

## 알칼리 처리 및 가열, 저장에 따른 진주담치의 마비성 패류독 성분 특성 및 제독

장준호 · 윤소미 · 이종수<sup>†</sup>  
경상대학교 해양생물이용학부

### Detoxification and Paralytic Shellfish Poison Profile with Heating, Storage and Treatment of Alkaline in Blue Mussel, *Mytilus edulis*

Jun-Ho Jang, So-Mi Yun and Jong-Soo Lee<sup>†</sup>

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

#### Abstract

Changes of paralytic shellfish poison (PSP) contents, toxicity and toxin composition with pH and storing periods at different temperature in toxic blue mussel, *Mytilus edulis*, were tested by using fluorometric HPLC method. Toxicity at pH 3 was the highest as 14.1 MU/g (100%) and showed 12.9 MU/g (92.1%) at pH 5, 9.0 MU/g (63.8%) at pH 7, 3.6 MU/g (25.5%) at pH 9 and 0.8 MU/g (5.7%) at pH 10 which suggested PSP was unstable at alkaline conditions. The decrease in toxicity during storage days was depend on pH and temperature. The toxicity markedly decreased until during the first 5 day storage (19.9~65.3%) at all pH (3, 5, 7, 9) and temperature (30, 5, -20°C), but, slightly decreased after then till to 30 days. C group toxin (C1 and C2) was the major components and other toxins such as GTX1,2,3,4, STX and dcSTX were detected. Among the 8 toxins, GTX1,4, dcSTX and STX were firstly decreased according to the decreasing the toxicity at all processing conditions. The toxicity in blue mussel (14.1 MU/g) were able to remove by heating over 10 minutes at pH higher than 7.

**Key words:** paralytic shellfish poison (PSP), toxicity, blue mussel, HPLC, STX, GTX, detoxification

#### 서 론

마비성 패류독(paralytic shellfish poisoning, PSP)은 플랑크톤 식성의 이매패류들이 유독 플랑크톤인 *Alexandrium* spp.를 섭이하여 1차적으로 패류의 체내에 독이 축적되어 독화하고, 이 시기에 독화된 패류를 섭취하게 되면 사람에게도 식중독을 유발하게 된다. 밝혀진 패류에 함유되어 있는 마비성 패류독의 성분들로서는 Saxitoxin군(STXs), Gonyautoxin군(GTXs), C군 등 약 20여종이 알려져 있다(1,2). 이 중 우리나라 패류에서는 STX군의 STX, neoSTX, dcSTX, GTX군의 GTX1,2,3,4,5 및 C군 독소인 C1과 C2 등 10여종이 검출되고 있다(3,4). 또한, 각 독성분의 비독성으로 STX군 1,274~2,483 MU/μM, GTX군 160~2,468 MU/μM이며, C군은 16~239 MU/μM이다.

우리나라에서 발생한 대표적인 마비성 패류독의 중독 사건은 1986년 부산 감천항에서 폐선 바닥에 붙어있는 홍합을 먹고 11명의 중독 환자가 발생하여 그 중 2명이 사망한 사고가 공식적으로 보고되었으며(5), 그 후 1996년 경남 거제에서 낚시꾼들이 방파제에 부착된 홍합을 조리하여 먹고 2명이 사

망하고 1명이 의식 불명이 된 중독 사건이 보고된 바 있다(6).

우리나라의 마비성 패류독의 규제치는 미국과 캐나다 등 많은 선진국과 동일한 가식부 100 g당 STX으로 환산하여 80 μg 이하(4 MU/g 이하)로 규정하고 있으나, 매년 유독 플랑크톤에 의한 적조 발생은 상승적으로 발생하고 있으며, 이를 섭이한 이매패의 마비성 패류독성은 매년 상승하여 심각한 문제가 되고 있다.

독화된 패류의 이용 또는 가공 처리중 독성의 변화나 제독에 관하여는 많은 보고가 있다. Noguchi 등(7), Takata 등(8), Miyazawa 등(9), Mizuta 등(10), Indrasena와 Gill(11)은 통조림 가공, 저장, pH 처리 등 여러 가지의 조리법 및 가공법에 의한 마비성 패류독의 제독 방법에 대하여 보고하였으며, Chang 등(12,13), Kim 등(14), Kim(15)은 가열, 저장기간, pH 처리 등에 의한 마비성 패류독의 제독 방법 등을 보고하였다. 그러나 이는 모든 분석 방법이 마우스 검정법으로 이루어져 독성의 변화만을 보고하였을 뿐이다. 따라서 구체적인 함량 변화나 검출 한계인 2 MU/g 이하의 미량 독성은 알 수가 없었다.

본 연구에서는 독화된 진주담치를 시료로 하여 pH 처리,

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail: leejs@gshp.gsnu.ac.kr  
Phone: 82-55-640-3117. Fax: 82-55-640-3111

온도별 저장기간에 따른 독성 변화를 마우스 검정법보다 10,000배 이상의 고감도인 HPLC에 의해 분석하여 독성분별 함량, 조성, 독성의 변화와 아울러 알칼리 및 가열 처리에 의한 감독에 관하여 조사하였다.

재료 및 방법

시 료

2003년 4월에 마산시 수정리에서 마비성 패류독이 함유된 양식산 진주담치(blue mussel, *Mytilus edulis*, 독성 14.1 MU/g)를 채취하여 탈각한 것을 냉장 상태로 실험실에 운반한 후 마쇄하여 -20°C에 저장하여 두고 실험에 사용하였다.

마비성 패류독의 추출

마비성 패류독소의 추출은 마우스 시험법에서 사용하는 공정법(16)에 준하였다. 즉, 일정량의 마쇄한 진주담치 시료를 정평하여 여기에 0.1 N 염산 동량을 가하여 pH 4로 조절한 다음, 중탕에서 진탕하면서 10분간 가열하며 독소를 추출하였고, 추출액은 냉각 후 일정량으로 정용하였다. 정용한 시료는 3,000 rpm에서 10분간 원심분리하고 상등액만을 취하여 독소 추출액을 조제하였다.

마비성 패류독의 형광 HPLC 분석

마비성 패류독소 추출액 10 mL를 시험관에 취하고, 10,000 rpm에서 10분간 원심 분리하여 침전물을 제거하였다. 원심 분리한 상층액 중 3 mL를 미리 메탄올과 물 20 mL로 순차 세척하여둔 Sep-pak ODS cartridge 칼럼(plus type, Waters)에 통과시켜 불순물의 일부를 흡착 제거하였다. 이때, 최초 유출액 1.5 mL는 제거한 다음 약 0.5 mL를 원심 한외여과기(MWCO 10,000, millipore)에 담아 13,000 rpm에서 10분간 원심 분리하여 분자량이 큰 고분자 획분을 제거하였고, 여과액을 분석용 시료로 사용하였다.

마비성 패류독 분석은 Oshima(1) 방법에 준하였다. 즉, 시료는 C군과 GTX군은 guard 칼럼을 부착한 C-8 칼럼(Inertsil C-8, GL Science, Japan), STX군은 C-18 칼럼(Wakosil-II5C8, Wako, Japan)을 사용하였다. C군 분석 용

매로서는 1 mM tetrabutylammonium phosphate buffer(pH 6.2)를 사용하였고, GTX군 분석에는 500 mM phosphoric acid(pH 7.1)를 사용하였으며, STX군 분석에는 GTX 분석 용매에 acetonitrile(100:6)를 가하여 사용하였다. 산화제는 350 mM periodic acid(pH 9.0)를 사용하였으며, 환원제는 0.5 N acetic acid를 사용하였다. 검출은 Excitation 330 nm, Emission 390 nm에서 검출하였다. 그리고 독량 계산은 표준 독소의 크로마토그램의 면적과 비교하여 계산하였으며, Standard는 일본 Tohoku 대학의 Oshima 교수로부터 제공받아 사용하였다.

pH별, 저장기간에 따른 독성 분석

마쇄한 유독 진주담치를 시료병에 100 g씩 취하여 1 N의 HCl과 NaOH를 이용하여 pH 3, 5, 7, 9, 10으로 조정하여 2시간 방치 후, pH에 따른 독성을 분석하였다. 그리고 각 pH로 조정한 시료를 실내(30°C), 냉장(5°C), 냉동(-20°C)에서 30일간 저장하면서 5일마다 시료를 취하여, 전처리한 후 HPLC로 독성을 분석하였다.

알칼리 조건에서 가열에 의한 독성 분석

마쇄한 유독 진주담치를 시료병에 100 g씩 취하여 0.1 N NaOH로 pH를 7, 8, 9, 10으로 조정한 후 100°C의 중탕에서 가열하면서 10, 20, 30, 60, 90분에 각각 시료를 취하여 전처리한 후 HPLC로 독성을 분석하였다.

결과 및 고찰

pH별 독성 변화

마쇄한 진주담치 중의 독성은 14.1 MU/g이었으며, 독성분은 C군의 C1,2로 2종, GTX군의 GTX1,2,3,4로 4종 그리고 STX군의 STX, dcSTX의 2종으로 총 8종의 독성분이 검출되었다. 이 마쇄 진주담치 시료를 각각의 pH 처리에 따른 독성 변화를 알아보기 위하여 시료를 pH 3, 5, 7, 9로 조정하여, 2시간 방치 후 측정된 독소 함량 변화의 결과는 Fig. 1과 같다. pH 3으로 조절한 시료가 14.1 MU/g로 독성이 가장 높았

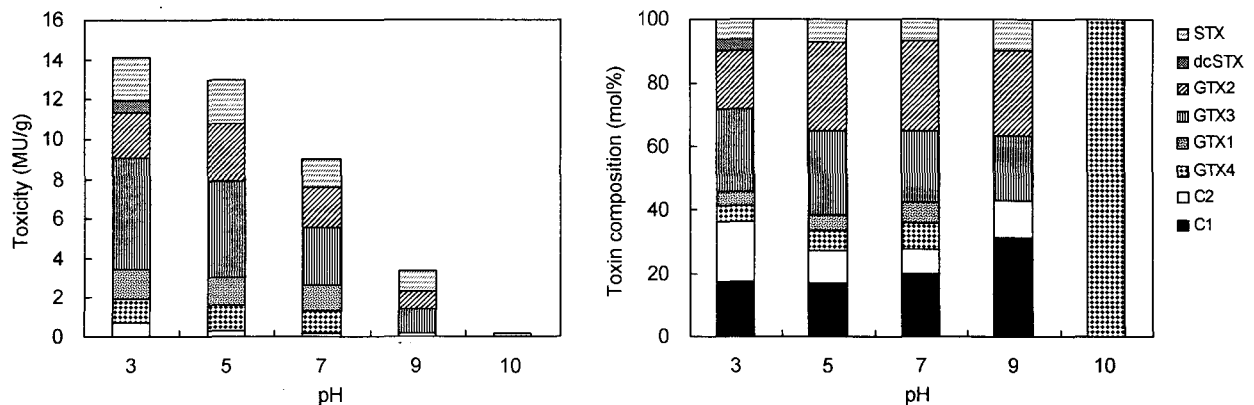


Fig. 1. Change in paralytic shellfish toxicity (left) and toxin composition (right) in blue mussel at various pH.

으며, pH 5는 12.9 MU/g, pH 7은 9.0 MU/g, pH 9는 3.6 MU/g, pH 10은 0.8 MU/g을 각각 나타내어 pH 3과 비교할 때, pH를 5로 처리하였을 때 1.2 MU/g(8.5%)의 감소를 보였고, pH 7에서는 5.1 MU/g(36.2%), 알칼리인 pH 9, 10으로 처리하였을 때는 10.5 MU/g(74.5%), 13.3 MU/g(94.3%)으로 급격히 독성이 감소하였다. Asakawa와 Takagi(17)는 추출한 독소 용액을 20배 희석하여 가열하지 않고 pH만을 변화시킨 결과 pH 6의 경우 40%, pH 7의 경우 47%, pH 8의 경우 53%의 독력이 감소한다고 보고하였고, 본 실험과 비교해 보면, 약간의 차이는 있었으며, 이는 독량 및 독조성의 차에 의한 것으로 추정된다.

독성이 가장 높게 나타난 pH 3 처리 시료의 독조성은 C군의 C1, C2 그리고 GTX군의 GTX 1, 2, 3, 4, 고독성인 STX군의 dcSTX, STX으로 총 8개의 독성분이 검출되었으며, 독성이 높음에도 불구하고 C1의 독 함량은 미량만이 검출되었다. pH 5, 7로 처리한 시료는 pH 3 처리 시료에서 검출된 dcSTX는 검출되지 않았고, 알칼리로 처리한 pH 9, 10의 경우에는 독조성이 산성, 중성으로 처리한 시료와 비교해 현저히 다르게 나타났다. 저독성인 C군은 pH 9에서만 C2가 0.1 MU/g가 검출되었으며, pH 10에선 검출되지 않았다. 그러나 고독성인 GTX1, 4는 거의 소멸하였으며, STX군인 dcSTX, STX

의 독성은 나타나지 않았다.

#### pH별 저장 온도와 기간에 따른 독성의 변화

pH 3으로 처리한 시료에서는 30°C 저장에서 5일째에 독성이 46.0%가 감소하였으며, 10일째부터는 48.9%로 조금씩 감소하는 경향을 보였다. 그러나 5°C 저장에서는 5일째 독성이 37.6% 감소하였고, -20°C 저장에서는 5일째에 34.5%의 감소율을 보였다. 그러나 30일째 시료에서는 평균 50.0%이상으로 더 이상의 독성 변화에는 큰 영향을 미치지 않았다. pH 5로 처리한 시료에서는 30°C 저장에서 5일째 58.2%가 감소하였으며, 30일째에는 63.8%의 감소율을 보였다. 반면 5°C, -20°C 저장에서는 5일째에 각각 57.4%, 56.7%가 감소한 후 10일째부터는 독성은 크게 변하지 않았다. pH 7로 처리한 시료에서는 30°C 저장에서 5일째에 60.3%의 감소율을 나타내었으며, 30일째에 독성이 완전 소실하였다. 그리고 5°C, -20°C 저장에서는 5일째에 각각 61%, 58.2%로 급격한 감소하였으며, 10일부터는 독성이 서서히 감소하여 30일에는 65.0% 내외로 독성이 감소하였다. pH 9로 처리한 시료에서는 30°C 저장에서 5일에 80.1%의 감소율을 나타냈으며, 20일째에 독성이 완전 소실되었다. 5°C, -20°C 저장에서도 5일째에 독성이 75.9%, 76.6%가 감소하였으며, 30일째에는 독성이 82.3%, 78.7%가 감소하였다(Fig. 2).

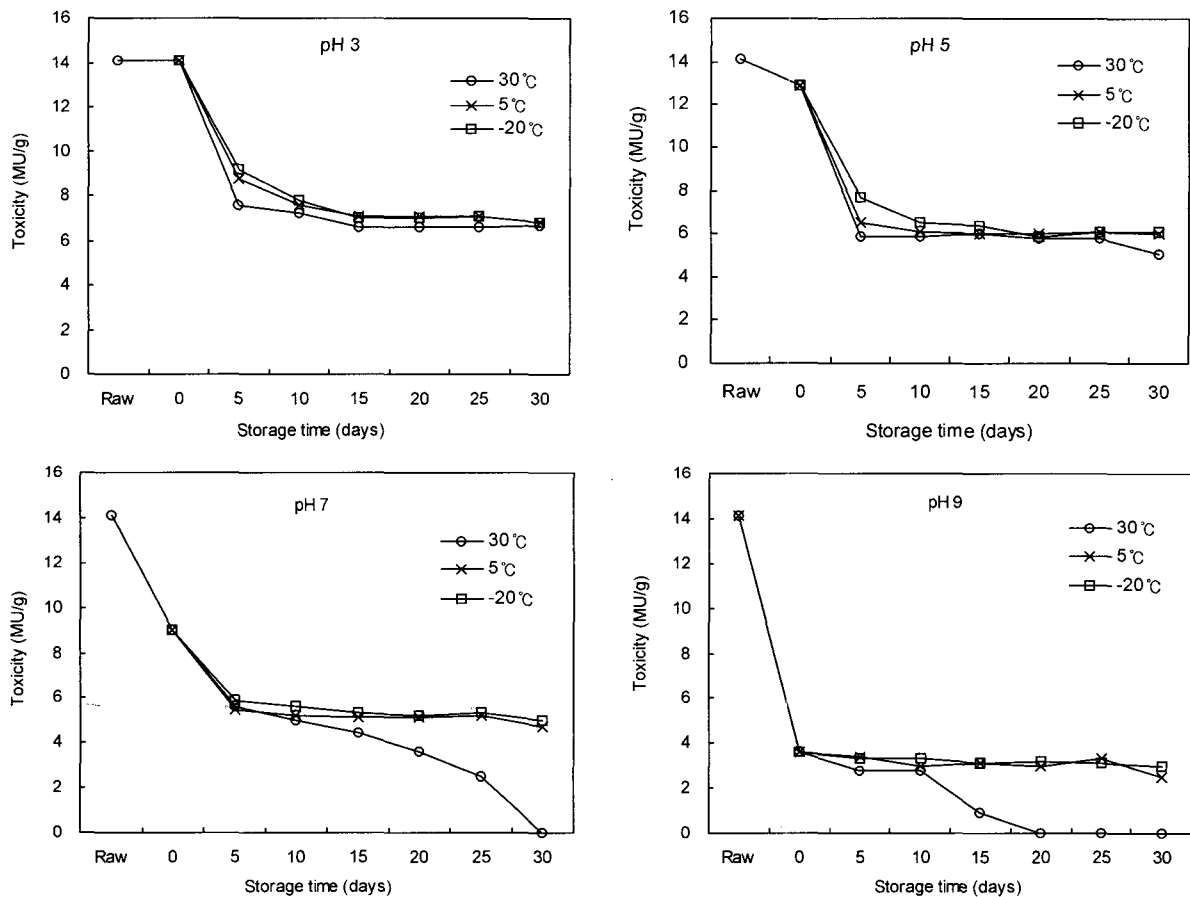


Fig. 2. Change in paralytic shellfish toxicity in toxic blue mussel at different pH during 30 days storage.

마비성 패류독은 pH가 산성일 경우 독성이 안정하였지만, pH를 알칼리로 처리를 하였을 경우 독이 불안정하였으며, 온도에 따른 독성의 변화에는 별 차이가 없었다. 이러한 저장기간에 따른 독력변화에 관한 보고로 Kim 등(14)은 독화한 진주담치를 실내 온도(25°C)에서 저장할 경우 4일째에 독성이 34.0%의 감소를 보였으며, 본 실험결과 그 후에는 시료가 산화하여 독성의 변화가 없었고, 그리고 독력 변화가 미생물 등에 의한 것으로 추측되었다고 보고한 바 있다. 이와 같이 저장중 독성이 감소하는 것은 pH, 온도, 세균 등 여러 가지 요인이 작용하였는데 금후 이 여러 가지 요인들에 대해 검토가 필요로 할 것 같다.

**pH별 저장 온도와 기간에 따른 독조성 변화**

pH 3으로 처리한 시료의 독조성을 보면, C1(17.3%), C2(5.0%), GTX4(5.0%), GTX1(4.4%), GTX3(25.7%), GTX2(18.7%), dcSTX(3.6%), STX(6.2%)으로 총 8개의 독성분이 검출되었다.

30°C 저장에서 pH 3은 5일째에 dcSTX가 완전 소멸하였으며, 25일째에 GTX 1, 4가 소멸되었으며, 이후 독조성은 큰 변화가 없었다. pH 5 시료에서는 5일째에 GTX4가 소멸하였으며, GTX1은 10일째에 완전 소멸하였다. 특히, 5일째에는 neoSTX가 0.9%, dcSTX가 1.7%, STX이 2.2%로 원래 없었던 neoSTX와 dcSTX 성분이 검출되기도 하였다. pH

7 시료에서는 GTX1, 4의 성분이 각각 6.4%, 7.9%에서 5일째에는 GTX4가, 10일에는 GTX1이 소멸되었으며, STX은 15일째에 완전 소멸되었다. pH 9에서는 저장 5일째에 GTX1, 4성분은 소멸 되었으며, 15일째에는 다른 성분도 다 소멸되고, C2가 미량 존재하다가 25일째에는 모든 독성분이 완전 소멸되었다(Fig. 3).

5°C 저장에서 pH 3 처리 시료에서는 최초 dcSTX이 3.6%였으며, 5일째 저장에서 소멸하였다. 그리고 GTX4는 30일째에 소멸하였으며, 다른 성분들은 큰 변화가 없었다. pH 5 처리 시료에서는 GTX4가 5일째에 소멸되었고, GTX1은 15일째에 완전 소멸되었다. 특히하게도 5일째 저장에서 dcSTX(2.5%)이 검출되어 25일째까지 지속이 되었다가 30일째에 소멸되었다. pH 7 시료에서는 5일째에 GTX1, 4의 성분이 소멸되었으며, 다른 성분들은 별 차이가 없었다. pH 9로 처리한 시료는 GTX1, 4 성분이 10일째에 소멸되었으며, STX은 20일에 완전 소멸되었다(Fig. 4).

-20°C 저장에서는 pH 3, 5, 7, 9로 처리한 시료 모두에서 5°C 저장에 비해 큰 변화가 없었으며, 특히 pH 5로 처리한 시료는 5°C 저장 시 검출된 dcSTX이 검출되지 않았다(Fig. 5).

이들의 결과들을 비교하여 볼 때, 저장 시간에 따른 독성의 변화는 최초 5일째까지 독성이 급격히 감소하였으며, 5일째 이후에는 독성의 변화는 거의 없었다. 독성분은 독성이 감소하면서 GTX1, 4 그리고 dcSTX, STX 성분이 제일 먼

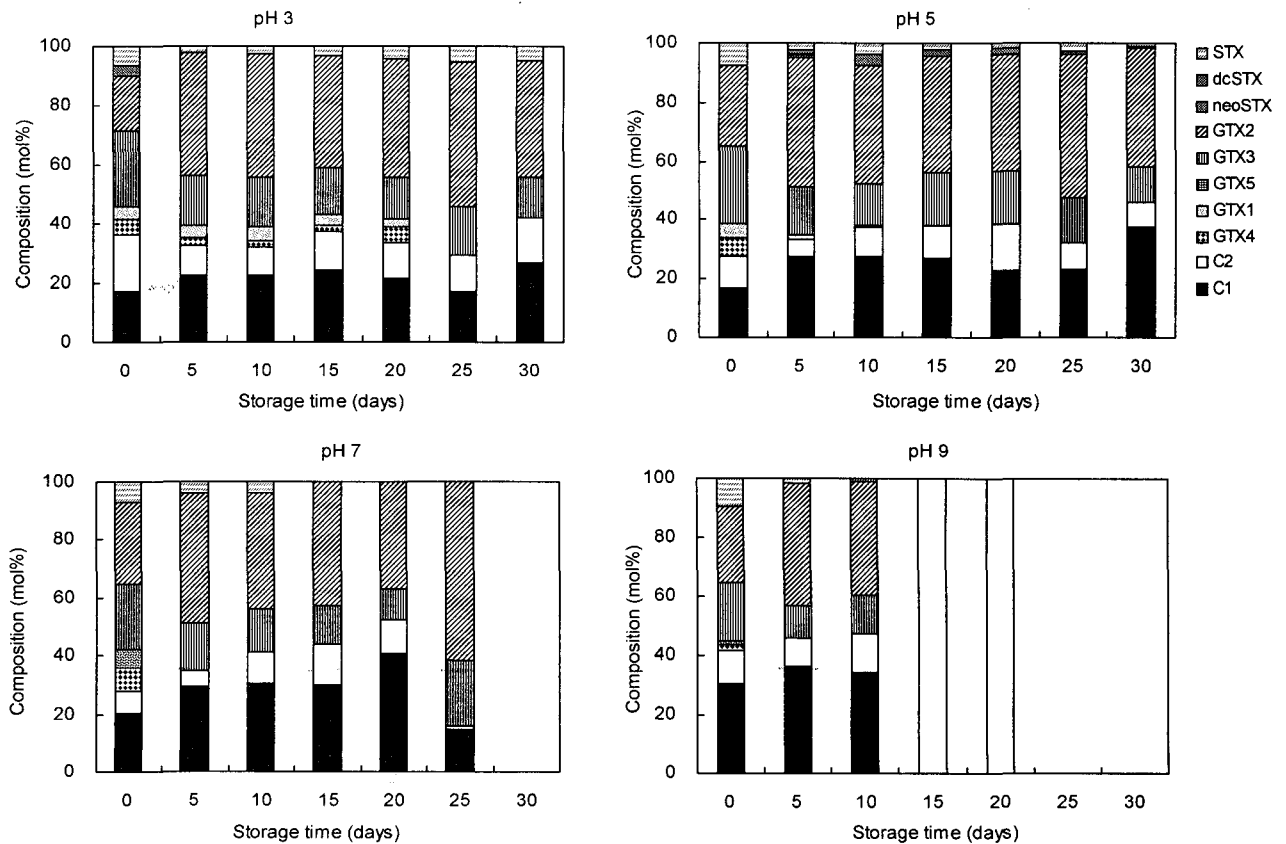


Fig. 3. Change in paralytic shellfish poison composition in toxic blue mussel stored at 30°C.

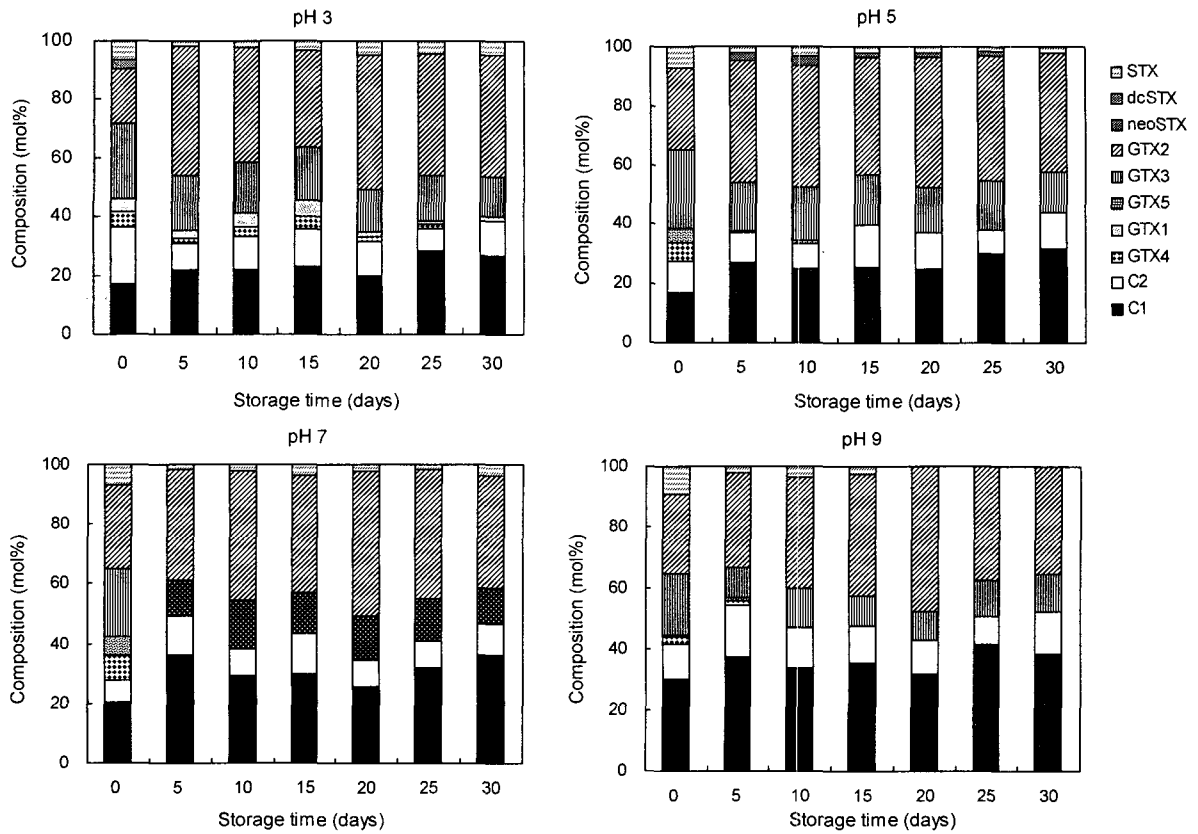


Fig. 4. Change in paralytic shellfish poison composition in toxic blue mussel stored at 5°C.

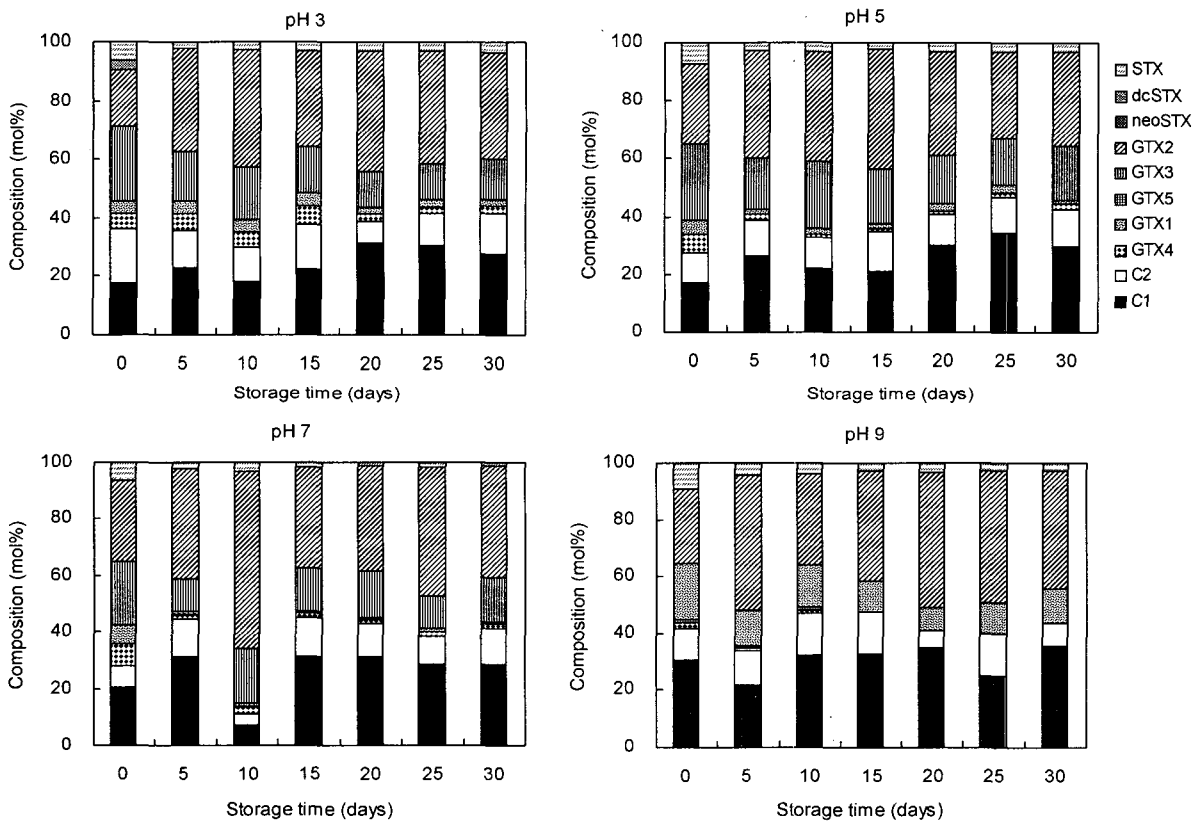


Fig. 5. Change in paralytic shellfish poison composition in toxic blue mussel stored at -20°C.

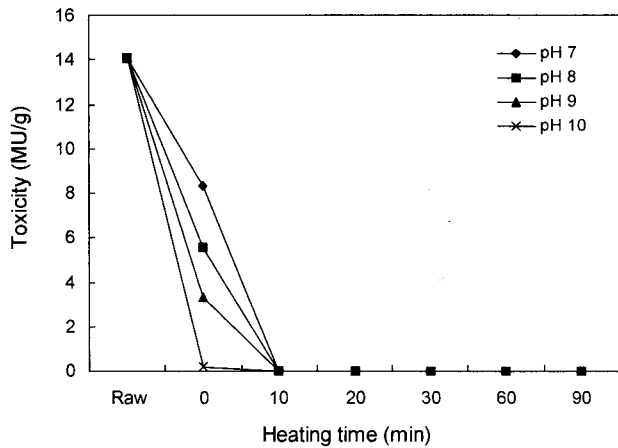


Fig. 6. Detoxification by alkaline and heat treatment.

저 감소하였으며, 독성이 안정한 pH 3, 5로 처리한 시료에서는 온도에 따른 독성의 변화는 없었으며, 독성이 불안정한 pH 7, 9로 처리한 시료에서는 5°C, -20°C 저장에서는 큰 변화가 없었다. 그러나 30°C 저장에서는 독성이 불안정하여 25일 이후에 독성이 완전 소멸되었다.

#### 알칼리 처리 및 가열에 의한 제독 효과

마비성 패류독은 산성에 독성이 강하고 알칼리에 독성이 불안정하다는 사실을 토대로 기준치의 3배 이상 초과한 시료(14.1 MU/g)를 pH 7, 8, 9, 10으로 알칼리 처리를 하여 100°C에서 90분간 가열처리하면서 독성을 형광 HPLC로 분석한 결과, pH 7, 8, 9, 10 처리 시료 모두 10분에서 그 독성이 완전 소멸되었다(Fig. 6).

Chang 등(13)은 저독력의 7.5 MU/g의 진주담치를 121°C에서 30분 가열에 의해 독성이 완전 소멸되었으나, 270 MU/g의 고독성인 경우는 121°C에서 90분 이상 가열하여도 식품 위생상 안전한 수준으로 감독시킬 수 없었다고 보고하였으며, Miyazawa 등(9)은 27 MU/g의 독소를 121°C, 20분 가열에 의해 2 MU/g이하로 92%이상의 제독율을 보고하였고, Kim 등(14)은 9.9 MU/g의 독소를 121°C에서 5분 가열에 88%, 30분 후에는 95%이상이 감소한다고 보고하였다. 또, Chang 등(13)은 독화된 진주담치를 pH 1~6으로 조절한 후 121°C 가열로 가열한 후 pH 6에서 독성이 80%의 감소율을 보인다는 보고하였다. 그러나 가열에 의해 독성이 감소한다는 사실을 널리 알려져 있으나, 실험 방법과 조건의 상이함에 의해 연구 결과는 다소 차이가 있었고, 본 실험에서는 기존의 연구와는 달리 기준치의 3배 정도의 마쇄한 시료를 pH 7이상으로 처리하여 10분 이상 가열한다면, 독화된 패류도 산업적으로 이용이 가능할 것이라 추정되었다.

#### 요 약

독화된 진주담치(blue mussel, *Mytilus edulis*)를 pH 처리, 온도별 저장 그리고 가열에 의한 마비성 패류독의 독성

과 독조성 특성 변화는 다음과 같다. pH 3으로 조절한 시료가 14.1 MU/g(100%)으로 가장 높은 독성이 검출되었고, pH 5는 12.9 MU/g(92.1%), pH 7은 9.0 MU/g(63.8%)으로 검출되었으나, 마비성 패류독은 독성이 불안정한 알칼리 조건인 pH 9에서는 3.6 MU/g(25.5%), pH 10은 0.8 MU/g(5.7%)으로 독성이 검출되었다. 저장기간 동안의 독성은 pH(3, 5, 7, 9) 그리고 온도(30, -5, 20°C)에서 5일(19.9~65.3%)까지 현저하게 감소하였으나, 5일 후부터 30일까지는 약간의 독성이 감소하였다. 그리고 더 높은 온도에서 저장에서는 독성이 더 빨리 감소하였다. 대부분의 성분인 C군(C1, C2)과 GTX1,2,3,4, STX 그리고 dcSTX으로 8개의 성분이 검출되었고, 8개의 독성분 중에서 GTX1,4, STX 그리고 dcSTX는 모든 가공 조건에서 독성이 감소함에 따라 제일 먼저 감소하였다. 독성이 기준 독성치(4 MU/g)보다 3배 이상이라도 마쇄된 패류 육에 pH를 알칼리(pH 7이상)로 처리하고, 10분의 가열에 의해 독성을 완전히 제거할 수 있었다.

#### 감사의 글

패류 표준품을 제공해 준 일본 Tohoku University의 Oshima 교수님께 감사드립니다.

#### 문 헌

- Oshima Y. 1995. Postcolumn derivatization liquid chromatographic method for paralytic shellfish toxins. *J AOAC International* 78: 528-532.
- Murakami R, Noguchi T. 2000. Paralytic shellfish poison. *J Food Hyg Soc Jan* 41: 1-10.
- Lee JS, Jeon JK, Han MS. 1992. Paralytic shellfish toxins in the mussel *Mytilus edulis* and dinoflagellate *Alexandrium tamarense* from Jinhae Bay, Korea. *Bull Korean Fish Soc* 25: 144-150.
- KFDA. 2003. Monitoring of the paralytic shellfish poisons in food. KFDA Project Report. The Annual Report of KFDA.
- Chang DS, Shin IS, Pyun JH, Park YH. 1987. A study on paralytic shellfish poison of sea mussel, *Mytilus edulis*. *Bull Korean Fish Soc* 20: 293-299.
- Lee JS, Shin IS, Kim YM, Chang DS. 1997. Paralytic shellfish toxins in the mussel, *Mytilus edulis*, caused the shellfish poisoning accident at Geoje, Korea, in 1996. *Bull Korean Fish Soc* 30: 158-160.
- Noguchi T, Ueda Y, Onoue Y, Kono M, Koyama K, Hashimoto K, Seno Y, Mishima S. 1980. Reduction in toxicity of highly PSP infested scallop during canning process and storage. *Bull Jan Soc Sci Fish* 46: 1339-1344.
- Takata K, Mizuta M, Monden T. 1994. Reduction in toxicity of PSP infested oysters by heat treatment. *J Food Hyg Soc Jap* 35: 624-630.
- Miyazawa K, Asakawa M, Noguchi T. 1995. Toxicity change of paralytic shellfish poison infested oyster during canning, drying and sauce-making processes. *J Food Hyg Soc Jap* 36: 35-41.
- Mizuta M, Takata K, Monden T. 1995. Reduction in toxicity of PSP infested oysters during canning process. *J Food*

- Hyg Soc Jap* 36: 423-427.
11. Indrasena WM, Gill TA. 2000. Storage stability of paralytic shellfish poisoning toxins. *Food Chem* 71: 71-77.
  12. Chang DS, Shin IS, Cho HR, Park MY. 1988. Studies on distribution, characterization and detoxification paralytic shellfish poison (PSP) in Korea. 2. Purification and characterization of PSP extracted from cultured sea mussel, *Mytilus edulis*. *Bull Korean Fish Soc* 21: 161-168.
  13. Chang DS, Shin IS, Kim JH, Pyun JH, Choe WK. 1989. Detoxification of PSP and relationship between PSP toxicity and *Protogonyaulax* sp. *Bull Korean Fish Soc* 22: 177-188.
  14. Kim JH, Kim SJ, Chang DS, Lee MS, Hur SH. 1990. Change of paralytic shellfish poison toxicity by the treatment method of sea mussel, *Mytilus edulis*. *Kor J Appl Microbiol Biotech* 18: 18-25.
  15. Kim YM. 1999. Changes in the toxicity of paralytic shellfish poison during storage of canned blue mussel (*Mytilus edulis*) and oyster (*Crassostrea gigas*). *J Fd Hyg Safety* 14: 265-269.
  16. AOAC. 2000. *Official Methods of Analysis*. 17th ed. Association of official analytical chemists, Maryland. p 59-60.
  17. Asakawa M, Takagi M. 1983. The effects of pH and heating of PSP, relating to boiling or canning process of toxic scallops. *Bull Faculty of Fisheries in Hokkaido University* 34: 260-263.

(2005년 3월 29일 접수; 2006년 2월 1일 채택)