

시판 중인 패류의 마비성 패류독 특성

장준호 · 윤소미 · 이종수[†]

경상대학교 해양생물이용학부

Paralytic Shellfish Poison Profile in Commercial Shellfishes

Jun-Ho Jang, So-Mi Yun and Jong-Soo Lee[†]

Division of Marine Biosciences/Institute of Marine Industry,
Gyeongsang National University, Gyeongnam 650-160, Korea

Abstract

Toxin profiles of the paralytic shellfish poison (PSP) detected from domestic shellfishes collected at the market and imported shellfishes were investigated by fluorometric HPLC. Total 9 components in PSP were analysed from the imported ark shell, such as saxitoxin (STX), decarbamoylsaxitoxin (dcSTX), gonyautoxin (GTX)-1,2,3,4,5, C1 and C2. Among those toxins, 7 components except for GTX1,4 were detected from domestic shellfishes and showed different toxin contents and toxin compositions by species. Only C group toxin (C1+2) contained in short necked clam and hard clam (0.06~0.56 nmole/g) which living under soil but, in the blue mussels and oysters which cultured in the open sea water, showed more higher toxicity and complicate toxin compositions. Toxin compositions in bloody clam and purplish washington clam were very different in some samples even in same species. GTX4 and GTX5 were higher in imported scallop and STX was higher in imported ark shell than other species.

Key words: paralytic shellfish poison (PSP), shellfish, saxitoxin (STX), gonyautoxin (GTX), HPLC

서 론

마비성 패류독(paralytic shellfish poisoning, PSP)은 복어독과 유사한 맹독성 신경독으로서 유독성 플랑크톤에 의하여 1차적으로 생산되어 이를 섭이한 패류의 체내에 독이 축적되고 이 시기에 독화된 패류를 사람이 다량으로 식용하게 되면 식중독을 유발하게 된다(1). 우리나라에서 PSP를 생산하는 원인 플랑크톤은 주로 와편모조인 *Alexandrium tamarense*가 매년 봄철에 발생하여 패류를 독화시켜 문제가 되고 있다(2-4).

PSP의 독성분은 단일 물질이 아니라 saxitoxin(STX)군, gonyautoxin(GTX)군, C군 독소 등 30여종의 동족체들이 알려져 있으며, 이 중 우리나라의 패류에서는 STX, neoSTX, dcSTX, GTX1,2,3,4,5, C1,2 등 10여종이 혼합되어 검출되고 있다. 이들 독소들은 종류에 따라 독성이 크게 다르며, 체내에서 생화학적인 변환이 일어나 유산기를 가진 저독성 성분들이 고독성 성분으로 변환되기도 하며, 그 반대의 경우가 일어나기도 한다(3,5,6).

현재 우리나라를 비롯한 여러 나라에서는 패류의 안전성을 확보하기 위하여 마우스를 이용한 검정법을 이용하여 패류 및 가공품의 PSP 함량 기준을 정하여(saxitoxin으로서

80 µg/가식부 100 g 이하, 4 MU/g 이하)관리하고 있다(7,8). 그러나, 이는 단순히 독성만 알 수 있을 뿐으로서 유사한 독과 구분이 불가하고, 마우스에 따른 오차가 크며, 감도가 낮다(검출 한계: 2 MU/g). 또한 어떤 독성분이 얼마나 함유되어 있는지 등은 전혀 알 수가 없다.

따라서, 독성분별 정확한 함량이나 조성과 같은 생화학적인 특성과 미량 성분의 성분별 동태 파악, 원인 플랑크톤의 규명 등을 위하여는 고감도의 이화학적 분석이 필요하다. Oshima(9)는 역상 칼럼에서 PSP를 성분별로 분리한 다음 형광 유도체로 바꾸어 정량하는 고감도 형광 HPLC 분석법을 개발하였다.

본 연구에서는 이 첨단 분석법에 의하여 Jang 등(10)이 보고한 우리나라에서 시중에 유통 중인 패류중의 PSP를 분석한 시료중 독성이 0.01 MU/g 이상 검출된 시료에 대하여 독의 특성을 규명하고자 시도하였다.

재료 및 방법

재료

국내산 유통 패류 시료는 2004년 4월 셋째 주에 서울, 대구, 부산, 울산, 포항, 마산, 사천, 통영, 거제 등 전국 9개 도시

[†]Corresponding author. E-mail: leejs@gshp.gsnu.ac.kr
Phone: 82-55-640-3117, Fax: 82-55-640-3111

의 수산시장에서 시판중인 패류 중 마비성 패류 독성이 검출된 진주담치, 굴, 바지락, 개조개, 꼬막, 백합 등 6종 54점을 시료로 하였으며(Table 1), 수입산 유통 패류 시료는 2004년 3월, 5월, 9월 3주째에 각 1회씩 서울, 대구, 부산, 울산, 사천, 거제 등 6개 도시의 수산시장에서 구입한 시료 중 가리비, 피조개 등 3종 16점을 실험에 사용하였다(Table 2).

마비성 패류독의 추출 및 형광 HPLC 분석

마비성 패류독소의 추출은 마우스 시험법에서 사용하는 고정법(11)에 준하여 가식부를 마쇄하고 100 g을 정평하였다. 여기에 동량의 0.1 N 염산을 가하여 pH 4로 조절한 다음, 중탕에서 진탕하면서 10분간 가열하며 독소를 추출하였고, 추출액은 냉각 후 200 mL로 정용하였다. 정용한 시료는 3,000 rpm에서 10분간 원심분리하고 상등액만을 취하여 독소 추출액을 조제하였다.

마비성 패류독소 추출액은 10,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 침전물을 제거하고, 상층액을 sep-pak ODS cartridge 칼럼에 통과시킨 다음, 원심 한외여과기에서 원심 여과하여 여과액을 분석용 시료로 사용하였다. 마비성 패류독 분석은 Oshima(9)의 방법에 준하여 post 칼럼을 이용한 형광 HPLC법으로 분석하였다. 이 때 사용한 표품 독소는 일본 Tohoku 대학의 Oshima 교수로부터 제공받아 사용하였다.

결과 및 고찰

국내산 패류의 마비성 패류 독성 및 독성분

유통 중인 국내산 패류는 서울을 포함한 전국 9개 지역의 수산시장에서 구입한 진주담치, 굴, 바지락, 개조개, 꼬막, 백합 등 총 6종에서 0.01 MU/g 이상의 독성이 검출되었다(Table 1). 특히, 마산에서 구입한 꼬막은 1.87 MU/g으로 독성이 가장 높게 검출되었고, 같은 지역에서 구입한 굴은 1.48 MU/g으로 검출되었다. 그 외 지역에서 구입한 시료에서는 1.0 MU/g 이하의 미량의 독성만이 검출되었다. 또한, 울산, 포항, 사천, 통영, 거제에서 구입한 시료는 0.01 MU/g 이하로 미량의 독성이 검출되었다.

국내산 패류 종류별 독성분 함량

독성분이 많이 검출된 대표적인 패류 종류에 따라 함유된

유독 성분의 함량을 Fig. 1에 나타내었다. 전체적으로 굴과 진주담치에 함유된 독성분의 함량이나 조성이 비슷하여 C1, C2, GTX2,3이 주로 검출되었고 울산의 진주담치를 제외하면, 독성분의 함량이 0.3 nmole/g 이상에서부터는 GTX군의 성분들이 나타나고 있다. 또한, 진주담치에서는 독성분 함량이 1.0 nmole/g 이상, 굴에서는 0.5 nmole/g 이상부터는 STX 군이 검출되어 독성분의 조성이 복잡한 양상을 띠고 있다.

해저의 모래나 펄 속에 서식하는 바지락과 백합은 진주담치나 굴보다 독소의 함량이 낮아 바지락의 경우는 가장 많은 것이 0.26 nmole/g이었으며, 백합의 경우는 모두 0.56 nmole/g 이하였다. 이는 주로 해수 중에 영양세포로 유행하는 유독 플랑크톤을 섭취할 수 있는 기회가 굴이나 진주담치보다 상대적으로 적기 때문일 것으로 추정된다. 또한, 검출된 독성분도 C1과 C2 두 종류로 매우 단순하였으며, 성분 함량이 증가할수록 C1보다는 C2 함량이 늘어나는 경향을 나타내었다.

개조개의 경우는 울산에서 수거한 시료에서 C1 단일 성분으로 독성이 검출된 패류 중에서 가장 많은 0.6 nmole/g이 함유되어 있었으며, C군의 함량이 1.0 nmole/g을 넘는데도 불구하고 GTX군이 검출되지 않았다. 이는 개조개의 체내에서 C군이 GTX로 전환되는 속도가 느리기 때문으로 생각된다. 그러나 마산 시료에서는 전체 독성분 함량이 0.46 nmole/g으로 낮음에도 불구하고 다른 패류와 달리 특이하게도 C군에서 sulfate기와 carbamoyl기가 모두 없어진 STX와 dcSTX를 함유하고 있어 같은 패류라 하여도 생체 내에서의 대사계가 일정하지 않음을 보여주고 있다.

꼬막의 독성분 함량의 경우는 부산 시료에서 다른 패류에서는 검출되지 않는 GTX5가 유일하게 검출되었으며, 마산 시료에 있어서는 고독성 성분인 STX군의 함량이 많았다. 즉, dcSTX가 0.28 nmole/g, STX가 0.59 nmole/g으로 다른 패류에서와 달리 C1이나 C2보다 많이 함유되어 있어 마우스 독성이 높게 나타나고 있다(Fig. 1).

패류 종류별 독성분 조성 특성

패류 종류별 독성분 함량 조성비를 Fig. 2에 나타내었다. 국내산 패류에서 검출된 독성분은 저독성 성분인 C군에서 2종(C1,2), GTX군에서 3종(GTX2,3,5) 및 고독성 성분인 STX 군에서 2종(dcSTX, STX) 등 총 7종의 독성분이 검출되었다.

Table 1. Paralytic shellfish toxicity by HPLC method in domestic shellfishes collected on third week of April, 2004 (MU/g)

Name	Place								
	Seoul	Daegu	Busan	Ulsan	Pohang	Masan	Sacheon	Tong yeong	Geoje
Blue mussel	0.03	0.08	0.12	0.11	0.15	0.15	0.52	0.01	0.75
Oyster	0.17	0.78	0.20	0.03	0.52	1.48	0.02	0.68	0.04
Short-necked clam	0.03	0.03	0.03	tr ¹⁾	0.01	0.04	tr	0.04	0.03
Purplish washington clam	0.03	0.04	0.05	0.11	0.04	0.39	tr	0.05	0.05
Bloody clam	0.02	0.04	0.07	tr	tr	1.87	tr	tr	0.01
Hard clam	0.04	0.04	0.02	tr	0.01	0.10	tr	tr	tr

¹⁾Below 0.01 MU/g.

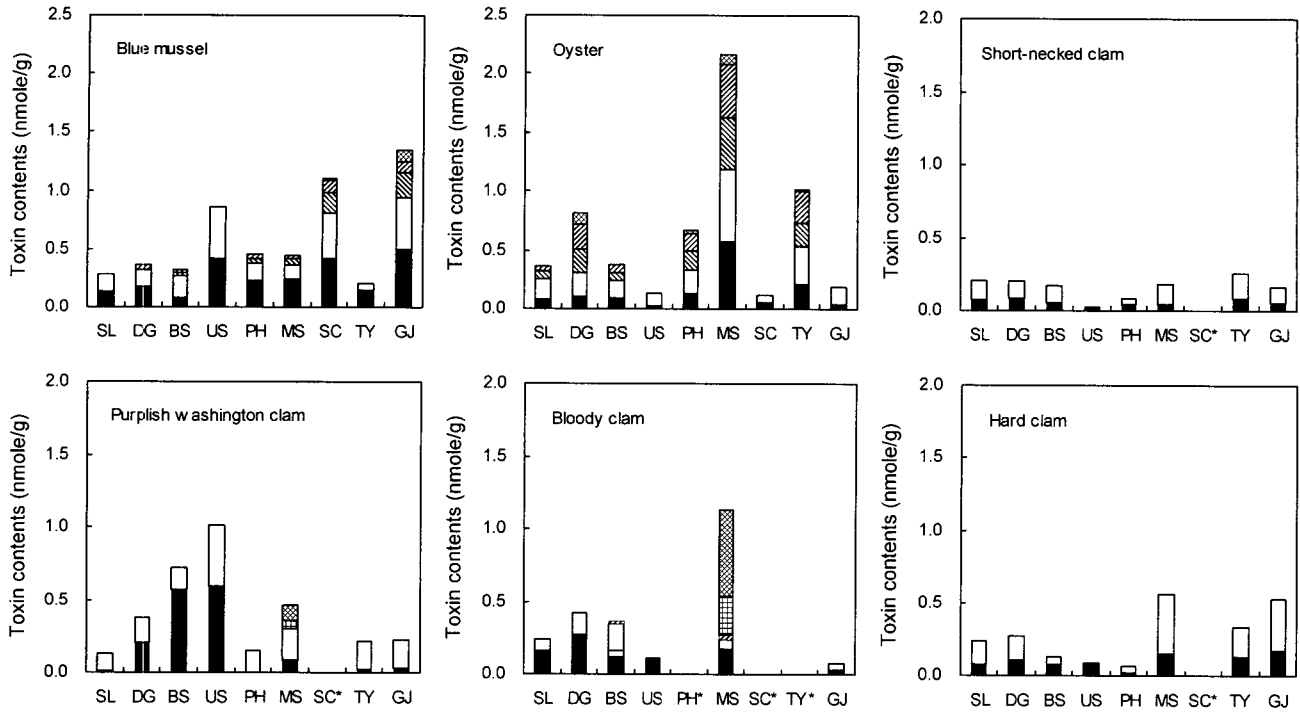


Fig. 1. Toxin contents in toxic shellfishes collected on third week of April at different places. SL: Seoul, DG: Daegu, BS: Busan, US: Ulsan, PH: Pohang, MS: Masan, SC: Sacheon, TY: Tongyeong, GJ: Geoje. ■: C1, □: C2, ▨: GTX2, ▩: GTX3, □: GTX5, ▤: dcSTX, ▥: STX. *Not detected.

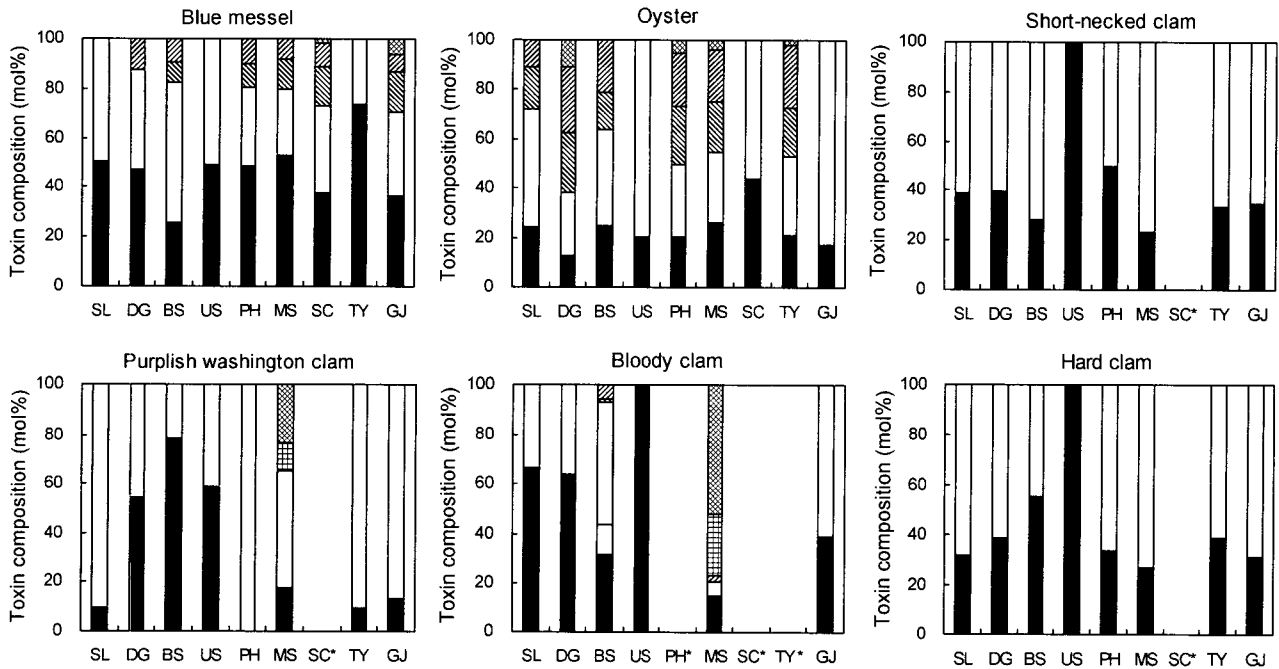


Fig. 2. Toxin composition in toxic shellfishes collected on third week of April at different places. SL: Seoul, DG: Daegu, BS: Busan, US: Ulsan, PH: Pohang, MS: Masan, SC: Sacheon, TY: Tongyeong, GJ: Geoje. ■: C1, □: C2, ▨: GTX2, ▩: GTX3, □: GTX5, ▤: dcSTX, ▥: STX. *Not detected.

독성이 강할수록 고독성의 STX군의 함량이 증가하였으며, 독성이 낮은 경우는 대부분 저독성의 C군이 많은 비중을 나타내었다.

진주담치에서는 C1의 비율이 가장 높아 25.5%~73.9%이었고, C2는 26.1%~56.6%이었다. 또, GTX3이 검출된 시료는 9개 중 5개의 시료에서 8.3%~16.1%이었으며, GTX2는

6개의 시료에서 6.9%~12.4%이었으며, STX군에서는 2개의 시료에서 각각 STX가 2.0%와 6.4%를 나타내었다.

굴에서는 C1과 C2만 함유된 시료가 3개로 나타났으며, 전체적으로 진주담치와 달리 C2의 비율이 가장 높아 25.7%~82.5%, C1이 12.5%~43.6%를 차지하였다. GTX2와 GTX3이 검출된 시료는 6개이었으며, GTX2는 10.8%~26.3%, GTX3은 15.4%~25.5%의 범위였다. STX는 검출된 4개의 시료에서 1.8%~11.0%이었다.

바지락과 백합에서는 C1만 함유된 시료가 각각 1개, 나머지는 C1과 C2 두개의 성분으로만 되어 있었으며, 전반적으로 C2의 함량 비율이 높았다.

개조개의 경우는 독성분의 조성이 C1이 많은 군, C2가 많은 군, STX를 함유하는 군 등 3개의 군으로 나누어졌다. 즉, C2 단일 성분만 함유된 것이 1개체, C2가 86%를 넘게 차지하는 것이 3개체이었으며, 3개체는 C1의 비율이 C2보다 높았다. 그러나 1개체에서는 C1과 C2 이외에 GTX군은 존재하지 않았으며, dcSTX가 11.4%, STX가 23.6%를 차지하여 다른 조개와 달랐다.

꼬막의 경우는 더 복잡하여, 각 지역에서 수거한 개체가 서울과 대구 시료 이외에는 저성 비율과 독소 종류가 모두 달랐다. 울산 시료에서는 C1만 함유되어 있었으며, C1과 C2로만 구성된 서울과 대구 시료는 C1이 약 65%, C2가 35%의 비율이었으며, 거제 시료는 C2가 많아 60.7%이었다. 그러나 C1, C2보다 오히려 GTX5의 비율이 전체의 절반에 가까운 49.4%를 차지하였다.

한편, 마산 시료에서는 마산의 개조개와 비슷하여 STX가 전체의 52.1%를 차지하여 가장 많았으며, dcSTX가 24.6%, C1 14.5%, C2 5.7%, GTX2 2.7% 순이었다.

전반적으로 독성이 낮을 경우에는 저독성의 C군 함량 비가 높았으며, 독성과 독함량이 증가할수록 GTX군이나 STX군이 증가하였고, 패류의 종류에 따라 독성분 함량과 조성에 차이를 나타내었다. 즉, 해수 중에서 양식을 하는 진주담치와 굴의 독 함량 및 조성 특성이 유사한 것으로 보아 이들은

모두 생산된 해역이 같거나, 다르다고 하여도 동일한 원인 플랑크톤에 의하여 독화된 것으로 추정된다. 저서 생물인 바지락과 백합은 독화 정도가 약하였으며, 조성 특성이 C군으로만 구성되어 비슷하였다. 그러나 개조개와 꼬막의 경우는 동일한 종 내에서도 다른 독성분의 조성 특성을 나타내었다. 이러한 결과를 종합하여 볼 때, 비록 시판중인 패류 중에 들어 있는 PSP 독성은 낮다하여도 독성이 낮은 C군 함량이 많은 경우는 가공하거나 섭취 후 체내에서 독성이 높아질 수도 있음을 시사하였다.

수입산 패류의 종류별 독성 및 독성분 조성의 특성

수입산 패류는 원산지가 중국, 북한 등의 원산지인 가리비, 피조개의 모든 시료에서 독성(0.01 MU/g 이상)이 검출되었다. 이 중 가리비는 7월 울산(원산지 unknown)에서 구입한 시료가 5.20 MU/g으로 기준 독성치(4 MU/g 이하)를 초과하는 독성이 검출되었으며, 7월 울산(원산지 unknown)에서 구입한 시료에서도 3.97 MU/g의 독성이 검출되었다. 이는 원산지는 알 수 없었지만, 동일 지역에서 수입된 것으로 추정이 된다. 그리고 피조개는 5월 부산(5.27 MU/g), 9월 서울(5.49 MU/g) 그리고 9월 부산(4.33 MU/g) 등 3점에서 기준 독성치를 초과하였다. 또한, 9월에는 독성이 검출되지 않는 시기임에도 불구하고 독성이 높게 검출되었다. 그 외 시료에서는 기준 독성치보다 낮은 독성이지만 국내산에 비해 높은 독성이 검출되었다(Table 2).

가리비의 경우, 살아 있거나 냉동품으로 제조하여 수입한 것에서 모두 유독 성분은 C1, C2, GTX1,2,3,4,5 그리고 STX로 8개의 성분이 검출되었으며, 원산지는 중국, 북한과 원산지가 미확인된 개체도 포함되어 있었다. 이들 가리비에서는 독성이 높음에도 불구하고 5월과 7월 시료에서는 STX군이 거의 검출되지 않은 반면, GTX4와 GTX5가 높게 함유되어 독성분 조성이 복잡하게 나타났다(Fig. 3).

한편, 피조개의 경우는 이들 GTX4와 GTX5의 함량이 높지 않은 반면, dcSTX와 STX가 검출되어 종에 따른 차이를

Table 2. Paralytic shellfish toxicity by HPLC method in imported shellfishes and its products (MU/g)

Name	Origin	Collected place	Month		
			May	Jul.	Sep.
Scallop (raw)	China	Busan	*		0.08
	Unknown	Ulsan Geoje	5.20	3.97 0.03	
Scallop (frozen half shell)	China DPR Korea	Busan Busan	2.29		0.19
Scallop (frozen)	China	Daegu	1.41	0.73	
Ark shell (raw)	Unknown	Seoul	3.01	3.13	5.49
		Busan Sacheon	5.27	0.03 1.39	4.33
Piddock (frozen)	China	Daegu			0.02

*Blank was not tested.

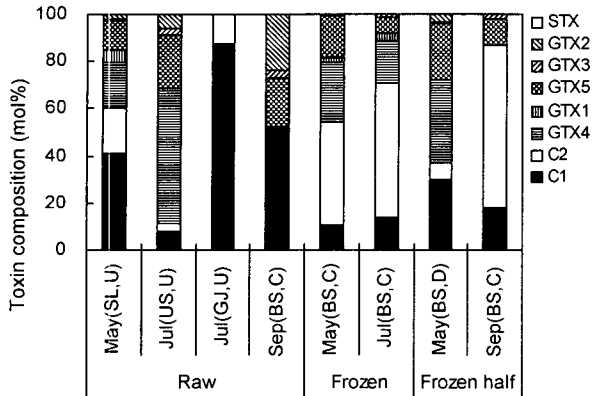


Fig. 3. Paralytic shellfish toxin composition in imported toxic scallops and its products. SL: Seoul, US: Ulsan, GJ: Geoje, BS: Busan, U: origin is unknown, C: China, D: DPR Korea.

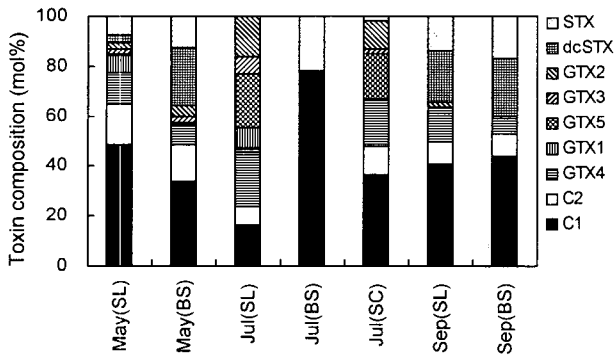


Fig. 4. Paralytic shellfish toxin composition in imported toxic ark shells. SL: Seoul, BS: Busan, SC: Sacheon.

나타내었다. 그러나 피조개 육으로 만든 가공품에서는 독성분이 검출되지 않았다(Fig. 4).

요약

2004년 4월 셋째 주에 수산시장에서 구입한 국내산의 패류 및 5, 7, 9월에 구입한 수입산 패류를 형광 HPLC에 의해 마비성 패류독의 특성을 분석하였다. 수입산 피조개에서는 마비성 패류독성분 중 Saxitoxin(STX), Decarbamoylsaxitoxin(dcSTX), Gonyautoxin(GTX)-1,2,3,4,5, C1 그리고 C2로 총 9개의 독성분이 검출되었다. 이 독성분 중에서 GTX1과 GTX4를 제외한 나머지 성분들은 국내산 패류에서도 검출이 되었고, 패류 종류별 서로 다른 함량과 조성을 나타내었다. 껍 속에서 사는 바지락과 백합의 C1+2의 함량은 0.06~0.56 nmol/g이었다. 그러나 양식산 진주담치와 굴에서는

더 높은 독성과 복잡한 독성분 조성을 나타내었다. 반면, 꼬막과 개조개의 독성분의 조성은 같은 종류의 시료라 할지라도 서로 다르게 검출되었다. GTX1과 GTX5는 수입산 가리비에서 더 높았고, STX는 다른 종류와 비교해서 수입산 피조개에서 더 높게 검출되었다.

감사의 글

이 연구는 2004년 식품의약품안전청 독성물질 국가관리 체계구축사업(과제번호 독관리 247)의 일환으로 연구비를 지원 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 그리고 패류 표준품을 제공해준 일본 Tohoku University의 Oshima 교수님께도 감사드립니다.

문헌

- Oshima Y. 1999. Shellfish toxins, life science for nutrition and health. Gakumonsha, Tokyo. p 44-49.
- Kim CH. 1995. Paralytic shellfish toxin profiles of the dinoflagellate *Alexandrium* species isolated from benthic cysts in Jinhae Bay, Korea. *J Korean Fish Soc* 28: 364-372.
- Lee JS, Jeon JK, Han MS, Oshima Y, Yasumoto T. 1992. Paralytic shellfish toxins in the mussel *Mytilus edulis* and dinoflagellate *Alexandrium tamarense* from Jinhae Bay, Korea. *Bull Korean Fish Soc* 25: 144-150.
- Han MS, Jeon JK, Kim YO. 1992. Occurrence of dinoflagellate *Alexandrium tamarense*, a causative organism of paralytic shellfish poisoning in Chinhae Bay, Korea. *J Plankton Research* 14: 1581-1592.
- Schantz EJ, Ghazarossian VE, Schnoes HK, Strong FM, Springer JP, Pezzanite JO, Clardy J. 1975. The structure of saxitoxin. *J Am Chem Soc* 97: 1238.
- Shimizu Y. 1984. Paralytic shellfish poisons. In *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*. Academic Press, New York. Vol 45, p 236-264.
- Chang DS, Shin IS, Cho JR, Kim JH, Pyeun JH, Park YH. 1988. Studies on distribution, characterization and detoxification of shellfish in Korea. 2. Purification and characterization of PSP extracted from cultured sea mussel, *Mytilus edulis*. *Bull Korean Fish Soc* 21: 161-168.
- Murakami R, Noguchi T. 2000. Paralytic shellfish poison. *J Food Hyg Soc Jap* 41: 1-10.
- Oshima Y. 1995. Postcolumn derivatization liquid chromatographic method for paralytic shellfish toxins. *J AOAC International* 78: 528-532.
- Jang JH, Kim BY, Lee JB, Lee JS, Yun SM. 2005. Monitoring of paralytic shellfish poison by highly sensitive HPLC from commercial shellfishes and sea squirts. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 34: 915-923.
- AOAC. 2000. *Official Method of Analysis*. 17th ed. Association of official analytical chemists, Maryland. p 59-60.

(2005년 4월 11일 접수; 2005년 6월 30일 채택)