中毒事故를 중심으로—

張東錫·申逸湜·卞在亨\*·朴榮浩\*\*

釜山水産大學 微生物學科, \*釜山水産大學 食品營養學科, \*\*釜山水産大學 食品工學科  
(1987년 6월 8일 수리)

## A Study on Paralytic Shellfish Poison of Sea Mussel, *Mytilus edulis*

—Food Poisoning Accident in Gamchun Bay, Pusan, Korea, 1986—

Dong-Suck CHANG, Il-Shik SHIN, Jae-Hyeung PYEUN\*, and Yeung-Ho PARK\*\*

Department of Microbiology, \*Department of Food and Nutrition,

\*\*Department of Food Science and Technology,

National Fisheries University of Pusan, Nam-gu, Pusan, 608 Korea

(Received June 8, 1987)

At various times and places all over the world men have become ill and some have died after eating shellfish that were intoxicated with paralytic shellfish poison(PSP) caused by *Protogonyaulax* spp. In late March, 1986, two persons were dead by ingesting wild sea mussels, *Mytilus edulis*, grown at bottom of an anchored waste ship to be dismantled at Gamchun Bay, Pusan, Korea.

The samples were collected from the bottom of the ship during April 1~April 8 of the year to find the cause of the food poisoning accident. The toxicity was estimated by bioassay with ICR male mouse, while the toxins were extracted and characterized. The toxins were extracted with acidified 80% ethanol. The extract was defatted three times with dichloromethane, treated with activated charcoal, and then purified by chromatography on Bio-Gel P-2 and Bio-Rex 70.

The toxic fractions obtained were analysed by cellulose acetate membrane electrophoresis, thin layer chromatography and high performance liquid chromatography. The range and the average of PSP-toxicity of the samples were 132~295 MU/g, 203 MU/g respectively. The amount of PSP was 26.4~58.9 μg/g of whole meat in range and 40.6 μg/g in average. The toxicity of the digestive gland of the samples was 9 times higher than that of edible meat (except digestive gland) as 439~979 MU/g, and it was about 70% in total toxin.

The compositional analytical results of the paralytic shellfish toxin, Gonyautoxin 1~4 were the major part of the PSP and Saxitoxin and neosaxitoxin were detected as the minor component. It was concluded that the food poisoning accident was caused not by Saxitoxins but by Gonyautoxins.

### 緒 論

貝類毒은 美國과 캐나다의 太平洋과 大西洋 沿岸에서 오래 전부터 發生하여 많은 희생자를 낸 바 있는데 美國의 경우 1903년부터 1954年 사이에 캘리포니아주에서만 貝類毒에 373名이 中毒되어 30名이나 死亡하였으며(McFarren *et al.*, 1960), 貝類毒에 의

한 中毒事件은 近來에도 世界到處에서 發生하고 있다. 이 毒에 中毒되었을 때에는 痲痺症勢를 일으키므로 痲痺性貝類毒(Paralytic Shellfish Poison, 이하 PSP)이라 하였으며, 또 毒의 本體인 Saxitoxin을 2枚貝인 Alaska butter clam, *Saxidomus giganteus*의 水管部로부터 分離하고 毒의 原因 plankton으로서 *Protogonyaulax catenella*를 同定했다.

貝類毒은 *Clostridium botulinum* 毒素의 毒力에는 미치지 못하나 低分子毒中에서는 복어毒에 필적하는 強한 毒인데 靑酸나트리움의 約 1,000배에 相當하는 強力한 毒素이다(野口 등; 1984).

美國에서는 痲痺性 貝類毒에 의한 中毒事故를 防止하기 위하여 地域別, 時期別로 貝類毒을 檢査하여 毒의 含量이 80  $\mu\text{g}/100\text{g}$  以上되는 海域은 貝類採取 禁止區域으로 하여 24時間 監視體制를 運營하고 있으며, 이웃 日本에서도 每年 毒化된 貝類에 의하여 痲痺性 貝類毒事故가 자주 일어나고 있어 1978年 以後부터는 生産地에서 定期的으로 貝類의 毒性檢査를 實施하여 4.0 Mouse Unit/g of meat 以上이던 貝類의 出荷를 規制하고 있다. 이 毒은 渦鞭毛藻인 *Proto-gonyaulax* spp., *Pyrodrinium* sp. 등에 依해서 만들어진다(Maruyama and Noguch; 1983).

Plankton feeder 인 2枚貝는 먹이 연쇄에 依해 毒化되는데 毒化된 貝類를 어느 量以上 섭취하면 中毒을 일으킨다. 그리고 큰가리비, 홍합류, 굴 등이 毒化되기 쉽고 毒素은 2枚貝의 中腸線에 주로 蓄積되며(Schuett and Rapopors; 1962) 이들은 PSP에 依해 별다른 害가 없으나 高等動物일수록 민감해진다. 美國, 캐나다, 日本 등에서는 PSP에 관한 研究가 많이 行해져 왔으나(Medcof et al.; 1947, Schantz et al.; 1958, Buckley et al.; 1978, Shimizu et al.; 1978, Ikawa et al.; 1982, Nishio et al.; 1982, Onoue et al.; 1981, Onoue et al.; 1983) 우리나라에서는 이 分野의 研究가 全無하였다.

우리나라에서는 貝類의 生産量은 增加하고 있으며 國內消費는 勿論 輸出水産物로서 重要한 位置를 占하고 있어 貝類毒에 관한 研究가 切實한 課題이다.

實際로 1986年 3月 釜山地域에서 진주담치를 먹고 수 명이 死亡한 事故가 일어났다. 本 研究에서는 우리나라 主要貝類의 毒에 대한 試驗의 일환으로 우선 事故原因이 된 진주담치를 試料로 하여 貝類毒을 調査한 結果를 報告하는 바이다.

## 材料 및 方法

### 1. 試料

本 實驗에 使用한 진주담치는 1986年 3月 釜山 감천만 廢船解體場에서 作業人夫들이 먹고 中毒事故가 發生한 바 있는 自然産 진주담치이다. 船舶解體를 위하여 정박되어 있는 廢船底에 부착되어 있었던 것인데 試料는 1986年 4月 1일부터 8日사이에 4차례에 걸쳐 採取되었다(Fig.1 참조).

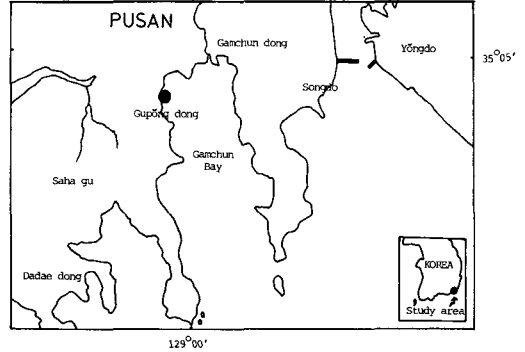


Fig.1. Location of sampling station.

### 2. 標準毒性 및 實驗動物

標準貝類毒은 日本 東京大學 水産化學研究室에서 분양받은 Gonyautoxins(GTXs), Saxitoxin(STX)과 neoSaxitoxin(neoSTX)을 使用하였으며 實驗動物은 體重 18~20 g 되는 ICR 계 mouse 수컷을 使用하였다.

### 3. 毒素의 抽出 및 毒力檢査

毒素의 抽出 및 mouse assay 를 통한 毒力檢査는 日本食品衛生協會의 食品衛生檢査指針 II(1978) 및 American Public Health Association의 권장방법인 Bioassay for shellfish toxin(1970)에 준하였다.

### 4. 毒素의 精製

毒素의 分離精製方法은 Noguchi et al.(1981)의 方法에 따랐는데 먼저 毒性이 強한 貝類를 擇하여 毒이 濃縮되어 있는 中腸線部位를 取하여 pH 2.0으로 調整된 80% ethanol을 3倍量 加하여 均質化한 後 遠心分離해서 上澄液을 取해 진공농축기에서 ethanol을 除去한 後  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 를 써서 脂肪分을 除去한다. 다시 活性炭處理, Bio-gel P-2 column, Bio-Rex 70 column에서 分획하여 精製한다. 실험과정은 Fig.2와 같다.

### 5. 電氣泳動(Electrophoresis)

電氣泳動은 5×18 cm cellulose acetate strips(Che-motron, Italy)를 使用하여 pH8.7, 0.08 M Tris-HCl buffer를 썼으며 0.8 mA/cm로 30分 實施하여 冷風으로 乾燥시킨 後 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 분무시킨 다음 110°C에서 5分間 加熱하고 365 nm의 U.V. light下에서 觀察하여 毒의 組成을 確認하였다.

진주담치의 瘧痺性毒에 관한 研究

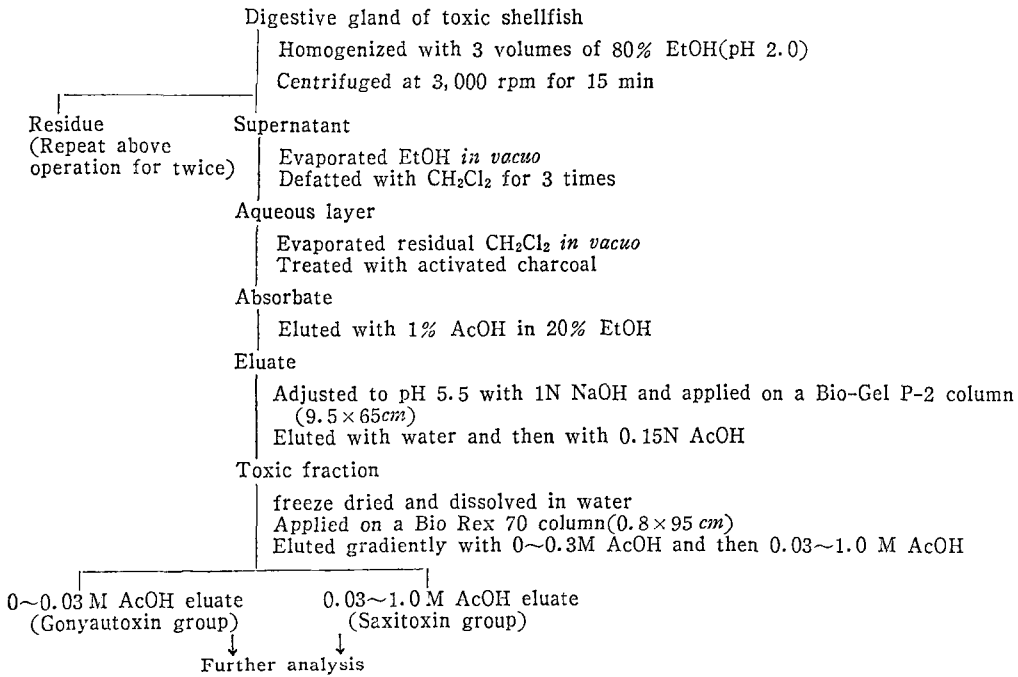


Fig. 2. Purification procedure for the paralytic shellfish toxin.

6. Thin Layer Chromatography

TLC 分析은 10×10 cm whatman LPH-K plate 를 썼으며 전개용매는 pyridine-ethylacetate-acetic acid-water(15:5:3:4)를 使用하였다. 이때 TLC plate 는 使用前에 110°C 에서 30分 乾燥시킨 뒤 試料을 전개시키고 冷風으로 乾燥하여 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 분무한 後 U.V. light 下에서 觀察하였다. 이때 electrophoresis 한 때와 같이 Gonyautoxin 1~4, Saxitoxin, neoSaxitoxin 標準品을 對比 觀察하였다.

7. High Performance Liquid Chromatography(HPLC)

瘧痺性 貝類毒의 HPLC 分析은 Hitachi HPLC 638 -50에 650-10 M fluorescence spectrophotometer 를 연결하여 使用하였다. 1% methanol-0.05 M potassium phosphate(pH 7.0)에 2 mM heptane-sulfonic acid 를 buffer 용액으로 쓰고 反應液은 0.05 M periodic acid 와 2 N KOH-2.5 M ammonium formate-formamide(1:4:5)를 使用하여 分析條件은 尾上 등 (1983) 및 Noguchi *et al.*(1986)에 따랐다.

結果 및 考察

1. 진주담치의 瘧性

1986年 3月 人命被害事故까지 만 康船底에 付着되어 있던 진주담치에 대한 實驗結果는 Table 1과 같다. 事故發生 며칠 뒤에 1주일에 걸쳐 四回 測定한 結果 事故를 일으킨 진주담치에 含有되어 있는 瘧痺性貝類毒은 2,640~5,890 μg/100 g 이었으며 平均 4,056 μg/100 g 으로 美國의 規制值 80 μg/100 g 에 比하면 約 50倍나 높은 毒을 含有하고 있었다. 그리고 이를 mouse unit(20 g 의 mouse가 15分만에 죽는 毒性을 1 mouse unit 라 함, 이하 MU)로 計算하면 132

Table 1. Toxicity of the edible part of sea mussel, *Mytilus edulis*

Date of collection	Sample number	Toxicity	
		μg of PSP/100 g	MU/g
Apr. 1. 1986	A	5890	295
Apr. 3. 1986	B	4980	249
Apr. 7. 1986	C	2720	136
Apr. 8. 1986	D	2640	132
Average		4056	203

~295 MU/g 였으며 平均 203 MU/g 으로 日本의 PSP 規制値 4 MU/g 의 50배에 相當하는 높은 毒이었다. 우리나라에서 많이 生産하고 있는 養殖진주담치에서는 찾아 볼 수 없는 높은 毒性이었으며 우리나라 南海岸産 養殖 진주담치의 境遇와 比較할 때 特異적으로 강한 毒性을 나타내고 있었다. McFarren *et al.* (1960)에 의하면 動物別로 Lethal Dose 50%를 比較한 결과 비둘기의 경우 500 MU/kg, 개의 경우 1,000 MU/kg, 원숭이의 경우는 2,000~4,000 MU/kg 이라고 報告한 바 있는데 사람의 境遇도 이와 비슷하다고 推定할 때 감전만에서와 같이 강한 毒을 가진 진주담치는 몇 개만 먹으면 死亡할 수 있음을 쉽게 推定할 수 있었다. 日本의 경우도 이와 같이 강한 毒이 종종 檢出되고 있다(成田 등; 1982, 成田; 1985).

## 2. 部位別 毒性

毒化된 진주담치의 毒性을 中腸線과 中腸線을 除外한 他部位와 나누어 毒性을 나타낸 결과는 Table 2와 같다. 肉의 境遇 그 毒性은 47.6~113.7 MU/g 의 範圍였으며 平均 78.8 MU/g 이고 全體 毒性의 約 30%를 차지하였다. 實驗에 提供된 진주담치의 크기는 個體重量이 平均 20.3 g 이었으며 貝殼을 除外한 內容量은 個體當 平均 8.5 g 이었는데 四回 採取試料 中 毒性이 낮은 境遇도 진주담치 1個當 1122 MU 나 되며 中腸線을 除外한 肉단의 境遇에도 9個를 먹으면 致死量에 이를 程度로 毒性이 強하였다. 中腸線部位의 毒性은 439~979 MU/g 로 肉質部에 比하여 約 9배에 達하였으며 全體 毒性의 約 70%가 中腸線에 包含되어 있었다. 毒性이나 中腸線部位에 蓄積率은 Kawabata *et al.* (1962)의 研究結果와 비슷하였다.

그런데 中腸線部位에 舍여되어 있는 毒性이 全體 毒中에서 차지하는 比率은 같은 種類의 貝類라도 採取時期에 따라 다르며 高毒性일수록 中腸線部位의 毒이 차지하는 比率이 높았다(Ueda *et al.*; 1982, 野

口 등; 1984). 日本의 境遇 野口 등(1984)의 研究에 依하면 毒化된 가리비의 中腸線部位의 毒性이 10,000 MU/g 이상 될 때 더러 있어서 痲痺性貝類毒의 研究은 매우 活潑히 進行되고 있다. 우리나라의 境遇도 近來 赤潮의 發生도 더욱 빈번해지고 있어 地域別, 時期別, 貝類種類別 毒性의 測定이 始急한 問題라고 思料된다.

## 3. 毒의 分離 및 組成測定

毒의 分離精製는 Fig. 2에서와 같이 Bio-Rex 70 column(0.8×95 cm)에 minimicropump (Kyowa Seimitsu Co. LTD. Japan. KHU 52 II)를 연결시켜 1 ml/min 의 流速으로 분획하였는데 0~0.03 M acetic acid 로 분획한 것은 Saxitoxin 群으로 나누어 진다, 各 fraction 別로 毒性을 測定하여 有毒部分을 다시 모아 眞空凍結乾燥시켜 electrophoresis, TLC, HPLC 로 分析한 結果는 Fig. 3, 4, 5와 같다.

電氣泳動 結果에서는 Fig. 3에서와 같이 Gonyautoxin 群의 migration distance 는 GTX<sub>4,1,3,2</sub>의 順이었고 STX<sub>5</sub> 보다 移動거리가 짧았다. 그리고 U.V. light 下에서 GTX<sub>4,1</sub> 은 黃綠色을 띄고 GTX<sub>3,2</sub>는 靑色螢光을 나타내었다. 그리고 STX 는 GTX<sub>3,2</sub>와 비슷한 靑色螢光을 내면서 鮮明하게 나타났다. 中毒事故 原因 진주담치에서는 GTX<sub>1,2,3,4</sub> 는 뚜렷하게 나타났으나 neoSTX, STX 는 極히 微量만이 나타났다. 이로서 釜山 감전만 廢船解體場에서 일어난 中毒事故는 Saxitoxin 이 아닌 Gonyautoxin 에 의한 것임을 알 수 있었다. Ueda *et al.* (1982)는 日本 Iwata Prefecture, Ofunato bay 産 가리비를 대상으로 1976년부터 1979년사이 毒化된 가리비의 毒組成을 試驗한 結果 GTX<sub>1,2,3,4</sub> 가 84~96%나 차지한 반면 STX 群은 2~7%였다는 報告와 Nagashima *et al.* (1984)이 中毒사고를 일으킨 貝類에서 GTX<sub>1,4</sub> 가 主成分이고 STX 群은 微量이라는 報告와 一致하는 듯

Table 2. Anatomical distribution of crude PSP in intoxicated sea mussel

Date of collection	Total toxicity (MU/g)	Meat				Digestive		
		% in weight	Toxicity		% in weight	Toxicity		
			MU/g	% in total		MU/g	% in total	
Apr. 1. 1986	294.7	79.1	113.7	30.53	20.9	979.6	69.47	
Apr. 3. 1986	248.9	78.7	104.5	33.04	21.3	782.3	66.96	
Apr. 7. 1986	135.9	79.0	47.6	27.65	21.0	468.2	72.35	
Apr. 8. 1986	132.1	78.8	49.4	29.42	21.2	439.6	70.58	
Average	202.9	78.9	78.8	30.16	21.1	667.4	69.84	

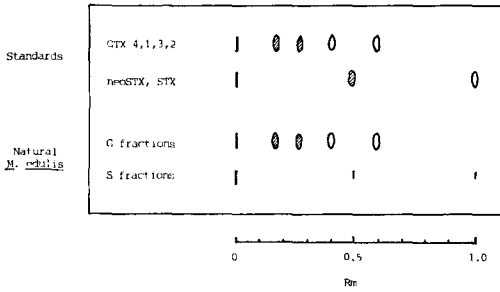


Fig. 3. Electrophoresis of *M. edulis* toxin fractions along with authentic toxins. Electrophoresis was performed on  $5 \times 18$  cm cellulose acetate strips in 0.08 M Tris-HCl buffer (pH8.7) at 0.8 mA/cm width for 30 min.

●: Greenish yellow fluorescence  
 ○: Blue fluorescence  
 G fractions: eluted in Bio-Rex 70 as GTXs.  
 S fractions: eluted in Bio-Rex 70 as STXs.

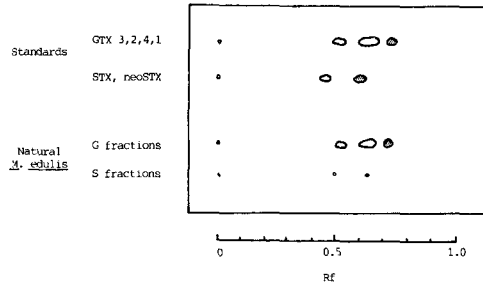


Fig. 4. Thin-Layer Chromatography of *M. edulis* toxin.

TLC was performed on silica gel LHP-K plates(Whatman) using a solvent system of pyridine-ethylacetate-acetic acid-water(15:5:3:4). Symbols are same in Fig. 3.

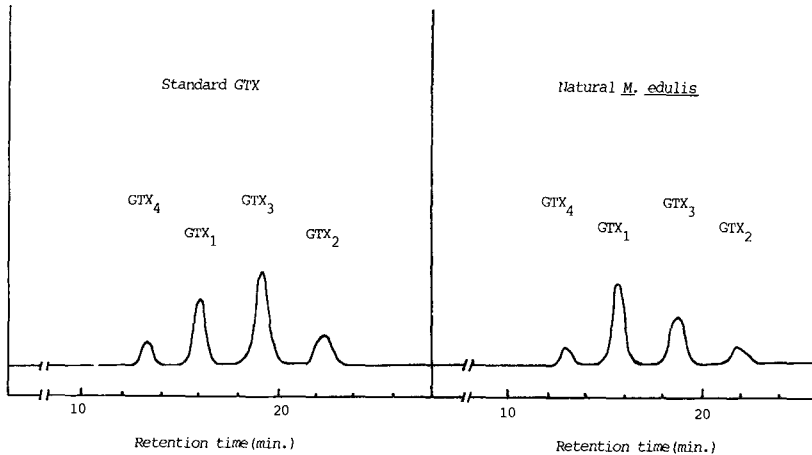


Fig. 5. High Performance Liquid Chromatography of natural *M. edulis* toxin(GTXs fraction).

하였다. TLC 분석결과 GTX<sub>3</sub> 과 GTX<sub>1</sub> 의 Rf 値는 各 各 0.52, 0.72였으나 GTX<sub>2</sub> 과 GTX<sub>4</sub> 의 Rf 値는 0.64 부근이었는데 分離가 正確하지 않았다. TLC 분석結果에서도 STX 와 neoSTX 는 흔적만이 볼 수 있어서 原因毒은 GTX 群임이 確認되었다. HPLC 분석結果도 GTX<sub>1-4</sub> 까지 잘 나타났으며 retention time 은 GTX<sub>4,1,3,2</sub> 의 順으로 짧았다. 그런데 貝類毒을 抽出할 때 pH3.0 부근으로 鹽酸性으로 하면 蒸溜水로 抽出할 때보다 4~8倍로 毒性이 높게 나타나는데 이는 Protogonyautoxin(PX)이라 부르는 低毒性成分이 高毒性成分으로 바뀌기 때문이다. 本 研究에 提供된 試料에 대하여는 低毒性成分이 있는지는 分析하지 않았다. 小澤(1985)에 依하면 比毒性 30~40 MU/g

인 PX<sub>1</sub> 은 酸分解에 依하여 比毒性 5000 MU/g 인 GTX<sub>1</sub> 으로 變換하고 PX<sub>2</sub> 는 GTX<sub>3</sub> 으로 바뀌는 것으로 알려져있는데 우리나라産 貝類에 대해서도 이 分野의 研究가 要望된다. 以上の 結果로 本試驗에 提供된 毒化貝類毒은 주로 Gonyautoxin<sub>1-4</sub> 임을 알 수 있었다.

### 要 約

우리나라産 主要 貝類에 대한 毒의 分布特性 등에 대한 研究의 一環으로 우선 1986年 3月 釜山市 沙下 區 구명동 地先에 所在하는 모회사(廢船을 解體하여 古鐵로 活用)의 作業人夫들이 먹고 食中毒 事故를

일으킨 原因食品인 진주담치를 試料로 하여 biassay 를 통한 痲痺性 貝類毒의 毒性을 調査하고 毒素을 分離하여 electrophoresis, TLC, HPLC 로 分析한 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 食中毒事故의 原因이 된 진주담치의 痲痺性 貝類毒 含量은 132~295 MU/g, 또는 26.4~58.9 μg/g 였다.

2. 毒화된 진주담치의 中腸線部位에는 毒性이 439~979 MU/g 나 되어 肉質部位의 約 9배에 達하였으며 全體 毒性의 70% 程度가 中腸線部位에 蓄積되어 있었다.

3. 痲痺性 貝類毒을 分離하여 電氣泳動, TLC, HPLC 로 分析한 結果 主成分은 Gonyautoxin<sub>1-4</sub> 였으며, Saxitoxin 群은 아주 微量檢出되었다.

以上の 結果로서 本 痲痺性 貝類毒에 의한 食中毒事故의 原因物質은 Saxitoxin 이 아니고 Gonyautoxin 임을 알 수 있었다.

## 謝 意

本 研究의 一部는 1986年度 文敎部 學術研究助成費에 依하여 이루어졌음을 밝히며, 아울러 毒素標準品提供 및 機器分析에 協助해 준 日本 東京大學 橋本 展久教授에게 感謝드리는 바이다.

## 文 獻

APHA. 1970. Bioassay for paralytic shellfish poison. Recommended procedures for the examination of sea water and shellfish. 4th ed. 57—66. American Public Health Association Inc.

Buckley, L.T., M. Ikawa and J.J. Sasner Jr. 1976. Isolation of *Gonyaulax tamarensis* toxins from soft shall clam (*Mya arenaria*) and a thin layer chromatographic fluorometric method for their detection. *J. Agr. Food Chem.* 26(4), 878—881.

Ikawa, M., K. Wegener, T.L. Foxall, J.J. Sasner Jr., T. Noguchi and K. Hashimoto. 1982. Use of strong cation exchange resin column for the study of paralytic shellfish poison. *J. Agr. Chem.* 30(3), 526—528.

Kawabata, T., T. Yoshida and Y. Kubota. 1962. A note on the shellfish poisoning occurred in Ofunato Bay city. *Bull. Jap. Soc. Sci.*

*Fish.* 28(3), 344—351.

小決千重子. 1985. 最近の痲痺性貝毒研究. 東海區水産試験所業績 c-240, 29—36.

Maruyama J., T. Noguchi, Y. Onoue, Y. Ueda, K. Hashimoto. 1983. Anatomical distribution and profiles of the toxins in highly PSP-infested scallops from Ofunato Bay during 1980—1981. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 49(2), 233—236.

McFarren, E.F., M.L. Scharfer, 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, p.135—179. Academic Press.

Medcof, J.C., A.H. Leim, A.B. Needler, A.W. H. Needler, H.J. Gibbaed and J. Naubert. 1947. Paralytic shellfish poisoning on the Canadian Atlantic coast. *Bull. Fish. Res. Bd. Can.* 75, 1—32.

Nagashima, Y., T. Noguchi, J. Maruyama, S. Kamimura and K. Hashimoto. 1984. Occurrence of paralytic shellfish poisons in an Ascidian, *Holocynthia rozei*. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 50(2), 331—334.

Narita, H., T. Noguchi, S. Iwane and K. Hida. 1982. On the toxicity of marine shellfish in the adjacent waters of Shimizu port. *Bull. Shizuoka Prefectural Institute of Public Health and Enviromental Science* No.25, 147—141.

成田弘子. 1985. 貝毒について. *モダンメディア* 31(7), 305—319.

日本食品衛生協會. 1978. 痲痺性貝毒. 食品衛生検査指針 II. p.240—244.

Noguchi, T., Y. Ueda, K. Hashimoto and H. Seto. 1981. Isolation and characterization of Gonyautoxin-1 from the toxic digestive gland of scallop, *Patinopecten yessoensis*. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 47(9), 1227—1231.

野口玉雄·丸山純一·稿本周久. 1984a. 痲痺性貝毒. *月刊海洋科學.* 16(10), 589—593.

野口玉雄·長山裕二·丸山純一·上村後一·稿本周久. 1984. 痲痺性貝毒によって著しく毒したホクラガイにおける貝柱の毒性. *日本誌* 50(3), 517—520.

- Noguchi, T., O. Arakawa, K. Daigo and K. Hashimoto. 1986. Local differences in toxin composition of a Xanthid crab, *Atergatis floridus*, inhabiting Ishigaki island, Okinawa. *Toxicon*. 24(7), 705—711.
- Nishio, S., T. Noguchi, Y. Onoue, J. Maruyama, K. Hashimoto and H. Seto. 1982. Isolation and properties of Gonyautoxin-5, an extremely low-toxic component of paralytic shellfish poison. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 48 (7), 959—965.
- 尾上義夫・野口玉雄・長島裕二・稿本周久・加納碩雄・伊藤三男・塚田勝男. 1983. Determination of Tetrodotoxin and Paralytic Shellfish Poisons by HPLC with a Fluorometric Detection Using *o*-Phthaldehyde. *The Hitachi Scientific Instrument News*. 26(2), 10—13.
- Onoue, Y., T. Noguchi, J. Maruyama, Y. Ueda, K. Hashimoto and T. Ikeda. 1981. Comparison of PSP compositions between toxic oysters and *Protogonyaulax catanella* from Scanzaki Bay, Yamaguchi Prefecture. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 47(10), 1347—1350.
- Onoue, Y., T. Noguchi, Y. Nagashima and K. Hashimoto. 1983. Separation of tetrodotoxin and paralytic shellfish poisons by HPLC with a Fluorometric detection using *o*-Phthaldehyde. *J. Chromatography* 257, 373—379.
- Schantz, E.J., E.F. McFarren, M.L. Schafer and K.H. Lewis. 1958 Purified shellfish poison for bioassay standardization. *A.O.A.C.* 41 (1), 160—168.
- Shuett, W and H. Rapoport. 1962. STX, the paralytic shellfish toxins degradation to a pyrrolpyrimidine *J. Am. Chem. Soc.* 84, 2266—2269.
- Shimizu, Y., W.E. Fallon, J.C. Wekell, D. Gerber, Jr. and E.J. Gauglitz, Jr., 1987. Analysis of toxic mussels (*Mytilus* sp.) from the Alaskan inside passage. *J. Agr. Food Chem.* 25(4) 878—881.
- Ueda. Y., T. Noguchi, Y. Onoue, K. Koyama, M. Kono and K. Hashimoto. 1982. Occurrence of PSP infested scallops on Ofunato Bay during 1976—1977 and investigation of responsible plankton. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 48(3), 455—458.