

멕시코산 황소눈복어 (*Sphoeroides annulatus*)의 독성 및 정미성분

김경삼 · 김동수*

부산여자대학 식품영양과, *경성대학교 공과대학 식품공학과

Toxicity and Taste Components of the Pufferfish, *Sphoeroides annulatus* (bull's eye puffer), from Mexico

Kyung-Sam KIM and Dong-Soo KIM*

Dept. of Food Nutrition, Pusan Women's College, Pusan 614-716, Korea

*Dept. of Food Science and Technology, College of Engineering, Kyungung University, Pusan 608-736, Korea

The present study was conducted for the data of toxicity and taste components of the pufferfish, *Sphoeroides annulatus* (bull's eye puffer), transported from Mexico. All other parts including muscle and skin were nontoxic ranging below 10 MU/g except gonad. The amounts of IMP and ADP were 5.6 $\mu\text{mol/g}$ and 2.7 $\mu\text{mol/g}$, and the ratio to the total ATP and its related compounds was 41.1%. The great portion of free amino acids in the muscle of the puffer was occupied by L-glycine, L-alanine, L-anserine, L-threonine and L-valine. Their amounts were 233.5 mg/100 g, 169.0 mg/100 g, 149.1 mg/100 g, 135.7 mg/100 g and 132.3 mg/100 g. Their concentration ratio to total free amino acids were 14.28%, 10.33%, 9.12%, 8.30% and 8.09%, respectively. The content was 50.12% of the total free amino acids. In addition, the amounts of taurine and L-histidine were 119.3 mg/100 g and 14.7 mg/100 g.

Key words: Pufferfish, toxicity, taste

서 론

최근 새로운 해양질서 및 환경의 변화에 따라 국내 어장이 줄어들어 해외로부터 수산물의 수입이 크게 증가될 것으로 예상되고 있다. 그 가운데 국내에서 소비량이 많은 어종 중의 하나인 복어류도 수입이 늘어날 것에 대비하여 이들 복어류의 위생적 안전성을 확립하기 위한 대책이 수립되어야 할 것으로 생각된다.

복어류는 어종이나 어획시기와 장소, 부위별에 따라 그 독성이 다르며 동일 어종이라도 그 개체에 따라서도 독성이 다른 것으로 알려져 있다. 우리나라 근해나 일본 동남아 근해에 서식하는 복어류에 대하여는 그 독성이 부분적으로 밝혀져 있고 식용 복어와 비식용 복어로 나누어져 있어 식중독사고는 예전에 비하여 줄어들고 있으나, 기타 지역으로부터 수입되는 복어 독성에 대하여 국내에서는 조사된 바가 없고 아직 정확히 분류되어 있지 않은 종류도 많은 실정이다. 또한 수입 복어의 경우 어획장소와 어획시기가 독성에 크게 영향을 미칠 수 있기 때문에 앞으로 이들 복어류에 대한 독성 검사와 엄격한 통제가 필요할 것으로 생각된다.

특히, 미주지역에서 어획되고 있는 복어류는 국내에서는 잘 알려져 있지 않은 것이 많은데, 멕시코산의 황소눈 복어는 현재 미국 로스앤젤레스 지역을 중심으로 한 동양인 음식점에서 판매되고 있어 수산물 수입업자들에게는 관심이 되고 있는 어종이다. 한편 식용으로 하는 수산물에 대하여 맛성분에 대하여 잘 연구되어 있으나, 복어류의 정미성분에 대하여는 국내에서는 Cho et al. (1983)이 까치복에 대하여 연구 보고한 정도에 불과하다. 따라서 국내에서 인기 어종으로 소비되고 있는 복어류에 대한 식품화학 및 영양학적인 기초자료로 활용하기 위하여 수입 복어류에 대한 연구도 앞으로 필요할 것으로 생각된다. 본 연구에서는 이러한 배경하

에서 멕시코산 황소눈복어에 대하여 그 독성, ATP관련물질 및 유리 아미노산 조성을 분석한 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료

서울시에 소재하는 C 수산회사로부터 제공받은 선도양호한 동결상태의 멕시코산 황소눈 복어 (*Sphoeroides annulatus*, bull's eye puffer) 5개체를 -45°C 의 저온 냉동고에 보존하여 두면서 실험시에 해동하여 간장, 내장, 껍질, 근육 및 생식선 등으로 나누어 부위별 독성시험에 사용하였다. ATP 관련물질 및 유리아미노산 분석을 위하여는 가식부인 근육과 껍질 부분만을 취하여 실험에 사용하였으며, 시료어의 체장 및 체중은 35.3~40.7 cm 및 806~1,012 g의 범위이었다 (Fig.1.).

일반성분의 분석

일반성분 분석은 AOAC (1995) 방법에 따라 수분은 105°C 상압 가열 건조법, 조단백질은 micro Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법, 조회분은 직접회화법으로 측정하였다.

독성검사

독성시험은 Standard Methods of Analysis in Food Safety Regulation (Japan Food Hygiene Association, 1991) 중의 복어독 검사법에 의하여 시행하였다. 즉, 시료 1g 에 0.1% 초산용액을 가하고 열탕 중에서 가열하여 충분히 독소를 추출한 후 시료 용액으로 하였다. 시료 용액은 증류수로 적당히 희석하여 ICR계 쥐 (수컷, 18~21 g)의 복강에 1 ml 주사한 후, 독성치를 tetrodotoxin



Fig. 1. Pufferfish, *Spherooides annulatus* (bull's eye puffer).

(TTX)의 처사 시간으로부터 계산하여 mouse unit (MU) 단위로 나타내었다. 1MU는 주사한 후 30분 이내에 치사시킬 수 있는 양을 의미한다.

ATP 관련물질의 분석

ATP 관련화합물의 추출은 Tsuchimoto et al. (1985)의 방법에 의하여 실시하였다. 즉 마쇄한 시료 약 5g을 취하여 빙냉한 10% perchloric acid (PCA) 25 ml를 가하고 빙냉하면서 막자사발에서 30분간 마쇄한 후 4,000rpm에서 10분간 원심분리하여 상층액을 분취하고 다시 잔사에 10% PCA 20 ml를 가하여 빙냉하면서 마쇄한 후 10분간 원심분리하여 상층액을 분취하였다. 그리고 다시 재추출 조작을 2회 반복 실시하여 얻어진 상층액을 모두 합친 후 5N KOH로써 pH 6.5로 조절하고 중화된 PCA로 전량이 100 ml 되도록 하였다. 그리고 30분간 방치시킨 후 일부를 취하여 10,000 rpm에서 10분간 원심분리한 다음 상층액을 filter (0.45 μ m)로 여과하여 HPLC 분석용 시료로 사용하였다.

또한, 상기와 같이 조제한 HPLC 분석용 시료는 Tsuchimoto et al. (1985)의 방법에 따라 증류수로써 1/10로 희석하고 그 중 10 μ l를 20 mM citric acid, 20 mM acetic acid 와 40 mM triethylamine (pH 4.8)으로 평형시킨 μ -Bondapak C₁₈ column (3.9 mm I.D. \times 300 mm, Waters Co.)에 주입하였다. HPLC 분석조건은 Table 1과 같다. 한편, 표준물질 ATP, ADP, AMP, IMP, inosine (HxR) 및 hypoxanthine (Hx)는 Sigma사 제품을 사용하였다.

유리아미노산의 분석

유리아미노산의 분석은 시료육을 동결건조 시킨 후 그 중 5g을 정평하여 ethanol 30 ml를 가하고 4°C의 저온실에서 12시간 방치한 다음 homogenizer로 3,000rpm에서 20분간 균질화시켰다. 이것을 8,000rpm에서 20분간 원심분리 후 상층액을 취하고 잔사는 80% ethanol을 30 ml 가하여 적절히 균질화시키고 원심분리 후 상층액을 취하는 조작을 2회 반복하였다. 이렇게 모인 상층액은 감압농축 후 DCM으로 탈지하고 유기용매는 감압농축으로 완전히 제거하였다. 다시 이것에 증류수를 가하여 25 ml로 정용하였다. 그리고 이 중 20 ml를 취하여 sulfo salicylic acid (SSA) 1g을 넣고 암실에

서 1시간 방치하여 5,000rpm에서 15분간 원심분리한 후, 상층액 2.5 ml를 취하여 lithium buffer를 사용하여 10 ml로 정용하고 Spackman et al. (1958)의 방법에 따라 아미노산 자동분석기에 의하여 Table 2와 같은 조건으로 유리아미노산을 분석하였다. 각 아미노산의 표준품은 Pharmacia사의 것을 사용하였다.

결과 및 고찰

일반성분

시료로 사용한 황소눈복어의 근육 및 껍질의 일반성분은 Table 3에 나타난 바와 같이 조단백질이 18.8%, 26.6%, 조지방이 0.7%, 1.0%이었다. 일반적으로 어패류의 조지방 함량은 어획시기에 따라 다르기 때문에 어종간의 비교는 절대적인 것이라 볼 수는 없지만, Cho et al. (1983)이 보고한 가지복 근육의 경우에 단백질과 조지방의 함량이 각각 19.2% 및 1.9%이었는데, 단백질의 함량은 비슷한 수준이었으나, 조지방의 함량은 다소 낮았다.

독성

멕시코산 황소눈복어 5개체의 독성을 조사한 결과는 Table 4에 나타난 바와 같이 생식선은 무독내지 25 MU/g이하의 독성을 나타낸 반면에, 가식부인 근육 및 껍질을 비롯한 모든 조직이 10 MU/g 이하로 무독하였다. 이러한 결과를 현재 국내에서 시판되고 있는 다른 종류의 복어의 독성과 비교하여 보면, 중국산 삼채복 (Kim et al., 1995a), 까칠복 (Kim et al., 1995b), 인도네시아산 흰밀복 (Kim et al., 1996)과 비슷한 독성을 나타내었다. 그리고

Table 1. Conditions for HPLC analysis of ATP and its related compounds of the pufferfish, *Spherooides annulatus*

Instrument	Gilson isocratic analytical HPLC system
Column	μ -Bondapak C18 (3.9mm i.d. \times 30.3 cm)
Mobile phase	1% triethylamine/phosphoric acid (pH 6.8)
Flow rate	1.8 ml/min
Chart speed	0.5 cm/min
Detector	UV detector (254nm)
Column temperature	40°C

Table 2. Conditions of amino acid analyzer for determination of free amino acids of the pufferfish, *Spherooides annulatus*

Instrument	Sykam Amino acid analyzer S433
Column	4 mm i.d. \times 150 mm
Reagent flow rate	0.25 ml/min
Buffer flow rate	0.45 ml/min
Reactor temperature	120°C
Reactor size	about 15 mm
Switching reagent/Water	125 min
Analysis time, entered at the autosampler	160 min

Table 3. Chemical composition in the muscle and skin of the bull's eye puffer, *Sphoeroides annulatus* (%)

Moisture		Crude protein		Crude lipid		Ash	
Muscle	Skin	Muscle	Skin	Muscle	Skin	Muscle	Skin
77.8	70.0	18.8	26.6	0.7	1.0	1.1	0.5

Table 4. Toxicity of 5 specimens of the puffer, *Sphoeroides annulatus*, from Mexico

Specimen No.	Total Length (cm)	Body weight (g)	Sex	Liver	Total Toxicity (MU/g)				
					Intestine	Skin	Muscle	Gonad	Bile
1	35	800	M	3	ND	ND	ND	ND	ND
2	37	920	F	2	ND	ND	ND	22	ND
3	40	1,000	M	5	2	ND	ND	2	5
4	36	910	F	3	ND	ND	ND	25	ND
5	38	950	M	2	ND	ND	ND	6	ND

Jeong et al. (1994)이 보고한 국내산 검은 밀복, 자주복의 독성도 비슷한 수준이었으나, 국내산 까치복 (Kim, et al., 1994)보다는 독성이 낮았다. 또한 중국산 황복의 경우 (Kim et al., 1996)는 근육이 2~10 MU/g, 껍질이 3~54 MU/g인 점과 비교할 때, 그 독성이 낮았다. 그러나 어획시기 및 어획장소에 따라 독성은 다를 수 있기 때문에 동일 종류의 복어를 대량으로 수입하게 될 경우에는 독성검사에 대하여 보다 더 광범위하게 검토하는 것이 바람직하다고 생각된다.

ATP 관련물질의 조성

시료어 근육 중의 ATP관련물질의 조성은 Table 5와 같다. 즉 IMP, ADP, ATP, inosine (HxR) 및 hypoxanthine (Hx)이 각각 7.5 μmol/g, 5.6 μmol/g, 2.7 μmol/g, 0.2 μmol/g 및 1.8 μmol/g으로 IMP함량이 전체 ATP관련물질의 41.4% 정도로서 IMP 함량이 높다는 점은 품미면에서 우수하며, 황소눈 복어의 중요한 정미성분일 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Cho et al. (1983)이 보고한 까치복의 경우 IMP, ADP 및 ATP 등의 순으로 이들 함량이 높았다는 점과, IMP 함량이 전체 핵산관련물질 함량의 40% 정도이었다는 점과 매우 비슷한 경향을 나타내었다.

유리아미노산의 조성

시료어의 근육에서 추출한 엑스분 중의 유리아미노산 조성을 분석한 결과는 Table 6과 같다. 즉 황소눈복어 근육에서는 19종의 유리아미노산이 검출되었으며, 유리아미노산의 총량은 1,635.0 mg/100 g이었다. 유리아미노산 중에서는 L-glycine, L-alanine, L-anserine, L-threonine 및 L-valine의 함량이 233.5 mg/100 g, 169.0 mg/100 g, 149.1 mg/100 g, 135.7 mg/100 g 및 132.3 mg/100 g으로 많았고, 그 다음으로 taurine, L-glutamic acid 및 L-methionine의 함량이 각각 119.3 mg/100 g, 113.7 mg/100 g 및 112.6 mg/100 g으로 많았다. 또한 이들 아미노산의 전체 유리아미노산에 대한 중량 비율을 보면 L-glycine, L-alanine, L-anserine, L-threonine 및 L-valine이 각각 14.28%, 10.33%, 9.12%, 8.30% 및 8.09%로서 이들 5 종류의 아미노산이 전체 유리아미노산의 50.12%를 차지하였으며 황소눈복어의 맛과 관련이 있을 것으로 생각된다.

Table 5. Contents of ATP and its related compounds in the muscle of the puffer, *Sphoeroides annulatus* (μmole/g)

ATP and its related compounds	Contents
ATP	2.7
ADP	5.6
AMP	0.3
IMP	7.5
Inosine	0.2
Hypoxanthine	1.8

Table 6. Contents of free amino acids in the muscle extracts of the puffer, *Sphoeroides annulatus*

Amino acids	mg/100 g	% to total amino acid*
Taurine	119.3	7.30
L-Aspartic acid	12.5	0.76
L-Threonine	135.7	8.30
L-Serine	75.5	4.62
L-Glutamic acid	113.7	6.95
L-Sarcosine	5.4	0.33
L-Glycine	233.5	14.2
L-Alanine	169.0	10.33
L-α-Amino-n-butyric acid	11.1	0.68
L-Valine	132.3	8.09
L-Methionine	112.6	6.89
L-Cystathionine	89.8	5.49
Ethanolamine	73.4	4.49
L-Anserine	149.1	9.12
L-Isoleucine	46.0	2.81
γ-Amino-n-butyric acid	32.3	1.98
L-Ornithine	62.4	3.82
L-Lysine	46.7	2.85
L-Histidine	14.7	0.91
Total Free Amino acid	1,635.0	100.0

*: Concentration ratio.

한편, Cho et al. (1983)은 까치복의 등쪽육에서 추출한 엑스분 중의 유리아미노산 가운데 taurine, lysine, alanine 및 glycine이 각각 46.6%, 21.6%, 6.0% 및 4.9%로서 이들 4종류의 아미노산이 전체 유리아미노산의 79.1%를 차지하였음을 보고한 바 있다. 또한, taurine은 119.3 mg/100 g으로 까치복 (176.1 mg/100 g)보다 함량이 낮았으며, L-histidine은 14.7 mg/100 g으로 까치복 (3.1 mg/100 g)보다 높게 나타났다.

요 약

수산물 수입이 전면 개방됨에 따라 앞으로 외국으로부터의 수산물 수입이 급증할 것으로 여겨지는 시기에 외국산 복어 가운데 멕시코산 황소눈복어에 대한 독성 및 정미성분에 관한 자료를 얻기 위하여 mouse assay법에 의하여 독성을 조사하였고, 아울러 정미성분인 ATP관련물질과 유리아미노산도 분석하였다.

생식선은 약한 독성 (무독 내지 25 MU/g)을 나타내었으나, 그 이외의 부위 및 가식부인 근육 및 껍질의 독성검사 결과는 모두

10 MU/g이하로서 무독한 것으로 나타났다. 핵산관련물질 가운데 IMP 및 ADP가 5.6 $\mu\text{mol/g}$ 및 2.7 $\mu\text{mol/g}$ 으로 많았고, 전체 ATP 관련물질의 41.4%를 차지하였다. 유리아미노산은 모두 19종이 검출되었으며, 총량은 1,648.2 mg/100g이었다. 유리아미노산 중 함량이 많은 아미노산은 L-glycine, L-alanine, L-anserine, L-threonine 및 L-valine으로 각각 233.5 mg/100 g, 169.0 mg/100 g, 149.1 mg/100 g, 135.7 mg/100 g 및 132.3 mg/100 g이었고, 또한 이들 아미노산의 전체 유리아미노산에 대한 중량 비율은 각각 14.28%, 10.33%, 9.12%, 8.30% 및 8.09%로서 이들 5종류의 아미노산이 전체 유리아미노산의 50.12%를 차지하였다. 또한 taurine의 경우는 119.3 mg/100 g, L-histidine의 경우는 14.7 mg/100 g이었다.

참 고 문 헌

- AOAC. 1995. Official methods of analysis. 16th ed., Association of Official Analytical Chemists. Vol 2, Patricia cunniff ed., Arlington, Virginia, USA Ch.26, p.36.
- Cho, S.Y., J.K. Jeon, S.Y. Chung, Y.J. Cha and E.H. Lee. 1983. The taste compounds of Yellowfin puffer, *Fugu xanthopterus* (Temminck et Schlegel). Bull. Nat. Fish. Univ. Busan, 28 (1), 46~51. (in Korean)
- Japan Food Hygiene Association. 1991. Pufferfish toxin, In Standard Methods of Analysis in Food Safety Regulation, pp. 296~300, Tokyo. (in Japanese)
- Jeong, D.Y., D.S. Kim, M.J. Lee, S.R. Kim, D.S. Byun, H.D. Kim and Y.H. Park. 1994. Toxicity of several puffers collected at a fish market of Pusan, Korea. Bull. Korean. Fish. Soc., 27 (6), 682~689.
- Kim, D.S., H.J. Lee, M.J. Lee, M.J. Lee and H.D. Kim. 1996. Anatomical toxicity of pufferfishes, Chinese *Fugu obscurus* and Indonesian *Lagocephalus wheeleri*. Korean J. Food & Nutr. 9 (4), 361~365. (in Korean)
- Kim, D.S., S.R. Kim, M.J. Kim, M.H. Seol, D.Y. Jeong and H.D. Kim. 1995a. Toxicity of the imported pufferfish, *Fugu flavidus* ("Samchaebog") from China. J. Korean Fish. Soc., 28 (5), 533~538. (in Korean)
- Kim, H.D., Y.H. Park and D.S. Kim. 1994. Tetrodotoxin in a pufferfish, *Fugu xanthopterus* (Korean name, Ggachibog). J. Korean Soc. Food Nutr., 23 (3), 502~508.
- Kim, K.C., J.W. Park, M.J. Lee, S.R. Kim, D.S. Kim, H.D. Kim and Y.H. Park. 1995b. Toxicity of the pufferfish *Fugu stictonotus* ("Ggachillbog") collected at a fish market of Pusan. J. Korean Fish. Soc., 28 (1), 31~34. (in Korean)
- Spackman D.H., W.H. Stein and S. Moore. 1958. Automatic recording apparatus for use in the chromatography of amino acids. Anal. Chem., 30, 1190~1206.
- Tsuchimoto, M., T. Misima, T. Utsugi, S. Kitajim and S. Yada. 1985. Method of quantitative analysis of ATP related compounds on the rough sea-method of high performance liquid chromatography using reversed-phase column. Bull. Jananese Soc. Sci. Fish., 51 (8), 1363~1369.

1999년 8월 3일 접수
1999년 12월 10일 수리