

최종보고서

가공용 패류의 마비성패류독 (Paralytic shellfish
poison) 허용 기준치 설정을 위한 연구

Studies on Establishment of Approval Toxin
Amount in Paralytic Shellfish Poison-Infested
Shellfish for Processing

연구기관
동의대학교

농림부

363.192
L 2937

제 출 문

농 립 부 장관 귀하

본 보고서를 “가공용 패류의 마비성패류독 (Paralytic shellfish poison) 허용 기준치 설정을 위한 연구” 의 최종보고서로 제출합니다.

1997. 11. 12.

주관연구기관명 : 동의대학교
총괄연구책임자 : 김 영 만
연 구 원 : 김 성 준
" : 서 상 복
" : 신 일 식
" : 이 태 식
" : 윤 군 애
" : 변 한 석
" : 이 희 정
" : 최 수 호
" : 정 현 정
" : 김 형 선
" : 권 지 영
" : 원 정 득
" : 배 정 은



요 약 문

I. 제 목

가공용 패류의 마비성패류독 (Paralytic shellfish poison) 허용 기준치 설정을 위한 연구

II. 연구 개발의 목적 및 중요성

1. 연구 개발의 목적

여러 가지 가공 방법에 따른 마비성패류독의 감독 및 제독 방법을 구명하여 가공용 패류의 마비성패류독 허용 기준치를 생식용과 차별 설정하여 가공 원료의 수급을 원활하게 하고 패류 양식 산업 및 가공 유통업계의 경영 수지를 개선하여 관련 업계의 활성화와 종사하는 종업원의 안정적인 소득 확보를 지원하기 위함.

2. 중요성

식용 패류에서의 마비성패류독(Paralytic shellfish poison)의 법적 허용 기준치는 $80\mu\text{g}/100\text{g}$ 또는 이에 상응하는 정도로 되어 있으며, 우리나라에서 패류의 독소 함량이 허용 기준치 이상일 경우에는 채취

를 전면적으로 금지하므로서 양식 어민과 가공업계에 큰 타격을 주고 있는 실정이다. 또 패류에서의 독소 함량이 허용 기준치 이상이라도 가열하면 독력이 감소 또는 제거될 수 있다는 연구 결과가 있으나 이들의 연구 결과가 국한된 종류의 패류에 대한 시험 정도 일뿐 아니라 실험에 사용된 패류의 독화 정도가 약하여 이 연구 결과를 근거로 하여 가공용 패류에 대한 허용 기준치를 설정하기에는 미흡하기 때문에 가공용 원료의 수급 불능으로 인한 가공 유통업계의 경영 악화가 날로 극심해져 가고 있다. 따라서 가공용 원료로 사용될 패류에 대하여서는 여러 가지 가공 처리 시의 감독 또는 제독 경향을 정확히 구명하여 최종 제품의 형태에 따른 마비성패류독의 허용 기준치를 생식용과는 구분하여 설정하는 것이 어민 소득 증대와 수산물 가공 수출업계의 경제적 손실을 방지하고 국제 경쟁력을 강화하기 위하여 시급한 실정이다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

구 분	연구 개발 내용 및 범위
1차 년도 (1995)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 마비성패류독의 분포 ○ 가공 공정에 따른 독화된 패류의 감독 또는 제독효과 실험. <ul style="list-style-type: none"> - 독소농도 별 감독 또는 제독 효과 실험. - 패류의 종류 별 가공 처리 방법에 따른 감독 또는 제독 효과 실험. - 가공처리 방법에 따른 독소 구성성분 조성의 변화 구명
2차 년도 (1996)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 마비성패류독의 분포 ○ 가공 공정에 따른 독화된 패류의 감독 또는 제독효과 확인 시험 ○ 마비성패류독의 구성 성분 별 내열 특성에 관한 연구 <ul style="list-style-type: none"> - D value - Z value ○ 최종 제품 형태에 따른 가공원료의 마비성패류독 허용 기준치의 차별 설정을 위한 법제화 추진

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 독화된 패류의 통조림 가공용 원료로서의 유효 이용

2년에 걸쳐 독소 농도 별($47 \mu\text{g} \sim 8760 \mu\text{g}/100\text{g}$)로 진주담치와 굴을 대상으로 하여 훈연기름담금, 보일드, 초유지 통조림 등 세 종류의 통조림을 제조한 결과 원시료의 독소 함량이 $740\mu\text{g}/100\text{g}$ 이하인 경우는 살균하여 통조림으로 하였을 때 고형물의 경우, 생물시험에서 독소가 검출되지 않았거나 독소 함량이 $80\mu\text{g}/100\text{g}$ 이하였고 soup에서는 독소가 검출되지 않았다.

이상의 결과로 볼 때, 굴과 진주담치에 있어서 통조림 제조 공정 중의 감독 경향에는 유의할 만한 차이가 없었으며, 훈연 공정까지 약 60%, 살균 후에는 약 95% 이상의 감독률을 나타내었다. 이러한 결과는 Prakash et al.³⁾의 패류 통조림 제조 및 Noguchi et al.^{5,6)}의 독화된 가리비의 통조림 제조에 있어서 독성의 90% 이상이 소실되었다는 보고와 일치하였다. 이들의 실험 결과로부터 미국과 캐나다에서는 독력이 $160\mu\text{g}/100\text{g}$ 이하의 패류는 통조림 원료로서 이용할 수 있도록 인정하고 있다.

본 실험에 있어서 최초 독력이 $740\mu\text{g}/100\text{g}$ 인 굴의 경우, 통조림 살균 공정 후 잔존 독력이 규제치 $80\mu\text{g}/100\text{g}$ 이하인 $40\mu\text{g}/100\text{g}$ 으로 나타난 것으로 볼 때 보다 높은 안전 계수를 고려할 필요는 있으나 $200\mu\text{g}/100\text{g}$ 미만의 패류는 통조림 원료로서 충분히 이용이 가능할 것으로 사료된다. 따라서 이상의 결과를 토대로 우리 나라 패류 양식

산업과 이와 관련된 가공, 유통업계의 경영 수지를 개선함은 물론 이에 종사하는 종사원의 안전한 소득을 보장함으로써 국제 경쟁력을 강화하기 위한 차원에서 주 양식 대상 패류인 굴과 진주담치의 통조림 가공 원료로서의 허용 기준치를 별도로 설정, 법제화할 것을 건의하는 바이다.

2. D-value를 이용한 독화 패류의 통조림 살균 조건 확립

독화된 진주담치를 시료로 하여 진주담치육 균질액, 산추출 조독소액, 정제독소 등 4종류의 독소에 대하여 90, 100, 110 및 120℃에서의 TDT curve와 D-value를 측정하였다. 이 결과를 토대로 하면 마비성 패류독에 의하여 독화된 패류 중 통조림 가공 원료로서 적합한 독소 함량을 가진 패류와 그 패류에 대한 살균 조건을 정확하게 설정할 수 있다.

1)의 실험에 있어서 살균 조건은 115℃, 70분이었다. 독화된 진주담치육 균질액의 120℃에서 D-value가 70분인 점을 고려할 때, 최초 독력이 200 μ g/100g인 패류의 경우, 자숙공정에서 약 70%의 독소가 파괴되므로 통조림 살균 공정 후 잔존 독력이 검출되지 않았으므로 현재의 살균조건(115℃, 70분)으로도 충분할 것으로 사료된다.

Summary

I . Title

Studies on Establishment of Approval Toxin Amount in Paralytic Shellfish Poison-Infested Shellfish for Processing

II . Purpose and significance

Paralytic shellfish poison (PSP) has been a serious problem for a long time in many parts of the world. The sporadic and unpredictable outbreaks usually cause serious health hazards and great losses to the seafood industry. The toxins accumulate in shellfish as a result of ingestion of toxic dinoflagellate such as *Alexandrium catenella* and *Alexandrium tamarense*. Much of the early history of PSP was reviewed by Halstead (1965) where over 900 cases and over 200 fatalities are listed from various countries between 1689 and 1962. In late May, 1986, two men were died by ingesting wild sea mussel, *Mytilus edulis*, grown at bottom of an anchored waste ship to be dismantled at Gamchön Bay, Pusan, Korea (Chang et al., 1987) and two men were also died by ingesting wild sea mussel, *Mytilus edulis*, grown on breakwater on 15th May, 1996, at Weopori, Köje, Korea (Sin-Kyeongnam Ilbo, 1996). Contamination of commercially important shellfish with PSP

poses serious problems to shellfish and related seafood industry.

Of the several methods proposed for removal of PSP from contaminated shellfish, heat treatment has been most popular, although a large percentage of the incidents of PSP illness have been related to the ingestion of cooked shellfish. Prakash et al. (1971) reported that the total toxicity in a scallop was decreased by about 90 % during canning. Noguchi et al. (1980a, b) also demonstrated that a significant reduction of toxicity in the Japanese scallop *Patinopecten yessoensis* occurred during retorting and that a slow but steady reduction of the remaining toxicity in canned scallop occurred during storage. However, reductions of PSP by toxicity level have not been reported during boiling and various canning processes.

Saxitoxin (STX), first isolated from Alaska butter clams, *Saxidomus giganteus* and later from California mussels, *Mytilus californianus* (Schantz et al., 1957), was thought to be the only toxic principle produced by the causative organism *Gonyaulax catenella*. Recent studies, however, have shown that the toxicity is caused by a group of closely related compounds and that STX did not ever constitute the major component in many cases (Shimizu et al., 1975). More than 20 analogues of STX have been reported to occur naturally, including the deoxydecarbamoyl group recently found in the dinoflagellate *Gymnodinium catenatum* (Oshima et al.,

1993).

In Korea, the toxins contained gonyautoxin (GTX) 1, GTX2, GTX3 and GTX4 as the major components in sea mussel, *Mytilus edulis*, causing food poisoning accident in May, 1986 at Pusan (Chang et al., 1987), and the toxins contained gonyautoxin (GTX) 1, GTX2, GTX3 and GTX4 as the major components and GTX8 (C1), *epi*-GTX8 (C2), STX and neoSTX as minor components in sea mussel, *Mytilus edulis*, at Jinhae Bay (Lee et al., 1992). However, comparison of toxin components of sea mussel and oyster, and change of toxin components during canning process have not so far been reported.

In this study, we report the detoxification methods for PSP-contaminated shellfish acceptable as food, and the toxin components of sea mussel and oyster causing the death accident in May, 1996 at Woepori, Kōje, Kyeongsangnam Prefecture, Korea and change of toxin components during canning process.

III. Results and Recommendations

PSP was detected mainly in spring (February~May) at Jindong and Chilhundo, Kyungnam Prefecture from 1996 to 1997. The toxicity of PSP-infested blue mussel and oyster were ranged from 36~1663 $\mu\text{g}/100$ g. Experiments on detoxication of PSP-

infested sea mussels, *Mytilus edulis* and oyster, *Crassostrea gigas* were performed for using of available processing resource. Changes of paralytic shellfish toxin components and specific toxicity during canning process were also investigated by high performance liquid chromatography. Toxic specimens of sea mussel, *Mytilus edulis* and oysters *Crassostrea gigas* from Nampo, Masan Bay, Hachōng, Kōje Bay and Woepori, Kōje, Kyeongsangnam Prefecture, Korea, were used. The lower toxic sea mussels (A, 84 $\mu\text{g}/100\text{ g}$; B, 166 $\mu\text{g}/100\text{ g}$; C, 295 $\mu\text{g}/100\text{ g}$; D, 557 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) and oysters (740 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) were reduced less than the quarantine limit of 80 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ or undetected level by mouse bioassay after boiling (98 °C, 10 min) and retorting (115 °C, 70 min) although the higher toxic sea mussel (E, 8,760 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) remained more than quarantine limit after boiling (98 °C, 10 min) and retorting (115 °C, 70 min). These results suggest that quarantine limit of 80 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ can be level up to raw scores of 160 $\mu\text{g}/100\text{g}$.

In case of mole%, the frozen shucked sea mussel contained large proportion of gonyautoxin 1 (27.5 mole%), followed gonyautoxin 8 (C1, 23.0 mole%) and *epi*-gonyautoxin 8 (C2, 23.0 mole%) while the frozen shucked oyster contained large proportion of C1 (29 mole%) and C2 (22 mole%), followed gonyautoxin 2 (16.7 mole%). Both samples showed the presence of minor

amounts of saxitoxin and neosaxitoxin. On the other hand, in case of specific toxicity, the majority of the toxin present consist of gonyautoxin 1-4 in both sample. The toxicity% of gonyautoxin 1-4 were 88% and 84% in sea mussel and oyster, respectively. It was found that C1, C2 and gonyautoxin 4 were decreased initially with heat treatment, followed by gonyautoxin 1 and gonyautoxin 3. Saxitoxin and decarba- moylsaxitoxin were most thermostable toxin of all toxin components.

The toxic digestive gland homogenate of blue mussel, PSP crude toxin, GTX group and STX group were heated at temperature ranging from 90 to 120 °C and toxicities measured in samples heated for various time intervals. The rate constant (k) of toxic digestive gland homogenate, PSP crude toxin, GTX group and STX group were 3.28×10^{-2} , 1.20×10^{-2} , 5.88×10^{-2} and 2.58×10^{-2} at 120 °C, respectively. By the Arrhenius equation, the decimal reduction time (D-value) of toxic digestive gland homogenate, PSP crude toxin, GTX group and STX group were 70, 192, 39 and 89 min. at 120 °C, respectively. By a thermal destruction plot of D-value vs. time of heating, the z-value of toxic digestive gland homogenate, PSP crude toxin, GTX group and STX group were 45, 40, 41 and 39 °C, respectively. These results indicate that PSP crude toxin is most heat-stable toxin of all.

From above results, we recommend to level up the quarantine limit of 80 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ to raw scores of 160 $\mu\text{g}/100\text{g}$ for canning process under commercial sterilization condition (115 $^{\circ}\text{C}$, 70 min).

Contents

Chapter 1. Introduction -----	1
1. Purpose and substance of study -----	1
a. Purpose -----	1
b. Substance -----	3
 Chapter 2. Distribution of PSP at Jindong and Chilchundo, Kyungnam Prefecture from 1996 to 1997 -----	4
1. Introduction -----	4
2. Materials and Methods -----	5
a. Materials -----	5
b. Extraction of PSP from PSP-infested shellfish-----	5
c. Toxicity test -----	5
3. Results and Discussion -----	8
a. Distribution of PSP in 1996 -----	8
b. Distribution of PSP in 1997 -----	8
4. Summary -----	13
5. Reference -----	14
 Chapter 3. Toxicity Change of PSP-Infested Blue mussel and Oyster During Boiling and Canning Process -----	15
1. Introduction -----	15

2. Materials and Methods -----	16
a. Materials -----	16
b. Boiling -----	16
c. Canning -----	18
d. Toxicity test -----	19
3. Results and Discussion -----	19
a. Change of toxicity by boiling -----	19
b. Change of toxicity during canning process -----	22
(1) Change of toxicity during smoking canning process -----	22
(2) Change of toxicity during boiling canning process -----	25
(3) Change of toxicity during acidifying canning process -----	28
4. Summary -----	32
5. Reference -----	33

Chapter: 4. Change of Toxin Composition and Specific Toxicity During Canning Process -----	35
1. Introduction -----	35
2. Materials and Methods -----	36
a. Materials -----	36
b. Canning -----	36

c.	Analysis of PSP components by HPLC -----	37
(1)	Preparation of toxin extracts for HPLC analysis -	37
(2)	HPLC system -----	37
(3)	PSP standard toxin -----	37
3.	Results and Discussion -----	39
a.	Changes of toxin components during canning process -----	39
b.	Changes of specific toxicity during canning process -----	44
4.	Summary -----	54
5.	Reference -----	54
Chapter 5.	Thermal Resistance of PSP -----	56
1.	Introduction -----	56
2.	Materials and Methods -----	56
a.	Materials -----	56
b.	Purification of GTX group and STX group -----	56
c.	Heating treatment -----	57
d.	PSP standard toxin -----	58
3.	Results and Discussion -----	58
a.	Thermal reduction time(TRT) curve -----	58
b.	Rate constant (k) -----	63
c.	Decimal reduction time (D-value) -----	69

4. Summary	-----71
5. Reference	-----76
Chapter 6. Summary	-----77

목 차

제 1 장 서 론 -----	1
제 1 절 연구 개발의 목적과 범위 -----	1
1. 연구개발의 목적 -----	1
2. 범위 -----	3
제 2 장 경남 진동만과 거제 칠천 해역에 있어서 마비성패류독의 분포 -----	4
제 1 절 서설 -----	4
제 2 절 재료 및 방법 -----	5
1. 조사 지점 및 시료 -----	5
2. 조독소의 추출 -----	5
3. 독성 시험 -----	5
제 3 절 결과 및 고찰 -----	8
1. 1996년 PSP의 분포 -----	8
2. 1997년 PSP의 분포 -----	8
제 4 절 결론 및 요약 -----	13
제 5 절 참고문헌 -----	14
제 3 장 통조림 제조 중에 있어서 가공공정에 따른 마비성패류독의 독력 변화 -----	15
제 1 절 서설 -----	15

제 2 절 재료 및 방법 -----	16
1. 시료 -----	16
2. 자숙 -----	16
3. 통조림 제조 -----	18
가. 보일드 통조림 -----	18
나. 훈연 기름 담금 통조림 -----	18
다. 초유지 통조림 -----	18
라. 자숙수 및 통조림 soup -----	19
4. 독성 시험 -----	19
제 3 절 결과 및 고찰 -----	19
1. 자숙에 의한 독성치의 변화 -----	19
2. 통조림 제조에 의한 독성치의 변화 -----	22
가. 훈연기름담금 통조림 제조에 의한 독성치의 변화 -----	22
나. 보일드 통조림 제조에 의한 독성치의 변화 -----	25
다. 초유지 통조림 제조에 의한 독성치의 변화 -----	28
제 4 절 결론 및 요약 -----	32
제 5 절 참고문헌 -----	33
제 4 장 통조림 제조 중에 있어서 마비성패류독 독소 성분의 변화 -----	35
제 1 절 서설 -----	35
제 2 절 재료 및 방법 -----	36
1. 시료 -----	36

2. 통조림 제조 -----	36
3. 독소 성분의 분석과 독력의 변화 -----	37
가. HPLC 분석을 위한 시료의 전 처리 -----	37
나. HPLC system -----	37
다. 표준 독소 -----	37
제 3 절 결과 및 고찰 -----	39
1. 통조림 제조 중 독소 성분의 변화 -----	39
2. 통조림 제조 중 독력의 변화 -----	44
제 4 절 결론 및 요약 -----	54
제 5 절 참고문헌 -----	54
제 5 장 마비성패류독의 내열성에 관하여 -----	56
제 1 절 서설 -----	56
제 2 절 재료 및 방법 -----	56
1. 시료 -----	56
2. 마비성패류독의 정제 -----	57
3. 내열성 시험 -----	57
4. 독성 시험 -----	58
5. 표준 독소 -----	58
제 3 절 결과 및 고찰 -----	58
1. Thermal reduction time (TRT) curve -----	58
2. 반응속도상수 (Rate constant, k) -----	63
3. Decimal reduction time value (D-value) -----	69

제 4 절 결론 및 요약	71
제 5 절 참고문헌	76
제 6 장 총괄 결론 및 요약	77

제 1 장 서 론

제 1 절 연구 개발의 목적과 범위

1. 연구 개발의 목적

미국에서는 마비성패류독에 의한 식중독 사고를 예방하기 위하여 지역 별, 시기 별로 패류독의 발생 추이를 조사하여 독의 함량이 80 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 이상되는 해역은 패류 채취 금지 구역으로 하여 24시간 감시 체제를 운영하고 있으며, 일본에서도 마비성패류독에 의한 중독 사고가 자주 일어나고 있어 1978년 이후부터는 생산지에서 정기적으로 패류의 독성 검사를 실시하여 4.0 MU/g 이상이면 패류의 출하를 규제하고 있다.

우리 나라에서도 1993년 12월 1일부터 식품위생법에 의거 패류의 독성치가 80 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 이상인 경우는 패류의 채취, 판매를 법적으로 규제하고 있다. 이러한 허용 기준치의 설정은 독소 검출과 검사 기간 중의 독력 증가 예상과 패류의 섭취량 등을 고려하여 설정된 것이다. 그리고 이러한 독소 발생에 따른 식중독 예방을 위한 법적 규제는 패류의 채취와 출하를 원천적으로 금지하는 형태로 이루어지고 있다. 따라서 마비성패류독이 식품에서의 허용 기준치 이상으로 발생할 경우에는 생식용 패류 뿐만 아니라 가공용 패류조차 출하를 하지 못하게 되므로 패류 양식업자, 가공 유통업체는 물론 종사원 등의 생계에

도 치명적인 타격을 미치고 있는 실정이다. 근년에 들어서 굴의 경우 매년 약 25,000톤 정도의 알 굴이 생산되고 있고, 1994년에는 이러한 물량의 절반 이상인 17,117톤이 수출되었으며 그 중 통조림과 자숙 건조 굴이 68%에 이르며 금액으로도 43%를 차지하고 있다. 그리고 진주담치의 경우 생식용으로 소비되는 경우는 거의 없고 전량 가공 처리 후 또는 조리용으로 소비되고 있다. 이와 같이 생식하지 않거나 가공되는 비율이 높은 패류의 경우 식품에서의 허용 기준치를 생산 단계에서부터 적용하는 것은 매우 비합리적이다. 실제로 500 μ g/100g의 독소를 함유한 진주담치를 통조림으로 가공하였을 경우 최종 제품에서의 독력이 기준치 이하로 감소하였다는 보고서 등을 참고하여 볼 때 마비성패류독의 허용 기준치를 모든 패류 및 가공품에 일률적으로 적용하는 것보다는 최종 제품 또는 원료의 특성과 가공 공정을 충분히 고려하여 차별성 있는 법적 허용 기준치를 설정하여야 한다는 요구가 날로 증대되고 있다. 따라서 우리 나라 주 양식 대상 패류인 굴과 진주담치의 여러 가지 가공 처리 조건에 따른 마비성패류독의 감독 및 제독 경향을 정확히 측정하여 가공 원료로 사용되는 패류에서의 허용 기준치를 설정하는 것은 패류 양식 산업과 이와 관련된 가공, 유통업계의 경영 수지를 개선함은 물론 이에 종사하는 종사원의 안전한 소득을 보장함으로써 국제 경쟁력을 강화하기 위한 것이 이 연구의 목적이다.

2. 범위

구 분	연구 개발 목표	연구 개발 내용 및 범위
1차 년도 (1995)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 가공 처리 방법 에 따른 독화된 패류의 감독 또는 제독 방법을 구명하여 ○ 가공 원료에서의 마비성패류독 규제치 설정을 위한 자료를 제공 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 가공 공정에 따른 독화된 패류의 감독 또는 제독 효과 실험. <ul style="list-style-type: none"> - 독소 농도 별 감독 또는 제독 효과 실험. - 패류의 종류 별 가공 처리 방법에 따른 감독 또는 제독 효과 실험. - 가공 처리 방법에 따른 독소 구성성분의 변화 구명
2차 년도 (1996)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 독화된 패류의 독소 조성을 구명하고 독소 성분 별 내열 특성 구명 ○ 독의 조성에 따른 감독 및 제독을 위한 가공 방법을 개발 ○ 가공 원료에 대한 마비성패류독 허용 기준치를 생식용과 구분하여 설정 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 가공 공정에 따른 독화된 패류의 감독 또는 제독 효과 확인 시험 ○ 마비성패류독의 구성 성분 별 내열 특성에 관한 연구 <ul style="list-style-type: none"> - D value - Z value ○ 최종 제품 형태에 따른 가공 원료의 마비성패류독 허용 기준치의 차별 설정을 위한 법제화 추진

제 2 장 경남 진동만과 거제 칠천 해역에 있어서 마비성패류독의 분포

제 1 절 서설

마비성 패류독(Paralytic shellfish poison, PSP)은 진주담치(홍합), 굴, 피조개, 가리비 등과 같은 이매패류가 독을 함유한 플랑크톤을 섭취함으로써 그 플랑크톤에 함유된 독성분이 패류의 체내에 축적되는 것으로 밝혀져 있다.

마비성 패류독은 주로 와편모조류인 *Alexandrium* sp., *Pyrodinium* sp., *Gymnodinium* sp. 등이 생산하는 신경마비독으로 그 독력이 *Clostridium botulinum*의 독력에는 미치지 못하나 저분자독 중에서는 복어독에 필적하며 청산나트륨의 1,000배에 달하는 강력한 독소이다¹⁾.

마비성 패류독은 아열대와 온대지방(북위 30~60°)의 전 해역에서 출현하는데 가장 심한 곳은 북미 캘리포니아에서 알류산 열도에 이르는 해역으로 밝혀져 있다. 마비성패류독은 한번 독화가 발생하면 매년 혹은 격년으로 독화하는 경우가 많고, 우리 나라의 경우는 매년 2월에서 5월 사이에 마비성패류독에 의한 양식 진주담치와 굴의 독화가 발생하여 양식 어민에게 큰 경제적 손실을 미치고 있다²⁾.

본 조사는 '95 농어촌 현장애로 기술개발사업으로 추진된 가공용 패류의 마비성패류독 허용 기준치 설정을 위한 시료의 확보 차원에서 이루어졌으며 조사 지점은 해마다 상습적으로 패류독이 출현하고 있으며, 독

소 함량도 타 지역에 비하여 높은 경향이 있는 경남 진동만과 거제 칠천도 해역을 중심으로 진주담치 및 굴에 대한 마비성패류독의 분포 및 독소 함량의 월별 변화에 대하여 조사한 결과를 보고하는 바이다.

제 2 절 재 료 및 방 법

1. 조사 지점 및 시료

1996년과 1997년 2월부터 7월까지 경남 마산의 진동만과 거제시 칠천도 일원의 패류 양식장을 대상으로 진주담치 양식장 7개소, 굴 양식장 4개소를 Fig. 1과 같이 설정하여 채취 분석 시료로 하였다.

2. 조독소의 추출

조독소의 추출 및 정량은 Official Methods of Analysis³⁾의 방법에 준하였다. 즉 탈각한 시료를 플라스틱 바구니 위에서 5분간 탈수한 다음 homogenizer로 90초간 균질화한 후 100g를 취하여 0.1N 염산 100ml와 잘 섞은 다음 5N 염산으로 pH를 3.0으로 조정하여 5분간 끓여서 조독소를 추출하고, 상온에서 완전히 냉각한 다음, 0.1N 염산으로 pH를 3.0으로 조절한 증류수로서 200ml로 정용하여 하룻밤 정치시킨 후 상청액을 사용하여 독력을 측정하였다.

3. 독성 시험

마비성패류독의 함량은 Official Methods of Analysis의 방법에 따라 측정하였다. 먼저 독소 함량을 알고 있는 표준독소 용액 1ml를 mouse의

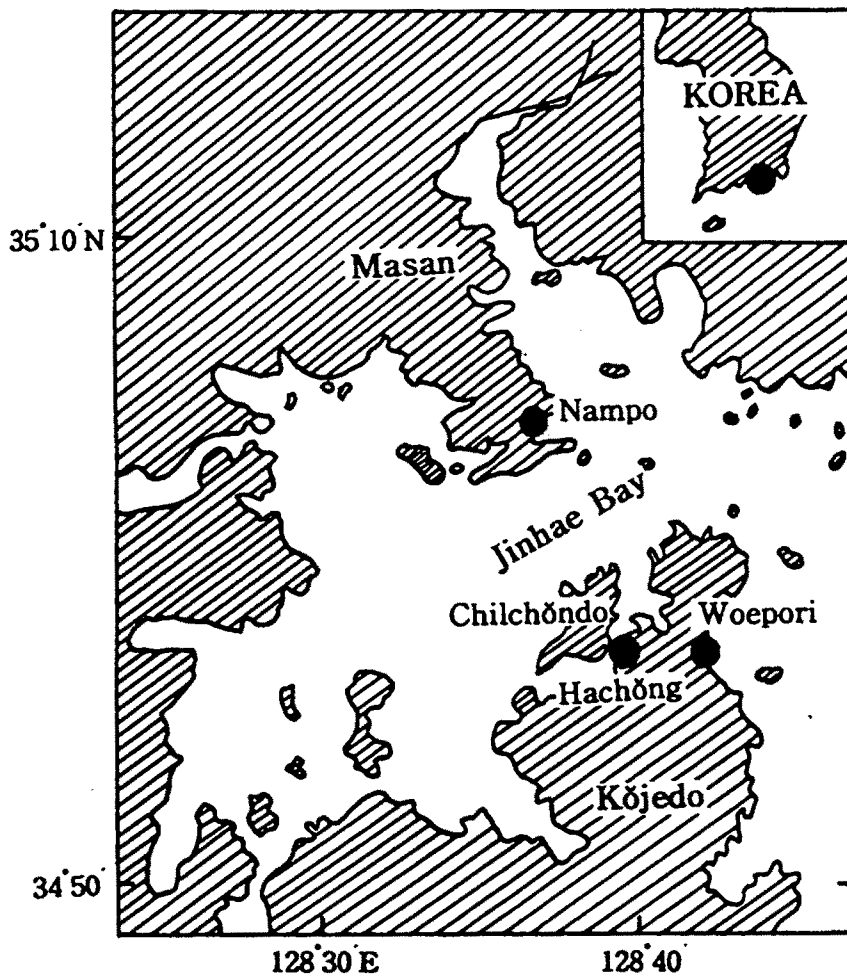


Fig. 1. Sampling stations of sea mussel and oyster.

복강 내에 주사하여 mouse unit(MU)에 대한 독량 환산계수(conversion factor, CF)를 Sommer⁴⁾의 표를 사용하여 다음과 같이 구하였다. 이때 표준독소 용액은 단계 희석하여 희석된 표준독소 용액 1ml 씩을 각각 10마리 씩의 mouse에 복강 주사하여 사망 시간이 5-7분 내에 드는 독소 용액과 그때의 MU로 CF value를 구하였다.

$$CF \text{ value} = A/(W \times T)$$

A : 표준독소 1ml에 들어있는 독소 함량($\mu\text{g}/\text{ml}$)

W : mouse 체중에 대한 MU

T : mouse 사망 시간에 대한 MU

시료에 대한 독소함량 측정도 같은 방법으로 mouse에 복강주사하여 다음 식에 의하여 구하였다.

$$P = W \times T \times CF \text{ value} \times 200$$

P : 시료 100g에 함유되어 있는 독량($\mu\text{g}/100\text{g}$)

W : mouse 체중에 대한 MU

T : mouse 사망시간에 대한 MU

200 : 희석배수

제 3 절 결과 및 고찰

1. 1996년 마비성패류독의 분포

1996년 2월부터 7월 사이의 진동만과 칠천도 일원의 주요 패류 양식장을 대상으로 진주담치 및 굴에 있어서 마비성패류독의 분포를 조사한 결과는 Table 1 및 2와 같다.

진주담치의 경우, 2월 말부터 독소가 검출되기 시작하여 6월 초까지 검출되었으며, 진동만은 4월 초순부터 중순까지, 칠천도 해역은 5월 중순이 독소 함량이 가장 높은 시기이었다.

굴의 경우, 3월 중순부터 5월말까지 독소가 검출되어 진주담치에 비하여 독소 검출 기간이 다소 짧았다. 독소 함량이 가장 높은 시기는 진주담치와 거의 같았으나 그 독소 함량은 진주담치에 비하여 대단히 낮게 나타났다.

2. 1997년 마비성패류독의 분포

1997년 1월부터 6월까지 진동만과 칠천도 일원의 주요 패류 양식장을 대상으로 진주담치 및 굴에 있어서 마비성패류독의 분포를 조사한 결과는 Table 3 및 4와 같다.

진주담치의 경우 3월 초부터 5월 말까지 독소가 검출되어 1996년과 큰 차이는 없었다. 진동만과 칠천도 해역 공히 4월 중순이 독소 함량이 가장 높은 시기로 1996년에 비하여 다소 빨리 패류에 독소가 축적된 것을 알 수 있었고 전반적인 독력은 1996년에 비하여 낮았다. 특히 1997년은 양식 진주담치가 대량으로 패사하여 시료 확보가 어려웠다.

Table. 1. Distribution of PSP from blue mussel collected at Jindong and Chilchundo in 1996

Sampling date	Toxicity ($\mu\text{g}/100 \text{ g}$)						
	Chilchondo area			Jindong bay			
	Hachung	Changmok	Taegok	Naesanri	Songdo	Kubokri	Nampo
Feb. 26-27	ND ¹⁾	42	ND	ND	ND	ND	ND
Feb. 26-27	36	43	43	ND	ND	ND	37
Mar. 12-13	129	52	40	38	ND	ND	40
Mar. 21-22	146	45	110	44	40	40	38
Mar. 28-29	59	61	ND	120	145	126	110
Apr. 3- 4	130	56	55	677	1,119	349	328
Apr. 12-13	174	578	489	3,200	570	435	203
Apr. 22-23	147	318	526	526	245	249	176
May 13-14	82	8,760	1,663	122	54	73	140
May 27-28	32	215	361	33	32	42	68
Jun. 3- 4	ND	53	258	ND	ND	32	38
Jun. 17-18	ND	ND	38	ND	ND	ND	ND
Jul. 1- 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

¹⁾ND : Not detected, or all of three mice were not dead within 6 to 8 hours after injection of acid extract.

Table. 2. Distribution of PSP from oyster collected at Jindong and Chilchundo in 1996

Sampling date	Toxicity ($\mu\text{g} / 100\text{g}$)			
	Cholchondo		Jindong	
	Hachung	Changmok	Naesanri	Songdo
Feb. 26-27	ND ¹⁾	ND	- ²⁾	-
Mar. 12-13	43	ND	ND	ND
Mar. 21-22	41	42	ND	ND
Mar. 28-29	ND	-	40	ND
Apr. 3- 4	34	-	158	204
Apr. 12-13	ND	44	61	56
Apr. 22-23	ND	37	ND	-
May 13-14	ND	98	39	-
May 27-28	ND	37	ND	-
Jun. 3- 4	ND	ND	ND	-

¹⁾ND : Not detected, or all of three mice were not dead within 6 to 8 hours after injection of acid extract.

²⁾ - : Not Tested, or sample shellfish were not available to collect.

Table. 3. Distribution of PSP from blue mussel collected at Jindong and Chilchundo in 1997

Sampling date	Toxicity ($\mu\text{g} / 100\text{g}$)						
	Chilchondo areas		Chindong bay				
	Kohyeun man(23)	Daekokri (26)	Songdo (29)	Sooudo (30)	Kubokri (32)	Kubokri out	Nampo (33)
1.20	ND ¹⁾	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2.12	ND	ND	ND	34	ND	ND	ND
2.24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3.10	64	48	89	57	49	39	ND
3.18	58	64	267	126	63	173	63
3.25	148	263	552	212	159	277	70
4.1	286	2,521	1,108	299	728	1,620	122
4.7	335	4,798	2,187	1,265	2,124	2,538	740
4.14	638	5,657	3,351	1,649	5,005	2,797	147
4.21	293	3,197	- ²⁾	193	1,602	2,514	3,067
4.29	41	1,151	-	-	1,538	1,321	1,430
5.6	62	230	-	ND	118	216	269
5.12	40	73	-	-	52	78	59
5.19	ND	37	-	-	41	43	39
5.26	ND	39	-	-	39	37	42
6.2	ND	ND	-	-	ND	ND	ND
6.30	ND	ND	-	-	ND	ND	ND

¹⁾ND : Not detected, or all of three mice were not dead within 6 to 8 hours after injection of acid extract.

²⁾ - : Not Tested, or sample shellfish were not available to collect.

Table. 4. Distribution of PSP from oyster collected at Jindong and Chilchundo in 1997

Sampling date	Toxicity ($\mu\text{g} / 100\text{g}$)			
	Cholchondo		Jindong	
	Hachung	Changmok	Naesanri	Songdo
1.20	ND ¹⁾	ND	- ²⁾	ND
2.12	ND	ND	-	ND
2.24	ND	ND	ND	ND
3.10	43	ND	95	101
3.18	36	46	141	196
3.25	73	52	323	243
4.1	220	231	362	324
4.7	357	740	383	657
4.14	220	778	413	296
4.21	44	-	66	123
4.29	37	-	44	49
5.6	38	-	40	42
5.12	ND	37	ND	ND
5.19	ND	ND	ND	ND
5.26	ND	ND	ND	ND
6.2	ND	ND	ND	ND
6.30	ND	ND	ND	ND

¹⁾ND : Not detected, or all of three mice were not dead within 6 to 8 hours after injection of acid extract.

²⁾ - : Not Tested, or sample shellfish were not available to collect.

굴의 경우, 3월 초순부터 5월 중순까지 독소가 검출되어 1996년의 굴에 비하여 검출 시기가 다소 빠르게 나타나고 사라진 것을 알 수 있었다. 독소 함량이 가장 높은 시기는 1997년의 진주담치와 거의 같았으며 1996년의 굴에 비하여 독소 함량이 높은 시료가 많았다.

제 4 절 결론 및 요약

1996년과 1997년 2월부터 7월까지 마산 진동만과 거제 칠천도 해역을 대상으로 진주담치와 굴에 있어서 마비성패류독의 분포를 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 1996년 진주담치의 경우, 2월 말부터 독소가 검출되기 시작하여 6월 초까지 검출되었으며, 진동만은 4월 초순부터 중순까지, 칠천도 해역은 5월 중순이 독소 함량이 가장 높은 시기이었다.
2. 굴의 경우, 3월 중순부터 5월 말까지 독소가 검출되어 진주담치에 비하여 독소 검출 기간이 다소 짧았다. 독소 함량이 가장 높은 시기는 진주담치와 거의 같았으나 그 독소 함량은 진주담치에 비하여 낮게 나타났다.
3. 1997년 진주담치의 경우 3월 초부터 5월 말까지 독소가 검출되었다. 진동만과 칠천도 해역 공히 4월 중순이 독소 함량이 가장 높았다.
4. 굴의 경우, 3월 초순부터 5월 중순까지 독소가 검출되어 1996년의 굴

에 비하여 검출 시기가 다소 빠르게 나타나고 사라진 것을 알 수 있었다. 독소 함량이 가장 높은 시기는 4월 중순이었다.

제 5 절 참고 문헌

1. 野口玉雄. 痲痺性貝毒. 衛生化學. 29, 10~15. (1978)
2. 장동석, 신일식, 조학래, 김지희, 변재형, 박영호. 한국산 주요 패류에 대한 독의 분포, 특성 및 제독에 관한 연구. 1. 마비성패류독의 분포에 관한 연구. 한수지. 21(2), 113~126. (1988)
3. AOAC. Paralytic shellfish Poison. *In Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, 15th Ed (Kenneth, H ed) Association of Official Analytical Chemists Inc. Virginia, pp. 881-882 (1990).
4. McFarren, E. F., M. L. Schafer, J. E. Campbell, K. H. Lewis, E. T. Jensen and E. J. Schanz. Public health significance of paralytic shellfish poison. *Advances in Food Research* 10, Academic Press. 135~179. (1960)

제 3 장 통조림 제조 중에 있어서 가공공정에 따른 마비성 패류독의 독력 변화

제 1 절 서설

1996년 5월에 경남 거제군 외포리에서 낚시를 하던 남자 3명이 방파제에 붙어 있는 진주담치(Sea mussel, *Mytilus edulis*)를 채취하여 끓여 먹고 그 중 2명이 사망하고 1명이 의식 불명에 이른 사고가 발생하였다¹⁾. 마비성패류독(Paralytic shellfish poison, PSP)에 의한 사망 사고이었다. 1986년 5월에 부산 구평동의 폐선 해체장의 폐선 바닥에 붙어 있는 진주담치를 먹고 11명이 중독 2명이 사망한 사고 역시 마비성패류독에 의한 사망 사고이었다²⁾.

마비성패류독은 한번 독화가 발생하면 매년 혹은 격년으로 독화하는 경우가 많고, 우리 나라의 경우는 매년 2월에서 5월 사이에 마비성패류독에 의한 양식 진주담치와 굴의 독화가 발생하여 양식 어민에게 큰 경제적 손실을 미칠 뿐 아니라 수산업에도 막대한 피해를 주고 있어 독화 패류의 유효 이용법의 개발이 시급히 요구된다.

마비성패류독에 의하여 독화된 패류의 이용에 대하여서는 캐나다 산의 이매패에 대한 Prakash 등의 연구³⁾가 있고, 북미에서는 약 160 μ g/100g 이하의 패류는 일정한 가열 가공처리에 의한 통조림 가공이 인정되고 있다⁴⁾. 일본에서는 북해도 산의 가리비에 대해서 野口 등^{5,6)}의 연구 결과, 지정 공장에 있어서 독이 존재하는 내장 부분을 제거한 후 통조림으로서 가공, 이용하는 것을 허가하고 있다.

그러나 우리 나라에서는 독소 함량이 $80\mu\text{g}/100\text{g}$ 이상되는 패류는 전면 채취를 금지하고 있으며 독화 패류의 유효 이용에 대해서는 장 등⁷⁾의 보고를 제외하면 연구 보고가 거의 없는 실정이다. 따라서 본 실험에서는 마비성패류독에 의해 독화된 진주담치와 굴의 유효 이용을 위한 기초적 검토를 목적으로 독력이 각각 틀린 양식 진주담치, 자연산 진주담치 및 자연산 굴을 이용, 자숙, 보일드 통조림, 훈연기름담금 통조림, 초유지 통조림을 시판품과 똑 같은 방법으로 가공하여 각 공정 단계 별 독력을 조사, 그 감독 효과를 조사하였고, 그 결과로부터 독화 패류의 유효 이용의 가능성을 검토하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 시료

시료는 1996년 3월부터 5월, 1997년 3월부터 5월 사이에 경상남도 마산시 구산면 남포리와 거제시 하청면 칠천도 앞 바다에서 채취한 양식 진주담치와 굴, 거제시 장목면 외포리에서 채취한 자연산 진주담치 및 굴로 독력이 $80\mu\text{g}/100\text{g} \sim 8,760\mu\text{g}/100\text{g}$ (Table 5, Fig. 1)이었으며 채취 즉시 거제시 하청면의 대일수산(주)에서 통조림으로 가공하였다.

2. 자숙

자숙은 일반 음식점에서 행하여지고 있는 방법과 마찬가지로 패각이 붙은 진주담치 및 굴 360g에 수도수 720ml를 첨가하였고 해물탕은 패각이 붙은 진주담치 및 굴 150g에 오양 해물탕 set(650g, 오양수산

Table 5. List of tested samples

Sample name	Sample code	Collected date	Collected area	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)
Blue mussel	A	96. 03. 18	Nampo, Masan Bay	84
"	B	96. 04. 08	Nampo, Masan Bay	166
"	C	96. 05. 03	Nampo, Masan Bay	295
"	D	96. 05. 10	Hachŏng, Kŏje Bay	557
"	E	96. 05. 18	Woepori, Kŏje	8,760
"	F	97. 04. 21	Hachŏng, Kŏje Bay	3,197
Oyster	G	96. 05. 18	Woepori, Kŏje	740
"	H	97. 04. 04	Hachŏng, Kŏje Bay	185
"	I	97. 04. 08	Hachŏng, Kŏje Bay	657
"	J	97. 04. 10	Hachŏng, Kŏje Bay	778
"	K	97. 04. 18	Hachŏng, Kŏje Bay	353
"	L	97. 04. 25	Hachŏng, Kŏje Bay	236

주식회사)와 수도수 600ml를 첨가하여 98℃에 도달한 후 10분간 가열하였다.

3. 통조림 제조

현재 식품 공장에서 행해지고 있는 통조림 제조법에 따라 보일드, 혼연기름담금, 초유지 통조림을 제조하였다.

가. 보일드 통조림

패각이 붙어 있는 진주담치 및 굴을 물로 씻은 후, retort에서 105℃, 10분간 자숙하였다. 자숙수와 자숙 진주담치를 각각 수거한 후 자숙 진주담치 165g을 2% NaCl 용액 100ml와 함께 7호관에 충전하고 seaming한 후 115℃에서 70분간 가열 살균하였다.

나. 혼연 기름 담금 통조림

패각이 붙어 있는 진주담치 및 굴을 물로 씻은 후, retort에서 105℃, 10분간 자숙하였다. 자숙수와 자숙 진주담치를 각각 수거한 후 자숙 진주담치는 1차 110℃, 15분간, 2차 125℃, 15분간 혼연하였다. 혼연 진주담치 90g을 면실유 20ml와 함께 각B3호관에 충전하고 seaming한 후 115℃에서 70분간 가열 살균하였다.

다. 초유지 통조림

패각이 붙어 있는 진주담치 및 굴을 물로서 씻은 후, retort에서 105℃, 10분간 자숙하였다. 자숙수와 자숙 진주담치를 각각 수거한

후 자숙 진주담치 95g을 초유지(면실유 1000ml, paprika 1.7g, chilly oil 0.8g, acetic acid 250ml) 20ml와 함께 각B3호관에 충전하고 seaming한 후 115℃에서 70분간 가열 살균하였다.

라. 자숙수 및 통조림 soup

자숙수 및 통조림 soup는 독력이 낮은 경우는 일정 농도로 감압 농축하여 독력을 측정하였다.

4. 독성시험

독화된 진주담치 및 굴의 생시료의 독력과 자숙 및 통조림 제조 공정의 각 단계에서 독력의 측정은 AOAC⁸⁾의 마비성패류독 정량 방법에 따라 ICR계 mouse 수컷(체중 19~21g)을 이용하여 실시하였다.

생시료 및 자숙, 훈연 처리한 시료는 각각 20개체 씩 3군을 채취하여 독력을 측정하였고, 통조림은 3개 씩 고형물과 액즙부로 나누어 측정하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 자숙에 의한 독성치의 변화

자숙에 의한 진주담치와 굴의 육과 자숙수의 독성치의 변화를 Table 6과 7에 나타내었다. 독성치가 낮은 진주담치 A($47\mu\text{g}/100\text{g}$), B($166\mu\text{g}/100\text{g}$), C($295\mu\text{g}/100\text{g}$) 및 D($557\mu\text{g}/100\text{g}$)와 굴 H($185\mu\text{g}/100\text{g}$)와 L($236\mu\text{g}/100\text{g}$)의 경우 일반 자숙이나 해물탕 set를 넣고 자숙한 것

Table 6. Toxicity change of blue mussel during boiling

Process	A		B		C		D		E	
	Toxicity Reduction ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Rate (%)	Toxicity Reduction ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Rate (%)	Toxicity Reduction ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Rate (%)	Toxicity Reduction ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Rate (%)	Toxicity Reduction ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Rate (%)
Shell stocked blue mussel	84		166		295		557		8,760	
Boiling										
Boiled meat	ND*	100	ND	100	40	87	45	92	2,365	73
Soup	ND		ND		13		19		1792	

* Not detected by mouse assay

Table 7. Toxicity change of oyster during boiling

Process	H		I		J		K		L	
	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)
Shell stocked oyster	185		657		778		353		236	
Boiling										
Boiled oyster	59	68	172	74	228	71	89	75	45	81
Soup	42		NT*		86		15		6	

* Not tested.

에 상관없이 자숙 후 독성치가 규제치 이하로 떨어졌으며 그 감독률은 68~100%이었다. 그리고 굴에 비하여 진주담치의 감독률이 다소 높게 나타났다. 여기서 감독에는 가열 그 자체에 의한 독성치의 감소 뿐만 아니라 수용성의 독이 진주담치의 수분과 함께 자숙수(soup)로 이행하는 것에 의한 감독도 생각할 수 있다. 실제로 시료 B, C 및 H의 경우 자숙수로 각각 $13\mu\text{g}/100\text{g}$, $19\mu\text{g}/100\text{g}$ 및 $42\mu\text{g}/100\text{g}$ 의 독력이 이행한 것을 알 수 있다. 高田 등⁹⁾은 독화된 굴을 중심 온도가 98°C 에 달한 후 10분 정도 가열하였을 때 약 83%의 감독률을 나타내었다고 보고하여 본 실험의 결과와 비슷한 경향을 나타내었다. Noguchi et al.⁶⁾에 의하면 원료의 중심 온도가 70°C 에 달할 때까지 끓는 물 속에서 15~20분 가열하면 독성치의 약 40%가 감소한다고 보고하였지만, 본 실험에서는 중심 온도가 98°C 에 달한 후 10분 정도 가열하였기 때문에 87~100%의 감독률을 나타낸 것으로 생각한다.

한편 독력이 높은 시료 E($8,760\mu\text{g}/100\text{g}$)의 경우 감독률은 72%로 시료 A, B, C와 큰 차이는 없었지만 잔존 독력은 $2,365\mu\text{g}/100\text{g}$ 으로 규제치를 훨씬 상회하였으며 자숙수에도 다량의 독소가 이행하였다.

2. 통조림 제조에 의한 독성치의 변화

가. 훈연기름담금 통조림 제조에 의한 독성치의 변화

진주담치와 굴에 있어서 훈연기름담금 통조림의 제조 공정별 독성치의 변화를 Table 8과 9에 나타내었다.

진주담치의 경우 독성치가 낮은 시료 A($47\mu\text{g}/100\text{g}$), B($166\mu\text{g}$

Table 8. Toxicity change of blue mussel during smoking canning process

Process	A		B		C		D		E		F	
	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)
1. Shell-stock blue mussel	84		166		295		557		8,760		3,200	
2. Steaming												
Steamed blue mussel	ND*	100	38	77	38	87	75	87	3,927	55	1,214	62
Broth	ND		ND		ND		ND		820		580	
3. Smoked blue mussel	39	100	39	76	41	86	49	91	3,528	60	927	71
4. Canning												
Canned blue mussel	ND*	100	ND	100	ND	100	38	93	231	97	160	95
	ND	100	ND	100	ND	100	38	93	210	98	160	95
	ND	100	ND	100	ND	100	37	93	189	98	160	95
Soup	ND.		ND		ND		ND		26		24	
	ND		ND		ND		ND		26		24	
	ND		ND		ND		ND		24		24	

* ND, Toxin was not detected by mouse assay.

Table 9. Toxicity change of oyster during smoking canning process

Process	G		H		I		J		K		L	
	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)
1. Shell-stock oyster	740		185		657		778		353		236	
2. Steaming												
Steamed oyster	399	46	59	68	172	74	228	71	89	75	45	81
Broth	189		41		NT ^a		86		15		6	
3. Smoked oyster	315	57	53	71	216	67	205	74	90	75	43	82
4. Canning												
Canned oystere	ND ^b	100	ND	100	43	93	45	94	40	89	ND	100
	40	94	ND	100	44	93	39	95	43	89	ND	100
	40	94	ND	100	43	93	41	95	40	89	ND	100
Soup	ND		ND		22		23		ND		ND	
	ND		ND		22		23		ND		ND	
	ND		ND		22		23		ND		ND	

^aNT, Not tested; ^bND, Toxin was not detected by mouse assay.

/100g) 및 C(295 μ g/100g)는 앞의 실험 결과와 마찬가지로 자숙 공정에서 독성치가 규제치 이하로 감소되었으며 훈연 공정과 115 $^{\circ}$ C에서 70분간 가열 살균 공정을 거친 후에는 세 시료 모두 독소가 검출되지 않았다. 한편 규제치의 7배에 달하는 독성치를 갖은 시료 D(557 μ g/100g)의 경우 자숙 공정 후에는 규제치에 가까운 독성치(75 μ g/100g)가 남아 있었으나 훈연 공정과 115 $^{\circ}$ C에서 70분간 가열 살균 공정을 거친 후에는 역시 규제치 이하로 독성치(평균 38 μ g/100g)가 감소하였다. 이에 비하여 독성치가 규제치의 약 110배 및 40배에 달하는 고독성의 시료 E(8,760 μ g/100g)와 F(3,200 μ g/100g)의 경우는 115 $^{\circ}$ C에서 70분간 가열 살균 공정을 거친 후 평균 96%의 감독률을 나타내었으나 잔존 독성치는 규제치의 2~2.5배(160~210 μ g/100g)였다.

굴의 경우 역시 독성치가 낮은 시료 H(185 μ g/100g)와 L(236 μ g/100g)은 자숙 공정에서 독성치가 규제치 이하로 감소되었으며, 최초 독성치가 규제치의 약 4~9배에 달하는 시료, G, I, J와 K는 훈연 공정까지는 규제치 이상의 독성치가 남아 있었으나, 115 $^{\circ}$ C에서 70분간 가열 살균 공정을 거친 후에는 잔존 독성치가 모두 규제치 이하로 떨어졌다.

나. 보일드 통조림 제조에 의한 독성치의 변화

진주담치와 굴에 있어서 보일드 통조림의 제조 공정 별 독성치의 변화를 Table 10과 11에 나타내었다.

진주담치에 있어서 감독 경향은 훈연기름담금 통조림과 큰 차

Table 10. Toxicity change of blue mussel during boiling canning process

Process	A		B		C		D		E		F	
	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)
1. Shell-stock blue mussel	84		166		295		557		8,760		3,200	
2. Steaming												
Steamed blue mussel	ND*	100	38	77	38	87	75	71	3,927	55	1,214	62
Broth	ND		ND		ND		54		820		580	
3. Canning												
Canned blue mussel	ND	100	ND	100	ND	100	40	93	232	97	160	95
	ND	100	ND	100	ND	100	40	93	211	98	192	94
	ND	100	ND	100	ND	100	39	93	190	98	192	94
Soup	ND		ND		ND		ND		28		24	
	ND		ND		ND		ND		28		24	
	ND		ND		ND		ND		26		24	

* ND, Toxin was not detected by mouse assay.

Table 11. Toxicity change of oyster during boiling canning process

Process	G		H		I		J		K		L	
	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)
1. Shell-stock oyster	740	0	185	0	657	0	778	0	353	0	236	0
2. Steaming												
Steamed oyster	399	46	59	68	172	74	228	71	89	75	45	81
Broth	189		41		NT ^a		86		12		6	
3. Canning												
Canned oyster	ND ^b	100	ND	100	47	93	45	94	40	89	ND	100
	ND	100	ND	100	43	93	48	94	38	89	ND	100
	ND	100	ND	100	50	92	60	92	39	89	ND	100
Soup	ND		ND		25		25		16		ND	
	ND		ND		25		25		16		ND	
	ND		ND		25		25		16		ND	

^aNT, Not tested; ^bND, Toxin was not detected by mouse assay.

이는 없었다. 특히 훈연 공정히 없음에도 불구하고 시료 D($557\mu\text{g}/100\text{g}$)와 E의 경우 고압 가열 살균 공정 후의 감독률(D, 93%; E, 98%) 및 잔존 독성치(D, 평균 $40\mu\text{g}/100\text{g}$; E, 평균 $210\mu\text{g}/100\text{g}$)는 각각 훈연기름담금 통조림의 경우와 거의 일치하였다.

굴의 경우 역시 훈연 공정이 없었음에도 불구하고 고압 가열 살균 공정 후의 모든 시료에서 독소가 검출되지 않았으며 훈연기름담금 통조림의 경우와 거의 같은 감독률을 나타내었다.

野口 등^{5,6)}은 통조림 제조 실험에 의하여 독화된 가리비의 독성의 대부분이 소실되었다고 보고한바 있으며, 高田 등⁹⁾도 독화된 굴을 115°C 에서 30분 가열로 독성치의 약 90% 이상이 감소하였다고 보고하여 본 실험의 결과와 거의 일치하였다.

다. 초유지 통조림 제조에 의한 독성치의 변화

진주담치에 있어서 초유지 통조림의 제조 공정별 독성치의 변화를 Table 12와 13에 나타내었다.

진주담치의 경우 초유지 통조림에 있어서도 독성치가 낮은 시료 A($47\mu\text{g}/100\text{g}$), B($166\mu\text{g}/100\text{g}$) 및 C($295\mu\text{g}/100\text{g}$)는 앞의 실험 결과와 마찬가지로 자숙 공정에서 독성치가 규제치 이하로 감소되었으며 훈연 공정과 115°C 에서 70분간 가열 살균 공정을 거친 후에는 세 시료 모두 독소가 검출되지 않았다. 한편 규제치의 7배에 달하는 독성치를 갖은 시료 D($557\mu\text{g}/100\text{g}$)도 115°C 에서 70분간 가열 살균 공정을 거친 후에는 역시 규제치 이하로 독성치(평균 $41\mu\text{g}/100\text{g}$)가 감소하였다. 이에 비하여 고독성의 시료인 E($8,760\mu\text{g}$

Table 12. Toxicity change of blue mussel during acidifying canning process

Process	A		B		C		D		E		F	
	Toxicity Reduction ($\mu\text{g}/100\text{g}$) rate (%)	Toxicity Reduction ($\mu\text{g}/100\text{g}$) rate (%)	Toxicity Reduction ($\mu\text{g}/100\text{g}$) rate (%)	Toxicity Reduction ($\mu\text{g}/100\text{g}$) rate (%)	Toxicity Reduction ($\mu\text{g}/100\text{g}$) rate (%)	Toxicity Reduction ($\mu\text{g}/100\text{g}$) rate (%)	Toxicity Reduction ($\mu\text{g}/100\text{g}$) rate (%)	Toxicity Reduction ($\mu\text{g}/100\text{g}$) rate (%)	Toxicity Reduction ($\mu\text{g}/100\text{g}$) rate (%)	Toxicity Reduction ($\mu\text{g}/100\text{g}$) rate (%)	Toxicity Reduction ($\mu\text{g}/100\text{g}$) rate (%)	
1. Shell-stock blue mussel	84		166		295		557		8,760		3,200	
2. Steaming												
Steamed blue mussel	ND*	100	38	777	38	87	75	87	3,927	55	1,214	62
Broth	ND		ND		ND		54		820		580	
3. Canning			ND									
Canned blue mussel	ND	100	ND		41	93	41	93	278	97	96	97
	ND	100	ND		41	93	41	93	295	97	224	93
	ND	100	ND		41	93	40	93	302	97	160	95
Soup	ND		ND		N.D		28		32		27	
	ND		ND		N.D		30		32		28	
	ND		ND		N.D		28		28		28	

* ND. Toxin was not detected by mouse assay.

Table 13. Toxicity change of oyster during acidifying canning process

Process	G		H		I		J		K		L	
	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)	Toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Reduction rate (%)
1. Shell-stock oyster	740		185		657		778	0	353	0	236	0
2. Steaming												
Steamed oyster	399	46	59	68	172	74	228	71	89	75	45	81
Broth	189		41		NT*		86		15		6	
3. Canning												
Canned oyster	65	91	43	77	63	90	51	93	44	88	ND ^b	100
	84	89	42	77	54	92	60	92	42	88	ND	100
	71	90	44	76	58	91	51	93	44	88	ND	100
Soup	ND		ND.		22		23		18		ND	
	ND		ND		22		23		18		ND	
	ND		ND		22		23		18		ND	

* ND, Toxin was not detected by mouse assay.

/100g)와 F(3,200 μ g/100g)의 경우는 115 $^{\circ}$ C에서 70분간 가열 살균 공정을 거친 후에도 잔존 독성치가 평균 292 μ g/100g와 160 μ g/100g로 혼연기름담금 통조림과 보일드 통조림에 비하여 다소 높게 나타났다.

굴(740 μ g/100g)의 경우도 115 $^{\circ}$ C에서 70분간 가열 살균 공정 후 잔존 독성치가 규제치를 넘어서는 시료(84 μ g/100g)가 나오는 등 전체적으로 혼연기름담금 통조림과 보일드 통조림에 비하여 다소 높게 나타났다.

마비성패류독은 산성 조건(pH 2~4)에서는 가열에 상당히 안정하다고 알려져 있다¹⁰⁾. 본 실험에서 가열살균 공정 후, 진주담치 시료 E와 굴의 잔존 독성이 혼연기름담금 통조림과 보일드 통조림에 비하여 다소 높은 원인은 초유지 통조림의 내용물의 pH가 3 부근이었기 때문으로 사료된다.

이상의 결과로 볼 때, 통조림의 종류에 관계없이 통조림 제조 공정 중에 있어서 마비성 패류독의 감독에 결정적인 역할을 하는 공정은 고압가열살균 공정이며, 이 공정에서 독성치의 약 90%가 감독됨을 알 수 있었다.

현재 한국의 식품위생법상 규제치는 생시료에서 마비성패류독이 80 μ g/100g 이상이면 출하 및 이를 이용한 가공 생산이 금지되어 있다. 본 실험 결과, 독성치가 295 μ g/100g 이하인 시료에서는 최종 제품에서 독소가 전혀 검출되지 않았으며 독성치가 557 μ g/100g인 시료에서도 통조림 제조의 경우 독성치가 규제치 이하로 감독되어 유효 이용의 가능성을 얻을 수 있었다. 이에 비하여 독성

치가 규제치의 약 110배에 달하는 고독성의 시료 E(8,760 μ g/100g)의 경우는 115 $^{\circ}$ C에서 70분간 가열살균 공정을 거친 후 평균 98%의 감독률을 나타내었으나 잔존 독성치는 규제치의 2.5배(평균 210 μ g/100g)에 달하였다. 이 결과에 따른다면 독성치가 높은 패류는 자숙이나 통조림 제조에서 독성치가 90% 이상이 감독되어도 사람에게 중독을 일으킬 수 있는 충분한 독성치가 잔존하고 있기 때문에 철저한 홍보와 주의가 필요하지만 독성치가 295 μ g/100g 이하인 패류는 생식은 할 수 없으나 자숙이나 통조림 제조 등과 같은 가공용 원료 패류로서는 이용이 가능하다는 결론을 얻을 수 있다.

독성치가 200 μ g/100g 이하인 패류는 가공용 원료로서 이용이 가능하도록 식품위생법의 개정을 제안하는 바이다. 실제로 미국과 캐나다에서도 1995년까지는 규제치를 80 μ g/100g으로 고수하여 오다 1996년에 들어서 규제치를 160 μ g/100g으로 상향 조정한 바 있어 본 제안의 타당성을 뒷받침하여 주고 있다.

제 4 절 결론 및 요약

마비성패류독에 의하여 독화된 패류의 유효 이용 가능성을 검토하기 위하여 독소 농도 별로 진주담치와 굴을 채취, 상법에 따라 자숙과 통조림 제조에 의하여 그 감독 경향을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 자숙과 통조림 제조 공히 독성치가 낮은 시료 (353 μ g/100g 이하)는 최종 제품에서 독소가 검출되지 않거나 독성치가 규제치 이하로 떨어

졌으며 그 감독률은 68~100%이었다. 특히 통조림 제조의 경우, 규제치의 7배에 달하는 독성치를 갖은 시료 D(557 μ g/100g)와 규제치의 약 9배에 달하는 굴(778 μ g/100g)에서도 115 $^{\circ}$ C에서 70분간 가열 살균공정을 거친 후에는 잔존 독성치가 규제치 이하로 떨어졌다.

2. 독성치가 규제치의 약 110배에 달하는 고독성의 진주담치 E(8,760 μ g/100g)의 경우는 115 $^{\circ}$ C에서 70분간 가열 살균 공정을 거친 후 평균 98%의 감독률을 나타내었으나 잔존 독성치는 규제치의 2.5배(평균 210 μ g/100g)였다.
3. 안전계수를 충분히 고려하여도 독성치가 200 μ g/100g 이하인 패류는 생식은 할 수 없으나 가공용 원료 패류로서 자숙이나 통조림 제조 등과 같은 가공용 원료 패류로서는 이용이 가능하다는 결론을 얻을 수 있었다.

제 5 절 참고문헌

1. 신경남일보. 신경남일보사. 5월 15일판.(1996).
2. 장동석, 신일식, 변재형, 박영호: 진주담치의 마비성독에 관한 연구. -1986년 부산 감천만 중독 사고를 중심으로-. 한국수산학회지. 20(4), 293-300 (1987).
3. Prakash, A., Medcof, J. C. and Tennant, A. D.: Paralytic shellfish poisoning in eastern Canada. Fish. Res. Bd. Canada. 177, 1-87. (1971).
4. 宮澤啓輔, 淺川 學, 野口玉雄: 痲痺性貝毒により毒化したカキの罐詰乾

- 製品及びオイスターソース製造中における毒性の變化. 食品衛生學會誌 .36(1), 35-41 (1995).
5. 野口玉雄, 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: PSPにより毒化したホタテガイの罐詰製造中における毒性値の變化. 日本水産學會誌. 46(10), 1273-1277 (1980).
 6. 野口玉雄, 上田要一, 尾上義夫, 河野迪子, 小山絹江, 橋本周久, 竹内俊郎, 妹尾芳郎, 三島 進: PSPにより著しく毒化したホタテガイの罐詰製造および貯藏中における毒性値の變化. 日本水産學會誌. 46(11), 1339-1344 (1980).
 7. 장동석, 신일식, 구효영, 오은경, 변재형, 박영호: 한국산 주요 패류에 대한 독의 분포, 특성 및 제독에 관한 연구. 3. 마비성패류독의 제독에 관한 연구. 한국수산학회지. 21(5), 297-302 (1988).
 8. AOAC. Paralytic shellfish Poison. *In Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, 15th Ed (Kenneth, H ed) Association of Official Analytical Chemists Inc. Virginia, pp. 881-882 (1990).
 9. 高田久美代, 水田満里, 門田達尙: 麻痺性貝毒により毒化したカキの加熱による減毒. 食品衛生學會誌. 35(6), 624-630 (1994).
 10. 장동석, 신일식, 구효영, 오은경, 변재형, 박영호: 한국산 주요패류에 대한 독의 분포, 특성 및 제독에 관한 연구. 2. 진주담치에서 추출한 PSPS의 분리, 정제 및 특성에 관하여. 한국수산학회지. 21(2), 161-168 (1988).

제 4 장 통조림 제조 중에 있어서 마비성패류독 독소 성분의 변화

제 1 절 서설

Schantz et al.³⁾은 Alaska butter clam, *Saxidomona giganteus*의 수관부로부터 PSP를 분리, 정제하고 이어서 1966년 *Gonyaulax catenella*로부터 같은 독소를 분리, 정제하여 마비성패류독에 의한 패류의 독화가 먹이 연쇄에 의하여 일어난다는 것을 입증하였으며 이 패류의 학명을 따서 Saxitoxin이라고 처음 명명하였다. 그러나 그 후 Shimizu et al.⁴⁾과 Oshima et al.⁵⁾의 연구에 의하여 마비성패류독에는 여러 종류의 성분이 존재한다는 것이 밝혀졌으며 현재에는 Saxitoxin(STX) group (STX, neoSTX), Gonyautoxin(GTX) group (GTX1, 2, 3, 4), N-sulfocarbamoyl toxin group (GTX5, 6, C1, 2, 3, 4), decarbamoyl toxin group (dcSTX, dcneoSTX, dcGTX1, 2, 3, 4), deoxydecarbamoyl toxin group(doSTX, doGTX2, 3) 등 20 종류 이상이 알려져 있다(Fig. 1)⁶⁾.

우리 나라의 경우 Chang et al.²⁾이 1986년 5월에 부산 구평동에서 사망 사고를 일으킨 진주담치의 주독소 성분이 GTX1, 2, 3, 4라고 보고한 바 있으며, Lee et al.⁷⁾은 진해만의 진주담치의 경우 GTX1~4가 주성분이며 소량의 C1~2, STX, neoSTX과 미량의 decarbamoylgonyautoxin2와 3(dcGTX2, dcGTX3)이 함유되어 있었다고 보고한 바 있다. 그러나 진주담치와 굴의 독소 성분을 비교하고 또한 통조림 가공 공정 중의 독소 성분의 변화와 감독과의 관계에 대하여 보고한 논문은 전혀 없는 실

정이다.

따라서 본 연구에서는 1996년 5월에 경남 거제군 외포리에서 사망 사고를 일으킨 바 있는 진주담치(Sea mussel, *Mytilus edulis*)와 굴(Oyster, *Crassostrea gigas*)을 대상으로 독소 성분의 비교 및 통조림 가공에 따른 각 공정 별 독소 성분 및 독력의 변화에 대하여 조사하였으며 그 결과를 보고하는 바이다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 시료

실험에 제공된 시료는 1996년 5월 18일 경상남도 거제시 장목면 외포리에서 사망 사고를 일으킨 진주담치(Sea mussel, *Mytilus edulis*, 8,924 μ g/100g)와 굴(Oyster, *Crassostrea gigas*, 856 μ g/100g)이었다 (Fig. 1).

2. 통조림 제조

현재 식품 공장에서 행해지고 있는 통조림 제조법에 따라 경상남도 거제시 하청면 (주)대일수산에서 혼연기름담금 통조림을 제조하였다. 즉 패각이 붙어 있는 동결된 진주담치와 굴을 물로서 씻고 해동한 후, retort에서 105 $^{\circ}$ C, 10분간 자숙하였다. 자숙수와 자숙 패류를 각각 수거한 후 자숙 패류는 1차 110 $^{\circ}$ C, 15분간, 2차 125 $^{\circ}$ C, 15분간 혼연하였다. 혼연 패류 60g을 면실유 50ml와 함께 각B3호관에 충전하고 밀봉한 후 115 $^{\circ}$ C에서 70분간 가열 살균하였다. 자숙수 및 통조림 soup의

독력이 낮은 경우는 일정 농도로 감압 농축하여 측정하였다.

3. 독소 성분의 분석과 독력의 변화

마비성패류독 독소 성분의 분석 및 독력의 변화는 Oshima⁸⁾의 Post-column을 이용한 미량 형광 HPLC법으로 분석하였다.

가. HPLC 분석을 위한 시료의 전 처리

독화된 패류를 균질화 한 후 같은 양의 0.1N HCl과 섞어 5분간 가열하고 10,000×g에서 5~10분간 원심 분리한 후, 그 상청액을 Sep-pak C-18 cartridge column (Waters)을 통과시켰다. Column을 통과한 독성 획분 0.5ml를 한외여과(Waters Ultraferr C3GC, 10,000 dalton cut-off, 5,000×g, 5분)하여 분자량 10,000이하의 획분을 모아 HPLC 분석 시료로 하였다.

나. HPLC system

HPLC system 및 buffer (mobile phase), oxidizing reagent 등의 조건은 Oshiman⁸⁾의 방법에 따랐다 (Table 14).

다. 표준 독소

실험에 사용된 표준 독소는 日本 東北大學 農學部 Oshima로부터 분양 받은 STX, neoSTX, dcSTX, GTX1-5, dcGTX2, 3, C1-4 이었다.

Table 14. Operating conditions for HPLC analysis of paralytic shellfish poisoning toxins

Parameter	Condition of description
HPLC pump	Hitachi L-6000 with a syringe-loading sample injector (Rheodyne 7125)
Column	Reversed-phase, C8-bonded silica gel, Develosil C8-5 , 4.6×150 mm (Nomura Chemical Co.)
Mobile phase	
Flow rate	0.8 ml/min
(a) For C1-C4 toxins	Tetrabutylammonium phosphate (1 mM) adjusted to pH 5.8 with acetic acid
(b) For GTX1 to GTX6, dcGTX-2 and dcGTX3	Sodium 1-heptanesulfonate (2 mM) in 10 mM ammonium phosphate, pH 7.1
(c) For STX1 neoSTX and dcSTX	Sodium 1-heptanesulfonate (2 mM) in 30 mM ammonium phosphate, pH 7.1-acetonitrile (100+5)
Oxidizing reagent	
Flow rate	0.4 ml/min
Composition	Periodic acid (7 mM) in 50 mM potassium phosphate buffer, pH 9.0
Reaction	10 m Teflon tubing (0.5 mm id) at 65 °C in a water bath and at 85 °C in a dry oven
Acidifying reagent	
Flow rate	0.4 ml/min
Composition	0.5 M acetic acid
Detector	Fluoromonitor (Hitachi F-1050) with a 150-W xenon lamp
Excitation	330 nm
Emission	390 nm

제 3 절 결과 및 고찰

1. 통조림 제조 중 독소 성분의 변화

1996년과 1997년에 각각 채취한 진주담치와 굴의 훈연 기름 담금 통조림 제조의 각 공정 단계에 있어서 독소 조성(mole%)의 변화를 Post column HPLC 방법에 의하여 측정하였다.

생진주담치의 마비성패류독 주성분은 1996년, 1997년 공히 GTX1(1996년, 27.5 mole%; 1997년, 40.8mole%)이었으며 그 다음이 1996년에는 C1, C2, 1997년에는 GTX4이었다(Table 15, 16). 그러나 굴의 경우, 1996년에는 주성분이 C1(29 mole%), C2(22 mole%)의 저독소 성분이었으나 1997년에는 GTX1, GTX4가 주성분으로 연도에 따른 차이가 있었으며 진주담치와는 다소 다른 양상을 나타내었다(Table 17, 18). STX group의 경우는 두 시료 모두 미량으로 유의할 만한 차이는 없었다.

한편 자숙 후의 독소 성분의 변화를 보면 진주담치, 굴 공히 C1:C2, GTX1:GTX4, GTX2:GTX3의 mole%가 약 3:1의 비율로 변화한 것을 알 수 있다. 이는 중성 pH에서 가열로 인한 화학적 변화의 결과로, Oshima⁶⁾는 11번 위치에 hydroxysulfate moiety를 가지고 있는 독소는 keto-enol 평형에 의하여 epimerization이 일어나며 특히 높은 pH와 높은 온도에서 잘 일어나고, carbamate toxin group보다 N-sulfocarbamoyl toxin group에서 보다 잘 일어난다고 보고하였다. 또 플라크톤에서 생합성되는 독소는 β -epimer (GTX3, GTX4, C2, C4)이며, 패류에 독소가 축적되면 점차적으로 epimerization이 일어나

Table. 15. Change of toxin composition in blue mussel collected at 1996 during smoking canning process

Process	Toxin composition (Mole %)												
	C1	C2	C3	C4	GTX1	GTX2	GTX3	GTX4	dcGTX2	dcGTX3	neoSTX	dcSTX	STX
1. Shucked blue mussel	23.0	23.0	0.0	0.2	27.5	3.9	3.6	14.5	0.8	1.1	1.8	0.0	0.8
2. Steaming													
Steamed blue mussel	33.7	8.6	0.0	0.0	16.5	20.3	6.3	4.0	4.4	1.9	1.2	0.3	2.7
Broth	26.8	6.3	0.0	0.0	25.9	13.0	4.3	7.2	4.4	6.6	3.3	0.1	1.5
3. Smoked blue mussel	30.0	7.0	0.0	0.0	16.5	22.1	6.9	4.0	4.1	1.8	1.4	0.5	5.6
4. Canning													
Canned smoked blue mussel	0.0	0.0	0.0	0.0	4.7	3.4	1.6	0.0	1.1	1.8	0.0	44.5	43.0
Soup	0.0	0.0	0.0	0.0	7.2	4.1	1.4	0.0	1.4	2.7	0.0	42.0	41.3

Table. 16. Change of toxin composition in blue mussel collected at 1997 during smoking canning process

Process	Toxin composition (Mole %)												
	C1	C2	C3	C4	GTX1	GTX2	GTX3	GTX4	dcGTX2	dcGTX3	neoSTX	dcSTX	STX
1. Shucked blue mussel	12.9	14.1	0.0	0.0	40.8	4.0	3.3	17.6	1.8	2.2	3.4	0.0	0.0
3. Steaming													
Steamed blue mussel	18.5	5.4	0.0	0.0	25.8	25.4	6.4	7.0	3.7	1.5	2.0	0.6	3.6
Broth	13.3	3.1	0.0	0.0	36.2	15.7	3.9	11.7	3.9	6.7	3.9	0.1	1.4
4. Smoked blue mussel	17.6	4.8	0.0	0.0	25.8	23.5	6.9	7.1	3.8	1.5	1.9	0.8	6.4
5. Canning													
Canned smoked blue mussel	0.0	0.0	0.0	0.0	6.8	4.3	1.2	0.0	1.2	1.7	0.0	42.8	42.0
Soup	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	4.1	1.3	0.0	1.4	2.0	0.0	41.6	42.5

Table 17. Change of toxin composition in oyster collected at 1996 during smoking canning process

Process	Toxin composition (Mole %)												
	C1	C2	C3	C4	GTX1	GTX2	GTX3	GTX4	dcGTX2	dcGTX3	neoSTX	dcSTX	STX
1. Shucked oyster	29.0	22.0	0.0	0.0	10.3	16.7	12.0	4.9	1.9	1.8	0.4	0.0	1.0
2. Steaming													
Steamed oyster	56.5	16.3	0.0	0.0	3.6	10.9	3.8	1.2	2.5	1.1	1.1	0.0	3.0
Broth	42.7	14.6	0.0	0.0	8.1	12.7	5.5	3.1	6.9	2.5	1.8	0.0	2.2
3. Smoked oyster	52.3	14.6	0.0	0.0	3.0	9.5	4.2	0.8	3.0	3.6	0.9	1.5	6.5
4. Canning													
Canned oyster	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.9	0.8	0.0	3.4	1.2	0.0	47.5	42.9
Soup	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.8	0.0	0.0	0.6	5.1	0.0	51.0	37.5

Table 18. Change of toxin composition in oyster collected at 1997 during smoking canning process

Process	Toxin composition (Mole %)												
	C1	C2	C3	C4	GTX1	GTX2	GTX3	GTX4	dcGTX2	dcGTX3	neoSTX	dcSTX	STX
1. Shucked oyster	4.1	4.2	0.0	0.0	25.1	14.6	19.1	17.2	1.7	3.7	7.1	1.2	2.0
2. Steaming													
Steamed oyster	7.8	2.4	0.0	0.0	26.1	21.0	6.9	8.6	8.0	2.3	6.8	1.3	8.8
Broth							NT*						
3. Smoked oyster	5.9	1.7	0.0	0.0	25.6	16.5	5.0	7.8	12.5	3.9	4.3	3.2	13.6
4. Canning													
Canned oyster	0.0	0.0	0.0	0.0	3.9	2.5	0.7	0.0	2.6	0.8	0.0	47.1	42.5
Soup	0.0	0.0	0.0	0.0	3.7	2.5	0.0	0.0	1.4	1.7	0.0	48.6	42.1

* NT. Not tested

α -epimer (GTX2, GTX1, C1, C3)로 되고 $\beta:\alpha$ 의 비율이 약 1:3의 화학적 평형에 도달하게 된다고 하였다. 더욱이 이 비율은 패류에 독소가 얼마나 오랫동안 축적되어 있었는가 하는 정보도 제공한다고 보고하였다.

2. 통조림 제조 중 독력의 변화

통조림 제조 공정 중 진주담치와 굴의 각 독소 성분의 비독력 (Specific toxicity)의 변화를 측정하였다. 마비성패류독 각 독소 성분은 그 비독력이 다르기 때문에 mole%와 독력에는 뚜렷한 차이가 있다. 비독력이 가장 강한 성분은 STX($497 \mu\text{g}/\mu\text{mole}$)이며, 그 다음이 GTX1 ($494 \mu\text{g}/\mu\text{mole}$), neoSTX ($459 \mu\text{g}/\mu\text{mole}$)이다.

진주담치의 경우, 1996년과 1997년 공히 mole%가 가장 높은 GTX1이 비독력도 $4,950 \mu\text{g}/100\text{g}$ 과 $1,998 \mu\text{g}/100\text{g}$ 으로 가장 높았으며 그 다음이 GTX4, GTX3, GTX2 순이었다(Table 19, 20). 이것은 GTX1의 비독력이 STX보다는 낮지만 다른 독소 성분에 비하여서는 비독력이 높기 때문이며, GTX1-4의 독력의 합(96년, $7,814 \mu\text{g}/100\text{g}$; 97년, $2,878 \mu\text{g}/100\text{g}$)이 전체 독력의 약 88%를 점유하는 것으로 나타났다. 굴의 경우, mole%는 CI, C2 순으로 높았지만 비독력은 GTX2, GTX1, GTX3, GTX4(1996년), GTX1, GTX4, GTX3, GTX2(1997년)순으로 높은 것으로 나타나 진주담치와는 조금 다른 경향을 나타내었다. 즉 굴의 전체 독력의 약 80~84%가 GTX1-4(96년, $722 \mu\text{g}/100\text{g}$; 97년, $528 \mu\text{g}/100\text{g}$)에 의한 독력이었다(Table 21, 22).

한편, 굴과 진주담치에는 없었던 dcSTX가 자숙 및 살균 후에 나타

Table 19. Change of toxicity and toxin composition in blue mussel collected at 1996 during smoking canning process

Process	Specific toxicity (µg/100g)														Total toxicity (µg/100g)
	C1	C2	C3	C4	GTX1	GTX2	GTX3	GTX4	GTX5	dcGTX2	dcGTX3	neoSTX	dcSTX	STX	
1. Shucked blue mussel	26	400	0	0	4,950	466	490	1,908	0	90	146	308	0	140	8,924
2. Steamed blue mussel	26	104	0	0	2,066	1,668	600	370	0	360	180	140	20	334	5,868
Broth	2	8	0	0	366	120	46	74	0	40	70	42	2	30	800
3. Smoked blue mussel	22	84	0	0	2,016	1,766	640	354	0	328	168	162	28	692	6,260
4. Canning															
Canned blue mussel	0	0	0	0	28	12	8	0	0	4	8	0	132	250	442
Soup	0	0	0	0	4	2	0	0	0	0	0	0	10	18	34

Table 20. Change of toxicity and toxin composition in blue mussel collected at 1997 during smoking canning process

Process	Specific toxicity (µg/100g)														Total toxicity (µg/100g)
	C1	C2	C3	C4	GTX1	GTX2	GTX3	GTX4	GTX5	dcGTX2	dcGTX3	neoSTX	dcSTX	STX	
1. Shucked blue mussel	4	66	0	0	1,998	130	122	628	0	58	82	144	0	0	3,244
2. Steamed blue mussel	2	10	0	0	502	302	94	100	0	48	22	36	6	72	1,214
Broth	0	2	0	0	296	84	24	70	0	20	42	30	0	12	580
3. Smoked blue mussel	2	6	0	0	374	224	76	76	0	42	14	26	6	94	938
4. Canning															
Canned blue mussel	0	0	0	0	14	6	2	0	0	2	2	0	46	88	160
Soup	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	6	14	24

Table. 21. Change of toxicity and toxin composition in oyster collected at 1996 during smoking canning process

Process	Specific toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)														Total toxicity ($\mu\text{g}/100\text{g}$)
	C1	C2	C3	C4	GTX1	GTX2	GTX3	GTX4	GTX5	dcGTX2	dcGTX3	neoSTX	dcSTX	STX	
1. Shucked oyster	4	46	0	0	220	232	194	76	0	26	30	8	0	20	856
2. Steaming															
Steamed oyster	6	28	0	0	66	130	52	16	0	30	16	18	20	56	438
Broth	2	10	0	0	56	56	28	16	0	30	12	12	0	16	238
3. Smoked oyster	4	12	0	0	64	118	36	14	0	28	12	14	28	64	394
4. Canning															
Canned oyster	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2	2	0	28	48	82
Soup	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	4	0	24	36	68

Table. 22. Change of toxicity and toxin composition in oyster collected at 1997 during smoking canning process

Process	Specific toxicity (µg/100g)														Total toxicity (µg/100g)
	C1	C2	C3	C4	GTX1	GTX2	GTX3	GTX4	GTX5	dcGTX2	dcGTX3	neoSTX	dcSTX	STX	
1. Shucked oyster	0	4	0	0	240	50	118	120	0	10	26	64	6	20	660
2. Steaming															
Steamed oyster	0	0	0	0	66	20	12	16	0	16	4	16	2	22	174
Broth									NT*						
3. Smoked oyster	0	0	0	0	76	18	10	18	0	24	8	12	4	40	212
4. Canning															
Canned oyster	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	14	24	40
Soup	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	8	12	22

* NT. Not tested

나고 미량이었던 dcGTX2와 dcGTX3의 독력이 증가한 것은 중성 pH N-sulfocarbamoyl toxin group (C1, C2)의 가수분해로 인한 decarbamoyl toxin group (dcSTX, dcGTX2, 3)의 생성 때문이며. 이 반응은 가열하였을 때 더욱 빨라지며 C2가 C1보다 빨리 가수분해 된다고 한다⁶⁾. 그리고 STX의 독력이 증가한 것은 가열로 인한 N-OH toxin group(GTX1, GTX2, neoSTX)의 감소에 따른 N-H toxin group(GTX2, GTX3, STX)의 증가 때문인 것으로 사료된다. 통조림 살균 후의 독력의 변화를 보면, C1, C2는 굴, 진주담치 공히 모두 파괴되었고 GTX group의 경우 GTX4가 가장 먼저 감소되었으며 그 다음으로 GTX1과 GTX3가 감소하였다(Fig. 2와 Fig. 3). 그러나 dcSTX과 STX은 살균 후에도 높은 독력을 유지하고 있었다(Fig. 4와 Fig. 5).

이상의 결과로 볼 때, 우리 나라에서 검출되는 마비성패류독의 주 성분은 mole%로 볼 때는 C1, C2 및 GTX1, GTX2로 나타났으나, 비독력으로 보아서는 GTX1-4가 주요 독소 성분임을 알 수 있었다. 내열성의 경우, GTX group중에서는 GTX4가 내열성이 가장 약하였고 GTX2가 내열성이 강한 것으로 나타났다. 진주담치에서 GTX1이 살균 후에도 28 μ g/100g이 남아 있었던 것은 최초 함량이 높았기 때문으로 사료된다. 그리고 고압가열살균을 한 후에도 dcSTX과 STX은 높은 독력을 유지하고 있는 것으로 볼 때, 이 두 성분이 마비성패류독의 모든 성분 중 내열성이 가장 강한 것을 알 수 있었다.

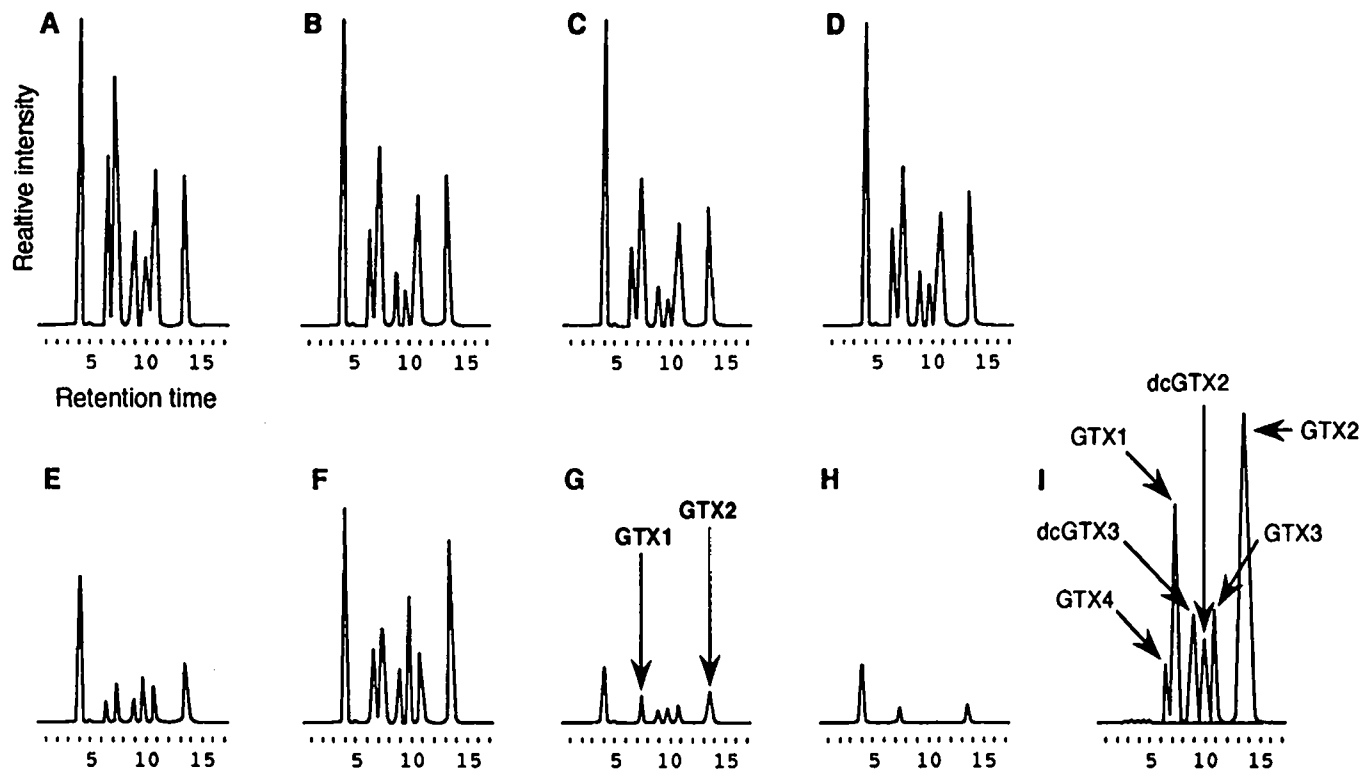


Fig. 2. HPLC chromatograms of GTX fractions in blue mussel during smoking canning process.

- | | | |
|-------------------------|------------------------|------------------------|
| A, shucked blue mussel; | B, thawed blue mussel; | C, drip; |
| D, steamed blue mussel; | E, steamed broth; | F, smoked blue mussel; |
| G, canned blue mussel; | H, soup; | I, standard GTX toxins |

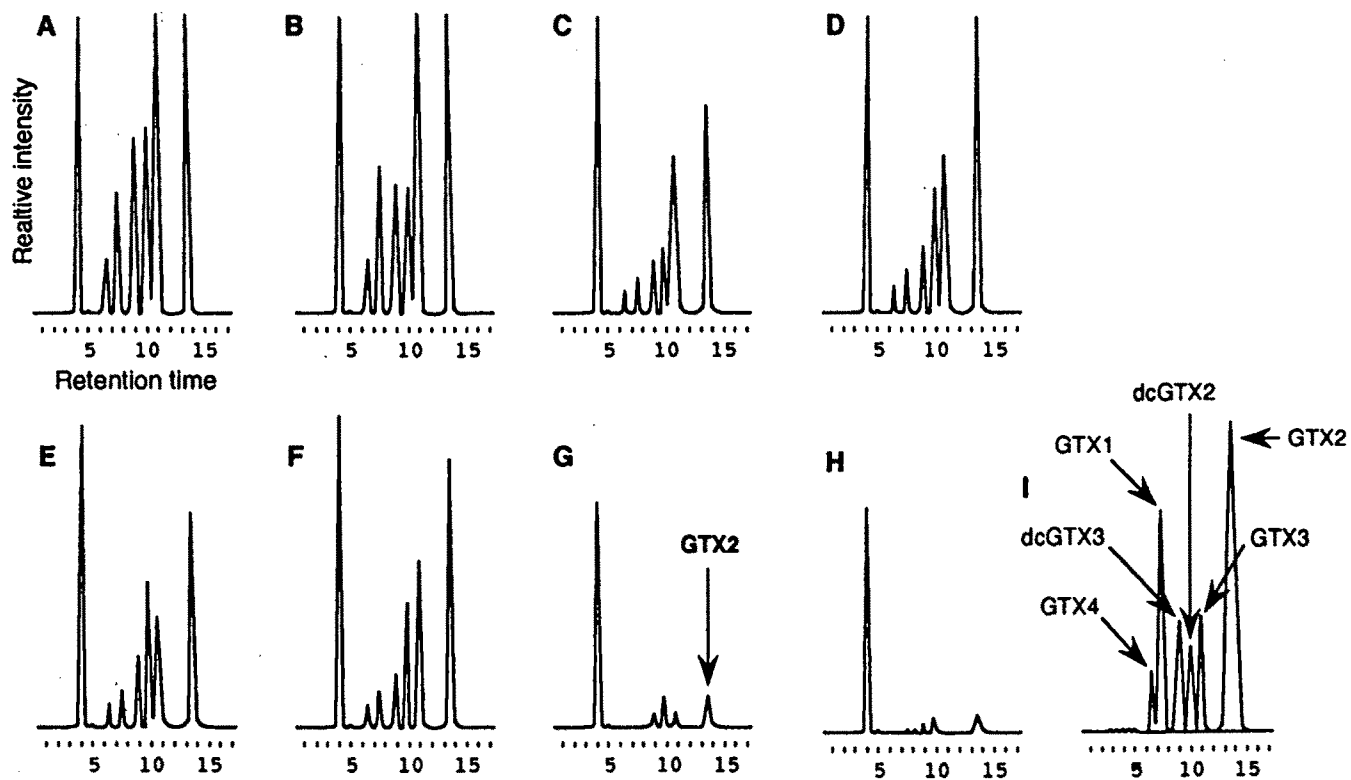


Fig. 3. HPLC chromatograms of GTX fractions in oyster during smoking canning process.

A, shucked oyster;
D, steamed oyster;
G, canned oyster;

B, thawed oyster;
E, steamed broth;
H, soup;

C, drip;
F, smoked oyster;
I, standard GTX toxins

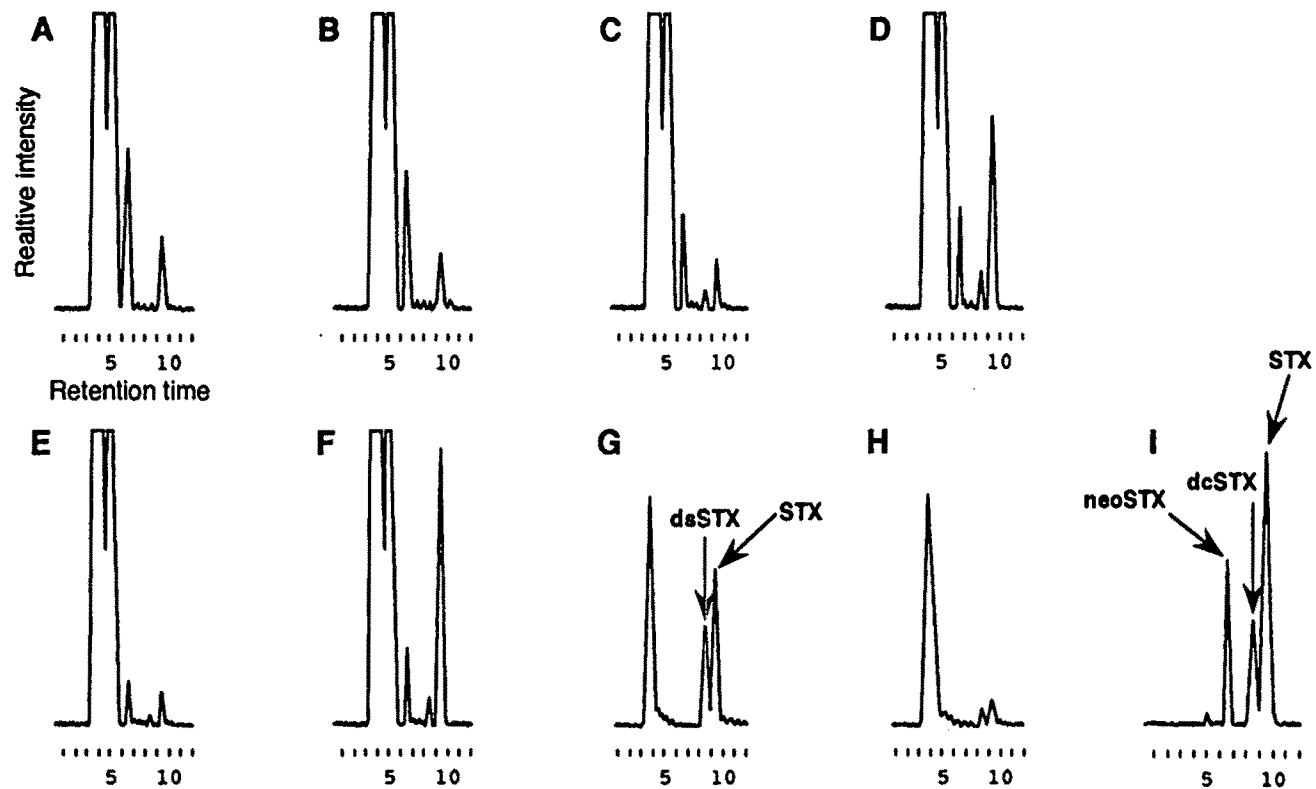


Fig. 4. HPLC chromatograms of STX fractions in blue mussel during smoking canning process.

A, shucked blue mussel;
D, steamed blue mussel;
G, canned blue mussel;

B, thawed blue mussel;
E, steamed broth;
H, soup;

C, drip;
F, smoked blue mussel;
I, standard STX toxins

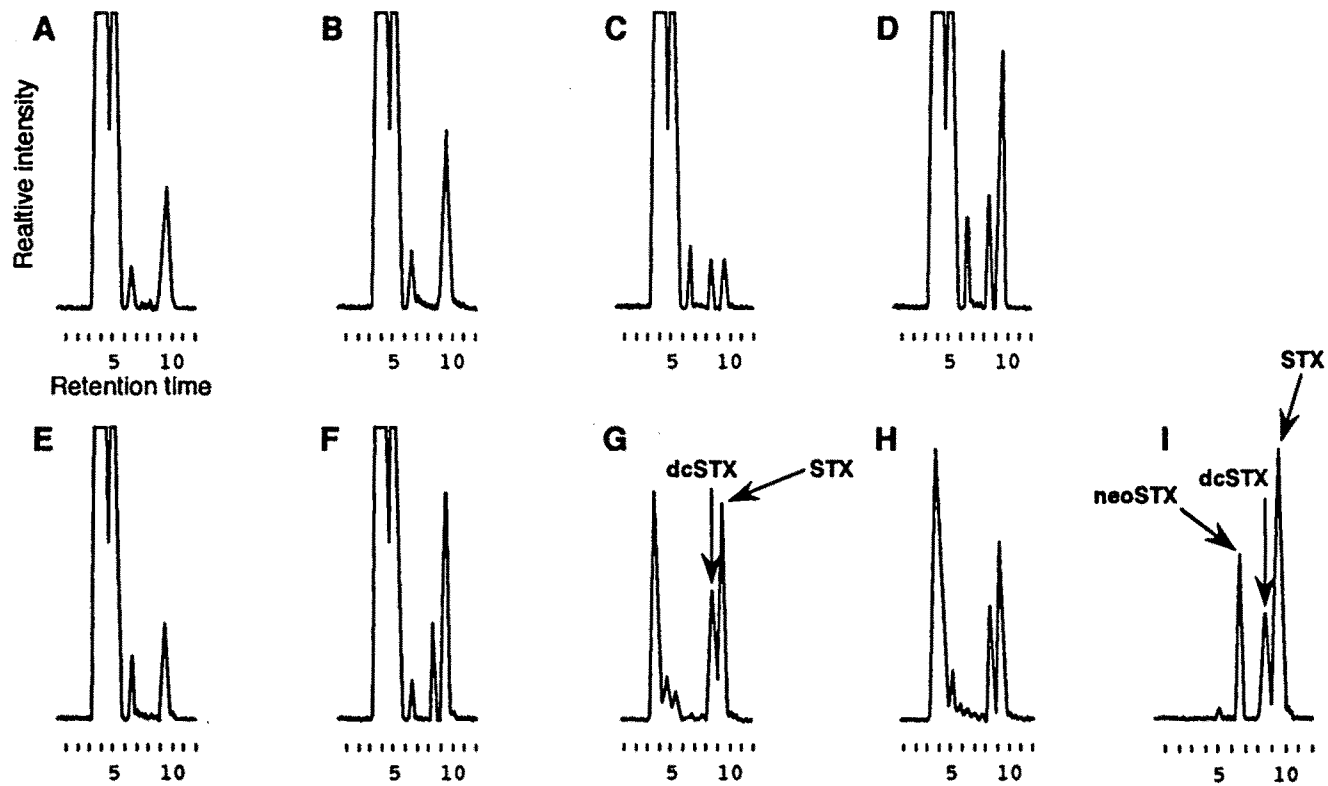


Fig. 5. HPLC chromatograms of STX fractions in oyster during smoking canning process.

A, shucked oyster;

B, thawed oyster;

C, drip;

D, steamed oyster;

E, steamed broth;

F, smoked oyster;

G, canned oyster;

H, soup;

I, standard STX toxins

제 4 절 결론 및 요약

1. 거제도 외포리에서 사망 사고를 일으킨 진주담치 및 굴의 마비성 패류독 주성분은 mole%의 경우는 C1, C2, GTX1 및 GTX2이었으며 비독력의 경우에는 GTX1, 2, 3, 4이었다. 그러므로 사망 사고를 일으킨 원인 독소 성분은 GTX1, 2, 3, 4인 것을 알 수 있었다.
2. 내열성의 경우, GTX group 중에서는 GTX4가 내열성이 가장 약하였고 GTX2가 내열성이 강한 것으로 나타났다. 진주담치에서 GTX1이 살균 후에도 $28\mu\text{g}/100\text{g}$ 이 남아 있었던 것은 최초 함량이 높았기 때문으로 사료된다. 그리고 고압가열살균을 한 후에도 dcSTX과 STX은 높은 독력을 유지하고 있는 것으로 볼 때, 이 두 성분이 마비성패류독의 모든 성분 중 내열성이 가장 강한 것을 알 수 있었다.

제 5 절 참고문헌

1. 신경남일보. (1996) 신경남일보사. 5월 15일판.
2. 장동석, 신일식, 변재형, 박영호. (1987) 진주담치의 마비성독에 관한 연구. -1986년 부산 감천만 중독 사고를 중심으로-. 한국수산학회지. 20(4), 293-300.
3. Schantz, E. J., J. D. Mold, D. W. Stranger, J. Shavel, F. J. Riel, J. P. Bowden, J. M. Lynch, R. S. Wyler, B. Reigel and H. Sommer. (1957) Paralytic shellfish poison IV. A procedure for the isolation and purification of the poison from toxic clams and mussel

- tissues. J. Am. Chem. Soc. 79, 5230-5235.
4. Shimizu, Y., M. Alam, Y. Oshima and W. E. Fallon. (1975) Presence of four toxins in red tide infested clams and cultured *Gonyaulax tamarensis* cells. Biochem. Biophys. Res. Commun. 66, 731-737.
 5. Oshima, Y., L. J. Buckley, M. Alam and Y. Shimizu. (1977) Heterogeneity of paralytic shellfish poisons. Three new toxins from cultured *Gonyaulax tamarensis* cells, *Mya arenaria* and *Saxidomus giganteus*. Comp. Biochem. Physiol. 57C, 31-34.
 6. Oshima, Y. (1995) Chemical and enzymatic transformation of paralytic shellfish toxins in marine organisms. In Harmful Marine Algal Blooms. (Lassus, P., Arzul, G., Erard, E., Gentien, P. and Marcaillou, C. ed) Lavoisier, Intercept Ltd. 475-480.
 7. Lee, J. S., J. K. Jeon, M. S. Han, Y. Oshima and T. Yasumoto. (1992) Paralytic shellfish toxins in the mussel, *Mytilus edulis* and dinoflagellate *Alexandrium tamarense* from Jinhae Bay, Korea. Bull. Korean Fish. Soc. 25(2), 144-150.
 8. Oshima, Y. (1995) Postcolumn derivatization liquid chromatographic method for paralytic shellfish toxins. J. AOAC Inter. 78(2), 528-532.

제 5 장 마비성패류독의 내열성에 관하여

제 1 절 서설

마비성패류독에 의한 식중독 사건의 대부분이 조리된 패류를 먹고 발생하지만, 마비성패류독에 의하여 독화된 패류를 감독시키는 가장 일반적인 방법은 가열이다. 본 연구의 1차년도 보고서에서 우리는 통조림 가공에 의한 마비성패류독의 감독률이 약 90% 정도인 것을 보고한 바 있다¹⁾. 이 결과는 통조림 가공이 마비성패류독에 의하여 독화된 패류를 감독시키는데 가장 효율적이고 실질적인 방법이라는 것을 의미한다. 그러나 가열에 의한 마비성패류독의 감독에 있어서, 생진주담치에 있는 마비성패류독, 0.1N HCl로 추출한 조독소, 정제한 독소 (GTX group와 STX group) 등 독소의 형태에 따른 가열 kinetics에 관하여서는 아직까지 연구 보고가 없다.

따라서 본 연구에서는 가열 온도에 따라 통조림 가공 원료로 쓸 수 있는 마비성패류독의 독성치 설정을 위하여 여러 온도에서 독소의 형태에 따른 내열성을 조사하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 시료

실험에 제공된 시료는 1996년 5월 18일 경상남도 거제시 장목면 의

포리에서 사망 사고를 일으킨 진주담치(Sea mussel, *Mytilus edulis*, 8,924 μ g/100g)이었다.

2. 마비성패류독의 정제

독소의 정제는 Noguchi et al.²⁾의 방법에 준하였다. 즉, 독화된 진주담치의 중장선을 취하여 pH 2.0으로 조정된 80% ethanol을 3배량 가하여 균질화 한 다음 원심분리하여 상청액을 취하고 rotary evaporator로 ethanol을 제거하였다. 그리고 다시 dichloroethane (CH₂Cl₂)과 분액여두로서 지방 제거 작업을 여러 번 되풀이하여 모은 독소 용액을 다시 농축하여 활성탄 처리를 한 후 Bio Gel P-2 resin을 이용한 column chromatography로 독성이 강한 획분을 모아서 진공농축하고, Bio-Rex 70 column chromatography로 독소 group별로 분획하였다. Gonyautoxin group은 0~0.03M 초산용액으로, saxitoxin group은 0.03~1.0M 초산용액으로 linear gradient 방법에 의하여 용리, 내열성 시험에 제공하였다.

3. 내열성 시험

마비성패류독의 내열성 시험은 독화된 진주담치육 균질액, 산추출 조독소액, 정제독소 등 4 종류의 독소에 대하여 실시하였다. 가열은 각 독소액을 16×150mm Pyrex screw-capped culture tubes에 분주하여 ethylene glycol을 넣은 순환항온수조에서 시료의 중심 온도가 90, 100, 110, 120℃에 도달한 후 각각 일정 시간 가열하여 mouse bioassay와 HPLC 분석을 병행하여 독력을 측정하였다. 그리고 각 온

도 별로 thermal reduction time (TRT) curve, 반응속도상수(k)를 구하였고, 반응속도상수를 이용하여 D-value 및 z-value를 구하였으며 시료의 중심 온도는 두 개의 tube에 증류수를 넣고 뚜껑을 통하여 thermocouple (O.F. Ecklund, Cape Coral, Florida)을 삽입하고 epoxy로 밀봉한 후 가열 온도를 조절하였다.

4. 독성 시험 (Mouse bioassay)

내열성 시험에 제공된 시료의 독력의 측정은 AOAC³⁾의 마비성패류독 정량 방법에 따라 ICR계 mouse 수컷(체중 19~21g)을 이용하여 실시하였다.

5. 표준 독소

실험에 사용된 표준 독소는 구입 또는 日本 東北大學 農學部 大島로부터 분양 받은 STX, neoSTX, dcSTX, GTX1-5, dcGTX2,3, C1-4이었다.

제 3절 결과 및 고찰

1. Thermal reduction time (TRT) curve

독화된 진주담치육 균질액, 산 추출 조독소액, 정제독소 등 4 종류의 독소 대한 90, 100, 110 및 120℃에 있어서의 감독률을 plot하여 TRT curve를 작성하였으며 그 결과는 Fig. 6, 7, 8 및 9와 같다.

마비성패류독의 감독은 대부분의 미생물에서 나타나는 것과 같이

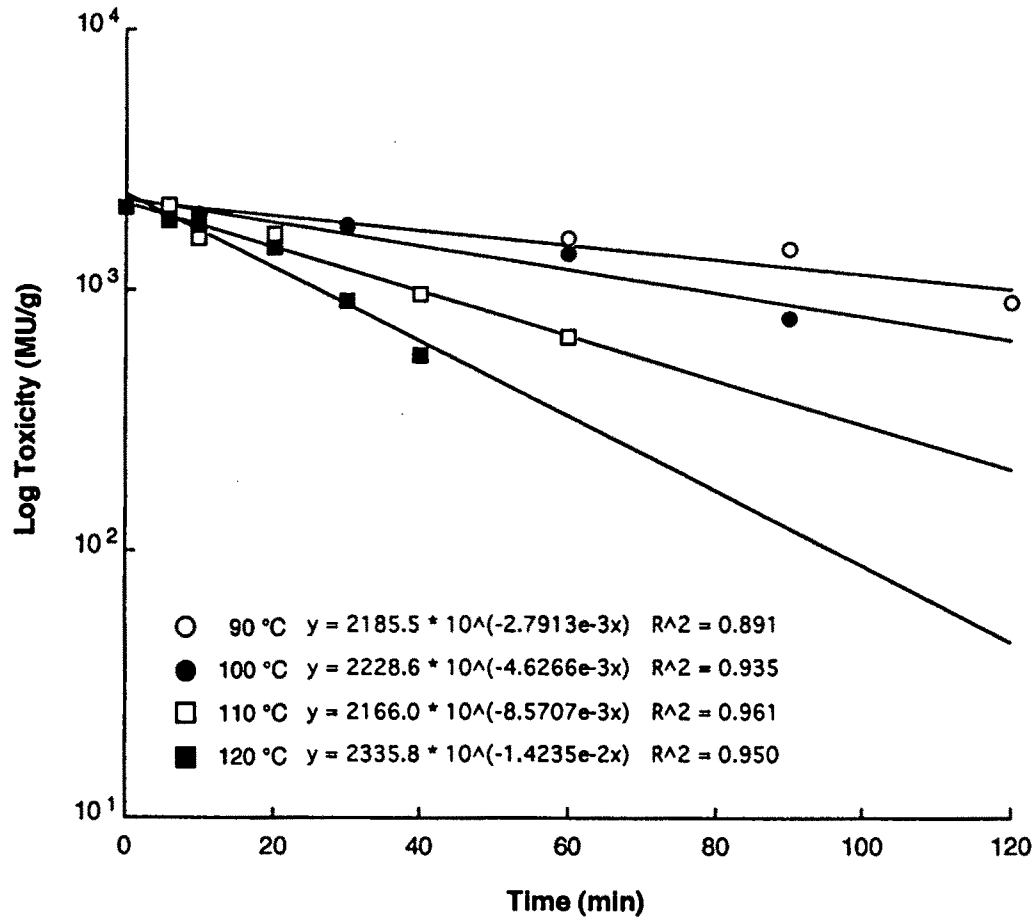


Fig. 6. Thermal reduction time curve of toxic digestive gland homogenate of blue mussel

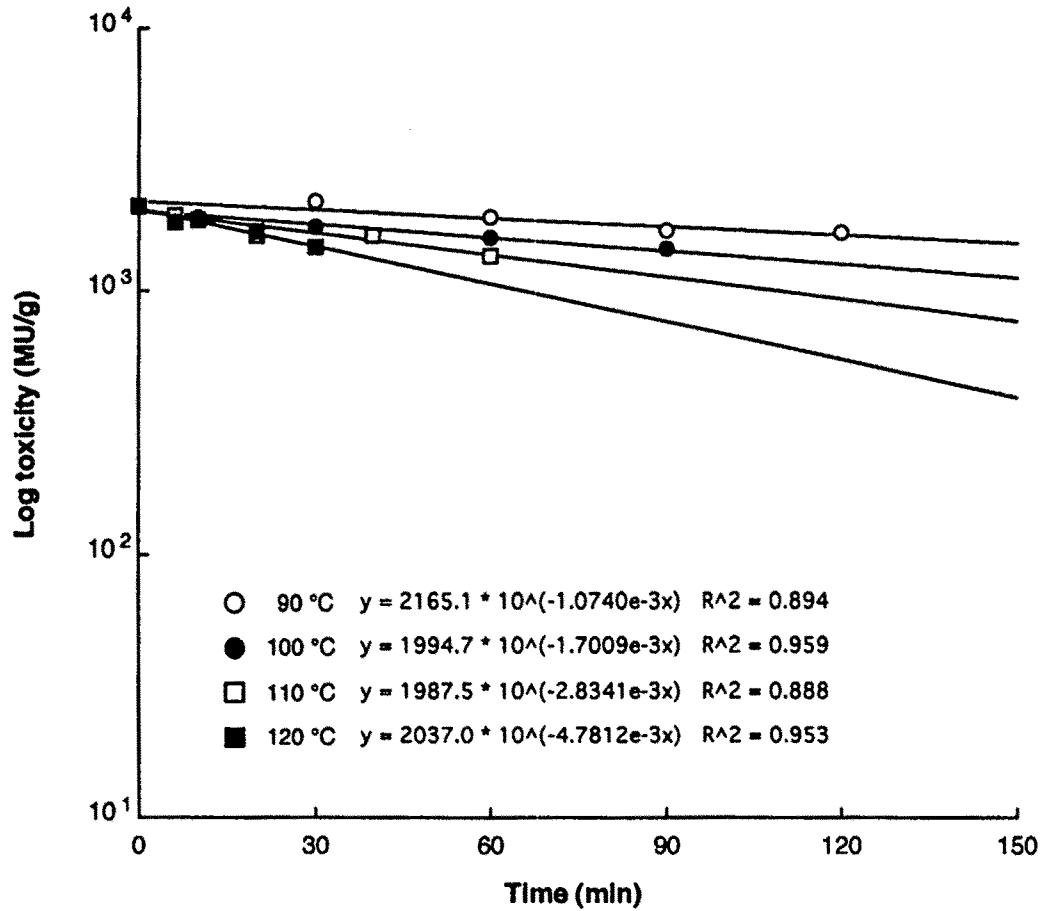


Fig. 7. Thermal reduction time curve of crude PSP from toxic blue mussel

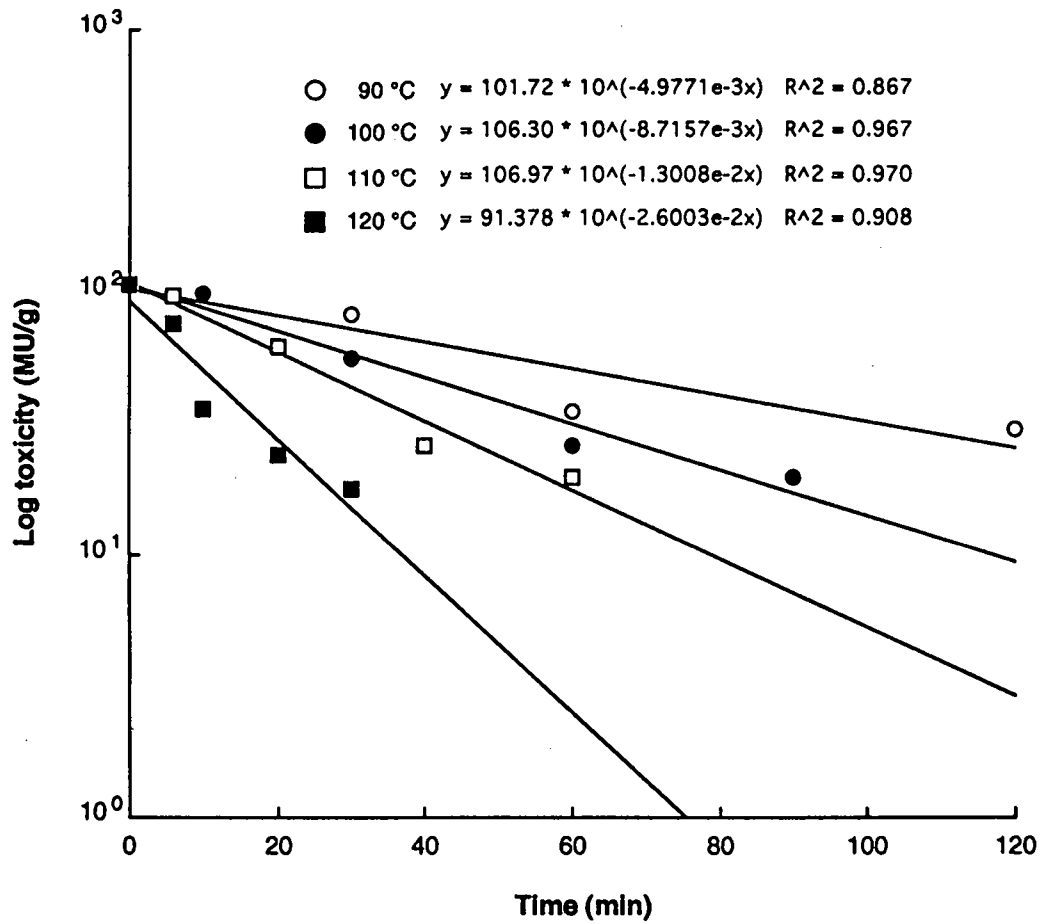


Fig. 8. Thermal reduction time curve of purified GTX group from toxic blue mussel.

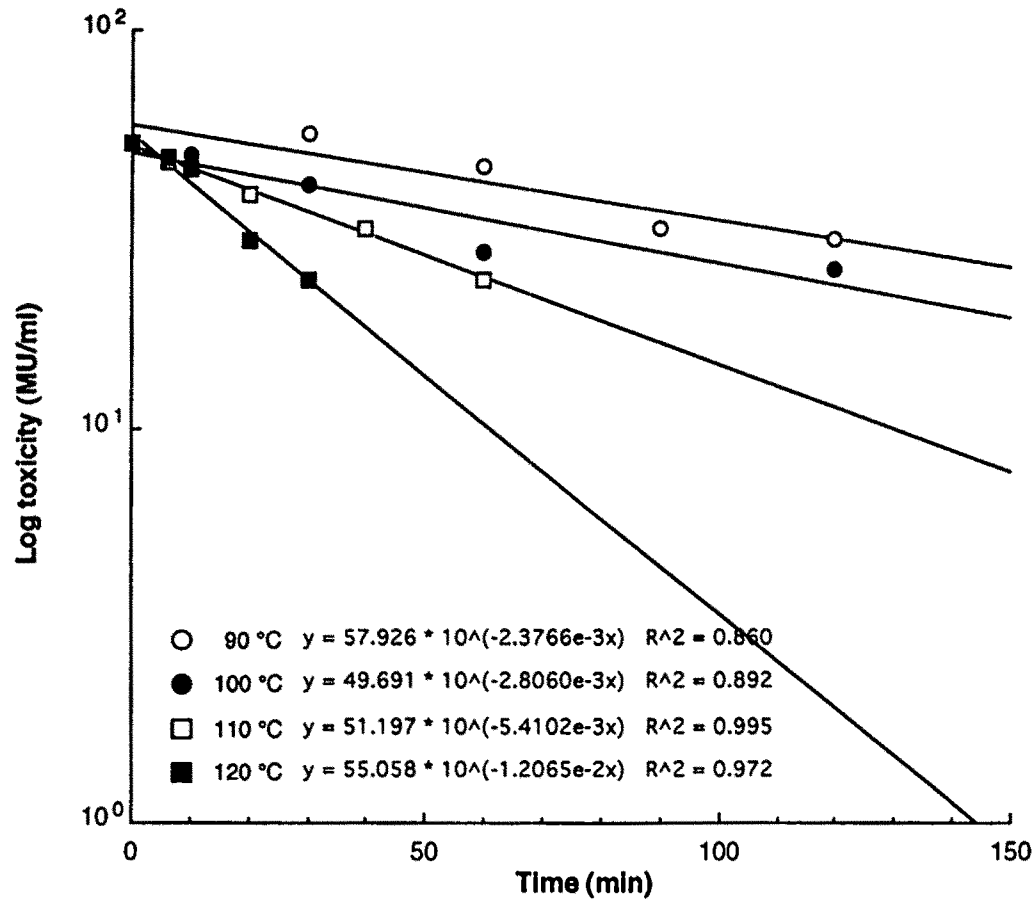


Fig. 9. Thermal reduction time curve of purified STX group from toxic blue mussel.

1차 방정식에 의하여 감소하였으며, 산 추출 조독소가 내열성이 가장 강한 것으로 나타났다. 정제독소에 있어서는 STX group이 GTX group보다 내열성이 강한 것으로 나타나 1차년도 보고서와 같은 결과를 보여주었다.

2. 반응속도상수 (Rate constant, k)

독화된 진주담치육 균질액, 산추출 조독소액, 정제독소 등 4 종류의 독소에 대한 온도별 반응속도상수를 plot하여 작성한 결과는 Fig. 10, 11, 12 및 13과 같으며, 4종류의 독소에 대한 각 온도별 반응속도상수는 Table 23과 같다. 그리고 반응속도상수는 다음 식에 의하여 구하였다.

$$\text{Log} \frac{N_n}{N_0} = - \frac{k}{2.303} t$$

k : 반응속도상수(sec⁻¹)

N₀ : 초기독력

N_n : t 시간 가열 후의 독력

t : 가열 시간

독화된 진주담치육 균질액, 산 추출 조독소액, GTX group, STX group 등 4 종류의 반응속도상수는 각각 3.28×10⁻², 1.20×10⁻², 5.88×10⁻², 2.58×10⁻²이었다. 이 결과들 또한 산 추출 조독소가 가장 내열성이 강한 것을 증명한다.

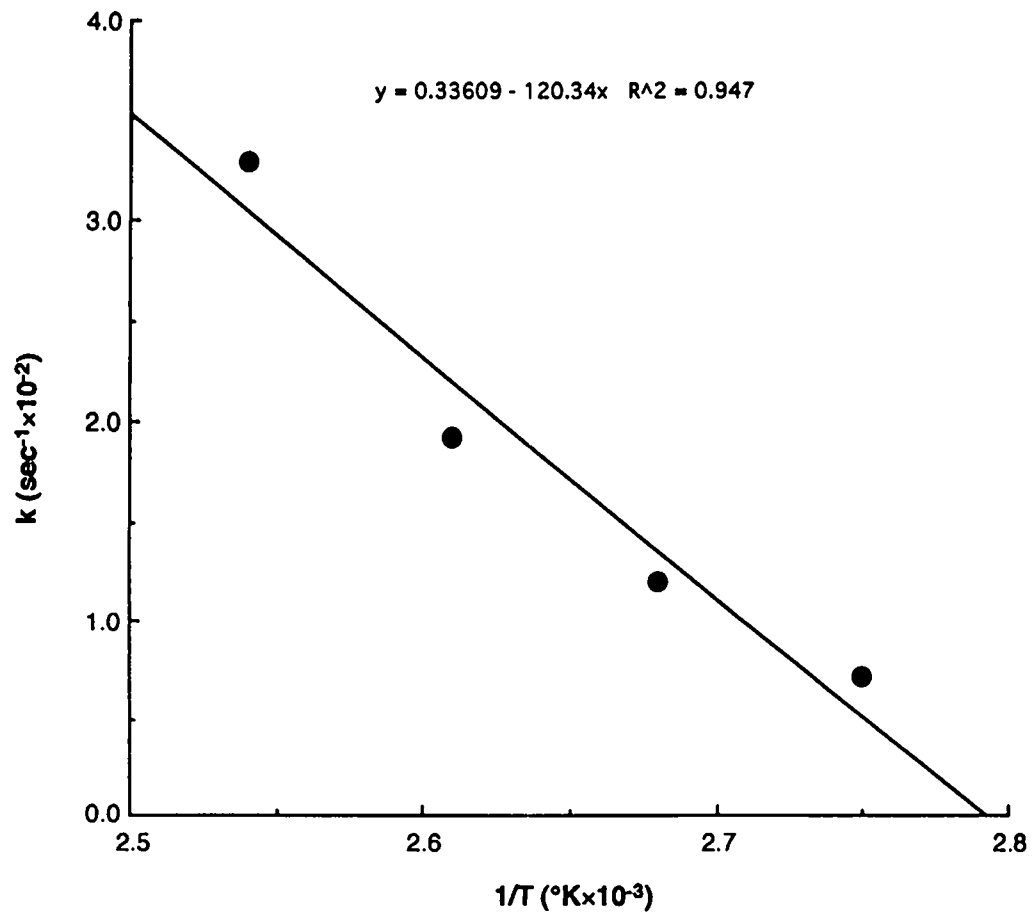


Fig. 10. Rate constant (k) for toxic digestive gland homogenate of blue mussel

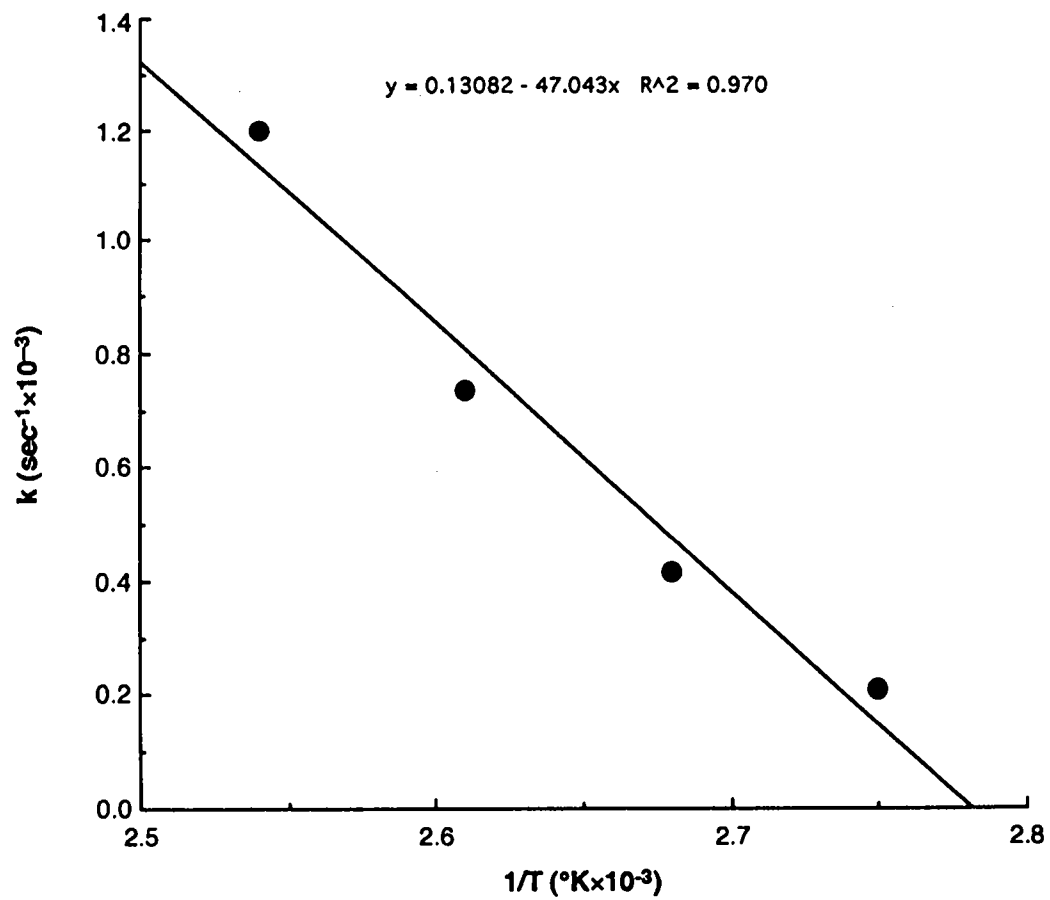


Fig. 11. Rate constant (k) for crude PSP from toxic blue mussel.

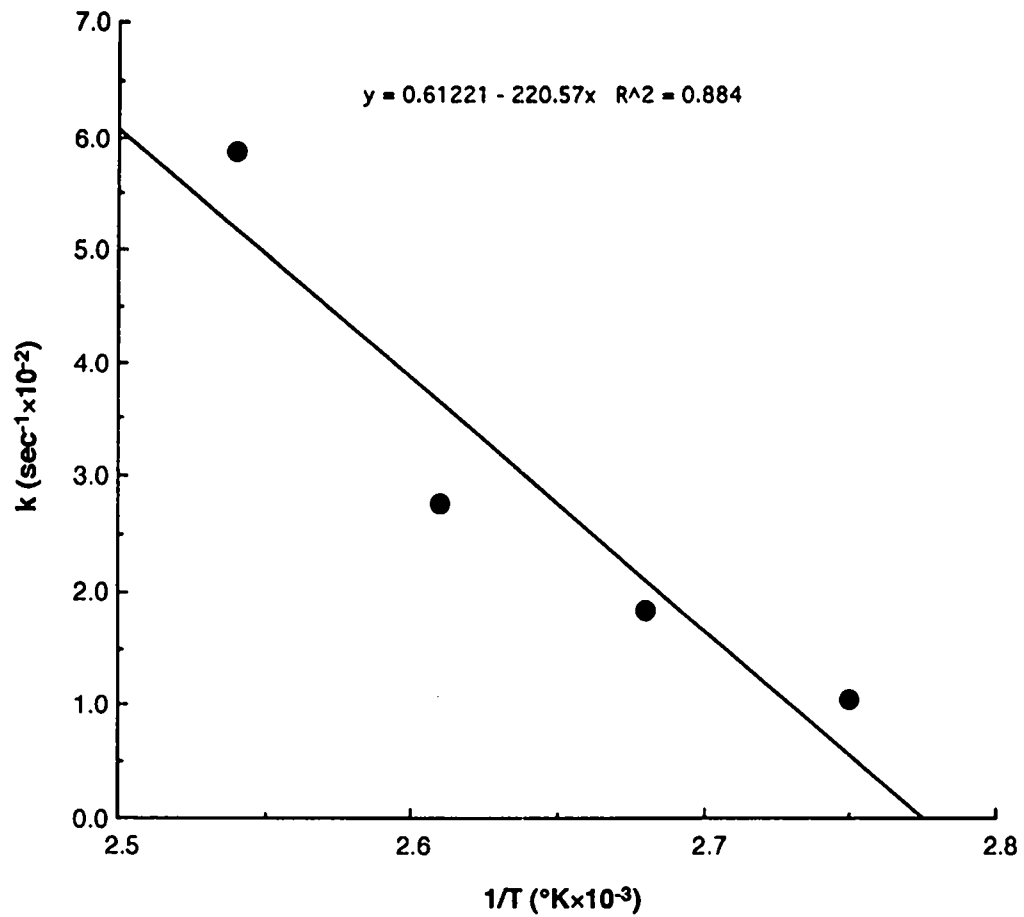


Fig. 12. Rate constant (k) for purified GTX group from toxic blue mussel

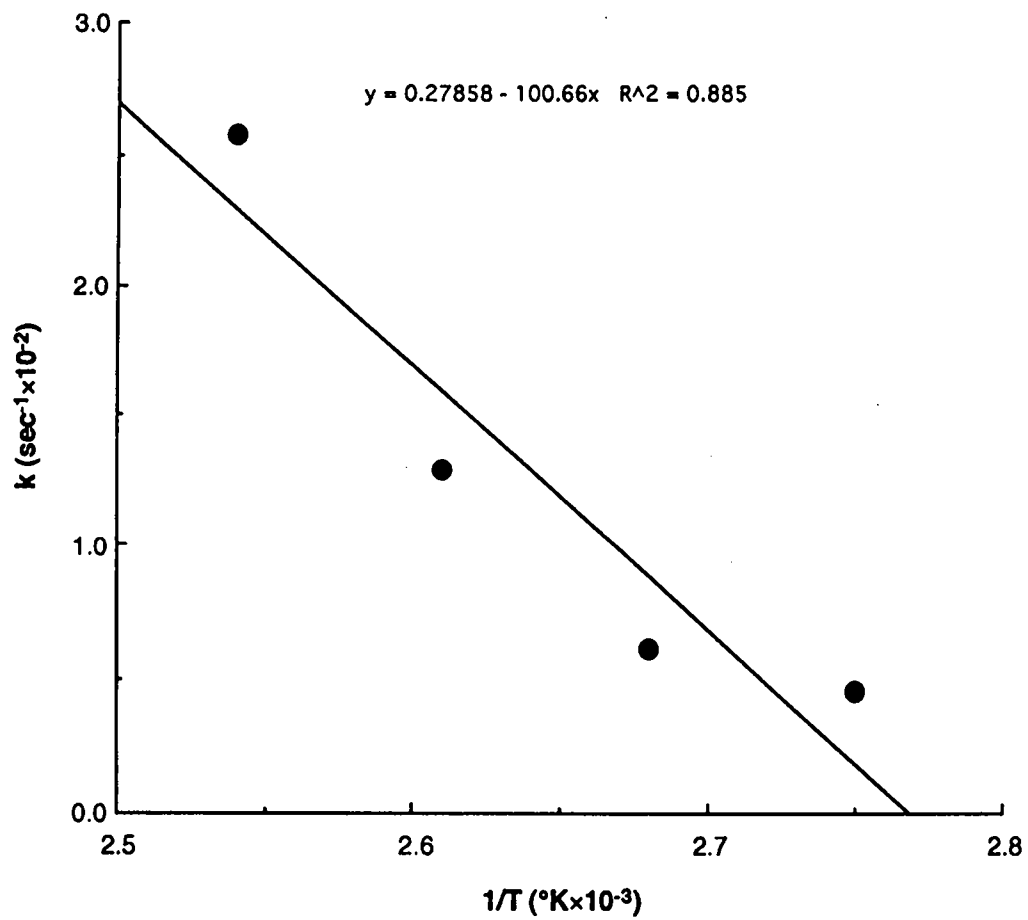


Fig. 13. Rate constant (k) for purified STX group from toxic blue mussel

Table 23. Rate constant (k) of various type of PSP toxin from blue mussel

Temperature (1/T, °K×10 ⁻³)	Rate constant (k, sec ⁻¹)			
	Blue mussel homogenate	Crude toxin	GTX group	STX group
2.75	7.12×10 ⁻³	2.08×10 ⁻³	1.04×10 ⁻²	4.58×10 ⁻³
2.68	1.12×10 ⁻²	4.16×10 ⁻³	1.84×10 ⁻²	6.10×10 ⁻³
2.61	1.92×10 ⁻²	7.33×10 ⁻³	2.76×10 ⁻²	1.29×10 ⁻²
2.54	3.28×10 ⁻²	1.20×10 ⁻²	5.88×10 ⁻²	2.58×10 ⁻²

이 반응속도상수를 이용하면 일정한 온도에서 마비성패류독에 의하여 독화된 패류 중 통조림 가공 원료로서 적합한 독소함량을 갖은 패류와 그 패류에 대한 살균 조건을 정확하게 설정할 수 있다. 예를 들어 독력이 $200\mu\text{g}/100\text{g}$ 인 독화된 진주담치 육균질액의 독력을 마비성패류독 규제치인 $80\mu\text{g}/100\text{g}$ 으로 감소시키는 데에는 90°C 에서는 약 128분, 100°C 에서는 약 82분, 110°C 에서는 약 48분, 120°C 에서는 약 28분이 걸린다. 이러한 결과는 최초 독력이 $200\mu\text{g}/100\text{g}$ 인 패류의 경우, 통조림 살균 공정 후 잔존 독력이 규제치인 $80\mu\text{g}/100\text{g}$ 이하로 감소시키는 데에는 현재의 살균 조건(115°C , 70분)으로는 충분하다는 것을 입증한다.

3. Decimal reduction time value (D-value)

반응속도상수를 이용하여 구한 독화된 진주담치육 균질액, 산 추출 조독소액, 정제독소 등 4 종류의 독소의 각 온도별 D-value는 Table 24와 같다.

실험된 모든 온도에서, 4 종류의 독소 중 GTX group의 D-value가 가장 짧았다. 우리 나라에서 주로 검출되는 마비성패류독 독소성분은 주로 GTX group이다. 따라서 GTX group을 기준으로 살균 조건을 결정하는 것이 바람직하나, 100°C 이상에서 가열할 경우 GTX group은 화학적 변환에 의하여 STX group으로 변환되므로 독성치의 감소에 변화가 올 수 있다. 그러므로 살균 조건은 생패류육을 대상으로 결정하는 것이 가장 바람직한 것으로 사료된다.

D-value와 가열 시간을 plot하여 각 온도에서 TDT curve를 작

Table 24. Decimal reduction time of various type of PSP toxin from blue mussel

Temperature (°C)	Decimal reduction time (D-value, min)			
	Blue mussel homogenate	Crude toxin	GTX group	STX group
90	323	1107	221	503
100	192	554	125	378
110	120	314	83	179
120	70	192	39	89

성, z-value를 구한 결과는 Fig. 14, 15, 16 및 17과 같다.

제 4 절 결론 및 요약

독화된 진주담치 육 균질액, 산추출 조독소액, 정제된 GTX group, STX group 등 4 종류의 독소 대한 90, 100, 110 및 120℃에 있어서의 내열성을 조사하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 독화된 진주담치 육 균질액, 산추출 조독소액, GTX group, STX group 등 4 종류의 반응속도상수는 각각 3.28×10^{-2} , 1.20×10^{-2} , 3.28×10^{-2} , 5.88×10^{-2} , 2.58×10^{-2} 이었다.
2. 실험된 모든 온도에서, 4 종류의 독소 중 GTX group의 D-value가 가장 짧았다.
3. 반응속도상수를 이용한 살균온도 산정에 있어서, 최초 독력이 $200 \mu\text{g}/100\text{g}$ 인 독화된 진주담치 육의 경우, 독력을 마비성패류독 규제치인 $80 \mu\text{g}/100\text{g}$ 으로 감소시키는 데에는 90℃에서는 약 128분, 100℃에서는 약 82분, 110℃에서는 약 48분, 120℃에서는 약 28분이 걸렸다.
이러한 결과는 최초 독력이 $200 \mu\text{g}/100\text{g}$ 인 패류의 경우, 자숙 공정에서 약 70%의 감독이 되므로 통조림 살균 공정의 현재 조건 (115℃, 70분)으로는 충분하다는 것을 입증한다.

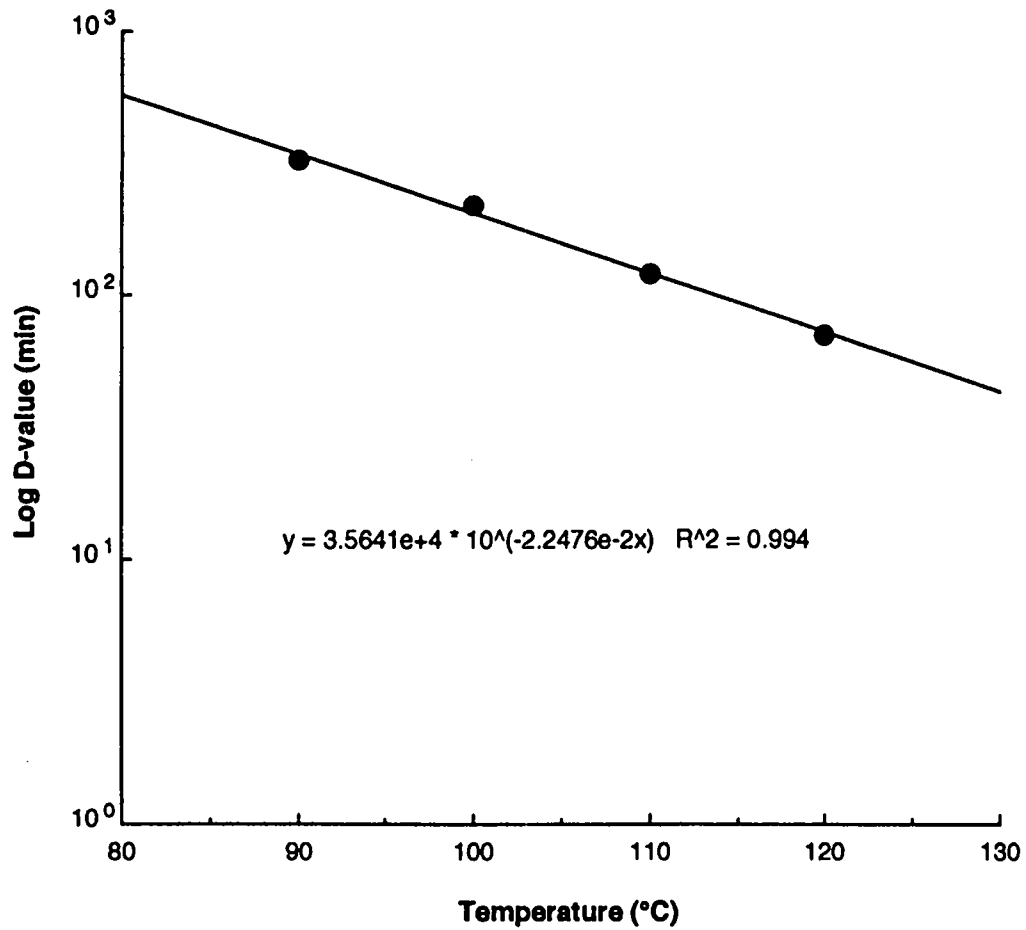


Fig. 14. TDT curve of toxic digestive gland of blue mussel (z-value=45°C)

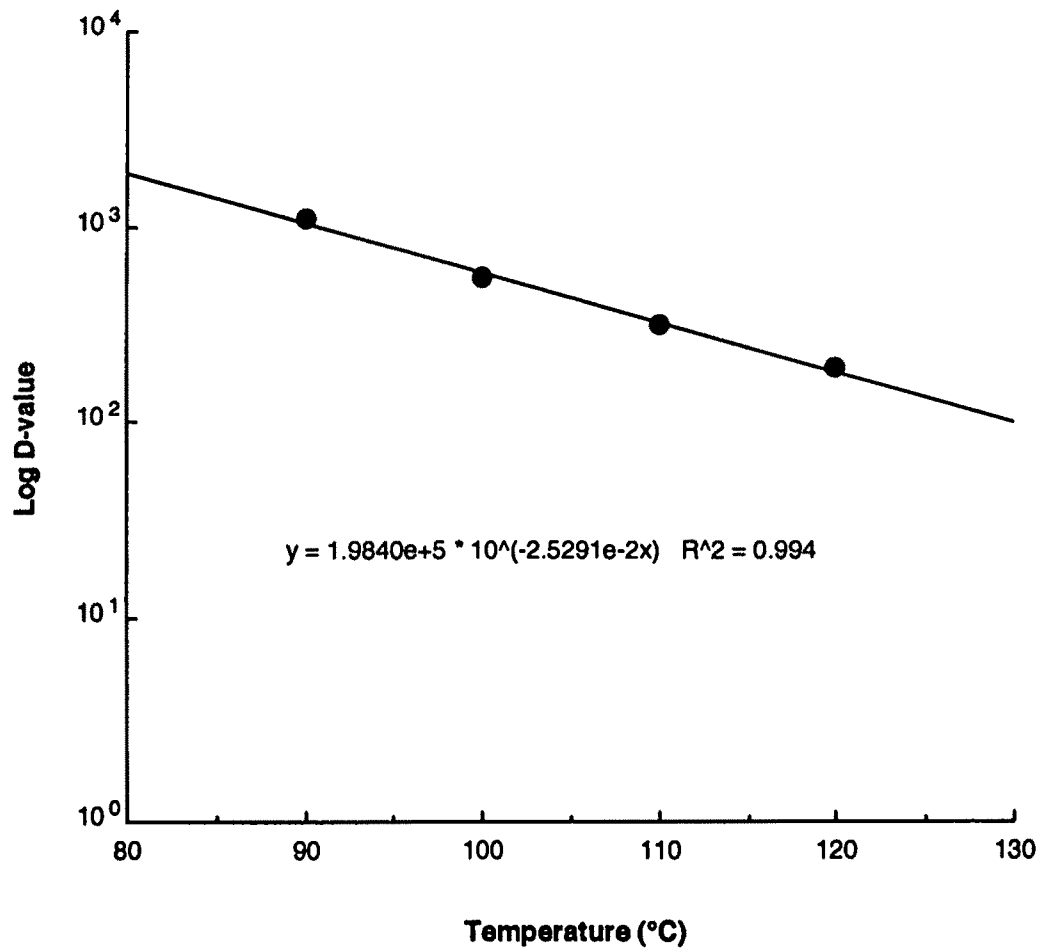


Fig. 15. TDT curve of crude PSP from toxic blue mussel (z-value=40°C)

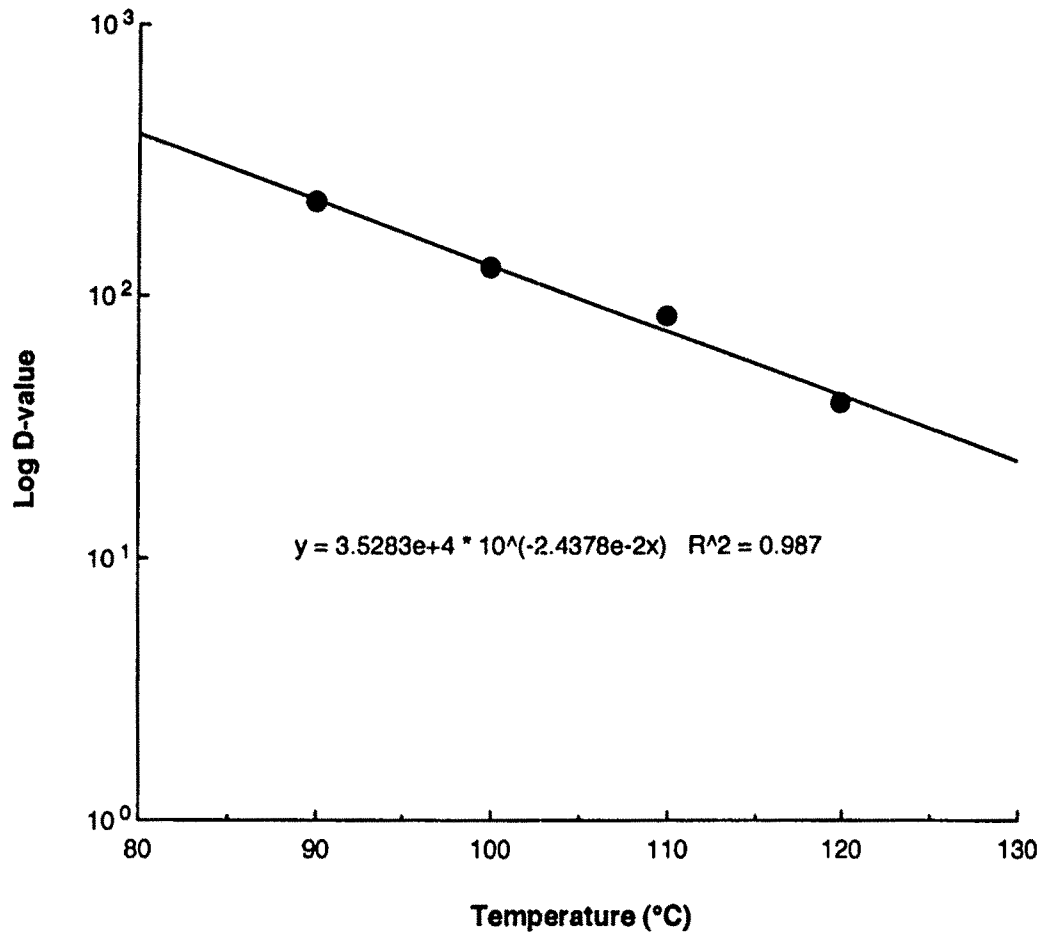


Fig. 16. TDT curve of purified GTX group from toxic blue mussel (z-value=41°C)

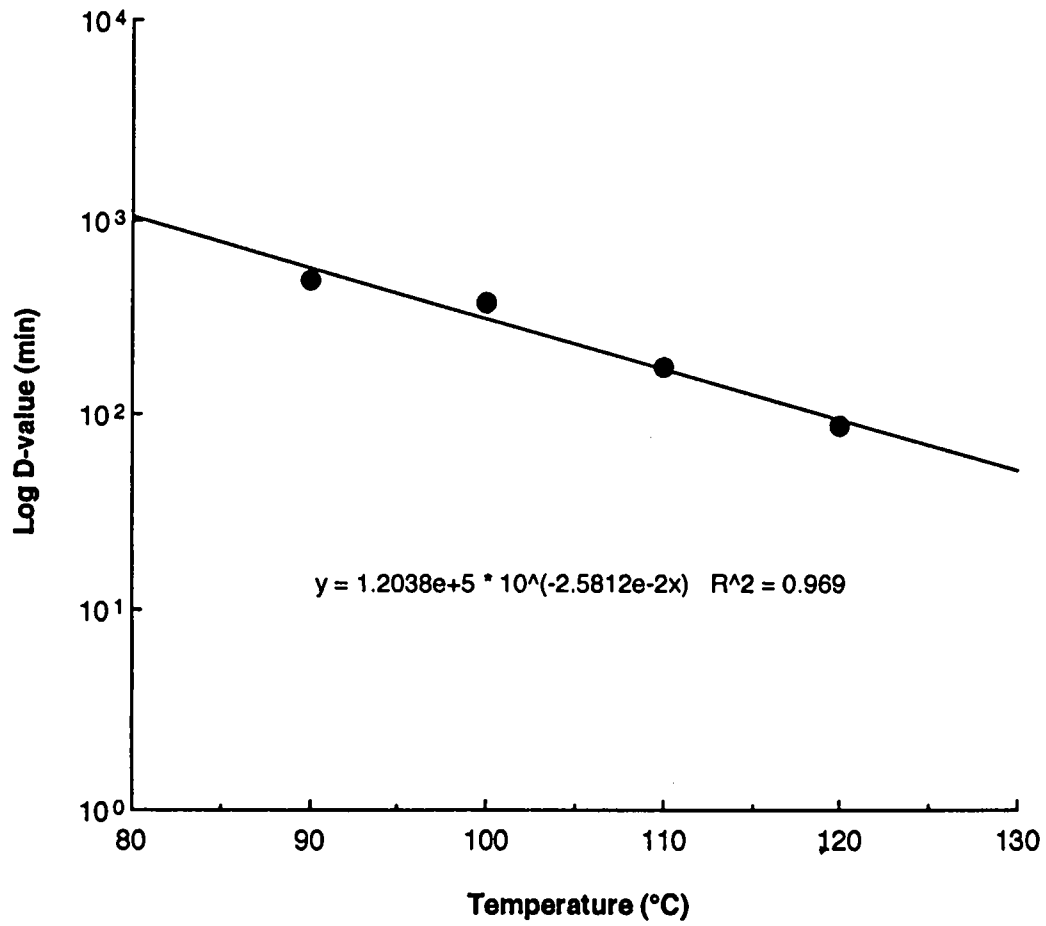


Fig. 17. TDT curve of purified STX group from toxic blue mussel (z-value=39°C)

제 5 절 참고문헌

1. Kim, Y. M., S. H. Choi, S. J. Kim, S. B. Suh, H. S. Pyun, D. S. Chang and I. S. Shin. (1996) Studies for Reestablishment of Approval Toxin Amount in Paralytic Shellfish Poison-Infested Shellfish. 1. Toxicity Change in Paralytic Shellfish Poison-Infested Blue mussel, *Mytilus edulis* and Oyster, *Crassostrea gigas* during Boiling and Canning Process. J. Korean Fish. Soc. 29(6), 893-899.
2. Noguchi, T., Y. Ueda, K. Hashimoto and H. Seto. (1981). Isolation and Characterization of gonyautoxin-1 from the toxic digestive gland of scallop, *Patinopecton yessoensis*. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 47(9), 1227-1231.
3. AOAC. (1990) Paralytic shellfish Poison. In *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, 15th Ed (Kenneth, H ed) Association of Official Analytical Chemists Inc. Virginia, pp. 881-882.

제 6 장 총괄 결론 및 요약

식품에서의 마비성패류독(Paralytic shellfish poison)의 법적 허용 기준치는 일률적으로 $80\mu\text{g}/100\text{g}$ 또는 이에 상응하는 정도로 되어 있으며, 독소 함량이 허용 기준치 이상일 경우에는 패류의 채취를 전면적으로 금지하므로써 양식 어민과 가공업계에 큰 타격을 주고 있는 실정이다. 또 패류에서의 독소 함량이 허용 기준치 이상이라도 가열하면 독력이 감소 또는 제거될 수 있다는 연구 결과가 있으나 이들의 연구 결과가 국한된 종류의 패류에 대한 시험 정도 일뿐 아니라 실험에 사용된 패류의 독화 정도가 약하여 이 연구 결과를 근거로 하여 가공용 패류에 대한 허용 기준치를 설정하기에는 미흡하기 때문에 가공용 원료의 수급 불능으로 인한 가공 유통업계의 경영 악화가 날로 극심해져 가고 있다.

따라서 여러 가지 가공 방법에 따른 마비성 패류독의 감독 및 제독 경향을 정확히 구명하여 가공용 원료로 사용될 패류에 대하여서는 허용 기준치를 생식용과는 구분하여 설정하는 것이 어민 소득 증대와 수산물 가공 수출업계의 경제적 손실을 방지하고 국제 경쟁력을 강화하기 위하여 시급한 실정이다.

이에 본 연구에서는 가공용 원료로 사용되는 패류의 마비성패류독 최대 허용기준치와 살균 조건을 재설정 하기 위하여 여러 가지 가공 처리 시의 감독 또는 제독 경향을 구명하였고, 통조림 가공 시의 독소 성분과 독력의 변화, 독소의 형태에 따른 내열성을 조사하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 자숙과 통조림 제조 공히 독성치가 낮은 시료 A($47\mu\text{g}/100\text{g}$), B($166\mu\text{g}/100\text{g}$) 및 C($295\mu\text{g}/100\text{g}$)는 최종 제품에서 독소가 검출되지 않거나 독성치가 규제치 이하로 떨어졌으며 그 감독률은 87~100%이었다. 특히 통조림 제조의 경우, 규제치의 7배에 달하는 독성치를 갖은 시료 D($557\mu\text{g}/100\text{g}$)와 규제치의 약 9배에 달하는 굴($740\mu\text{g}/100\text{g}$)에서도 115°C 에서 70분간 가열 살균 공정을 거친 후에는 잔존 독성치가 규제치 이하로 떨어졌다.
2. 독력이 규제치의 약 110배에 달하는 고독성의 시료 E($8,760\mu\text{g}/100\text{g}$)의 경우는 115°C 에서 70분간 가열 살균 공정을 거친 후 평균 98%의 감독률을 나타내었으나 잔존 독성치는 규제치의 2.5배(평균 $210\mu\text{g}/100\text{g}$)이었다.
3. 안전계수를 충분히 고려하여도 독성치가 $200\mu\text{g}/100\text{g}$ 이하인 패류는 가공용 원료로서 이용이 가능하다는 결론을 얻을 수 있었다.
4. 거제도 외포리에서 사망 사고를 일으킨 진주담치 및 굴의 마비성패류 독 주성분은 mole%의 경우는 C1, C2, GTX1 및 GTX2이었으며 비독력의 경우에는 GTX1, 2, 3, 4이었다. 이 결과로 볼 때, 사망 사고를 일으킨 원인 독소 성분은 GTX1, 2, 3, 4인 것을 알 수 있었다.
5. 내열성의 경우, GTX group 중에서는 GTX4가 내열성이 가장 약하였고 GTX2가 내열성이 강한 것으로 나타났다. 진주담치에서 GTX1이 살균 후에도 $28\mu\text{g}/100\text{g}$ 이 남아 있었던 것은 최초 함량이 높았기 때문으로 사료된다. 그리고 고압가열살균을 한 후에도 dcSTX과 STX은 높은 독력을 유지하고 있는 것으로 볼 때, 이 두 성분이 마비성패류 독의 모든 성분 중 내열성이 가장 강한 것을 알 수 있었다.

6. 독화된 진주담치육 균질액, 산추출 조독소액, GTX group, STX group 등 4 종류의 반응속도상수는 각각 3.28×10^{-2} , 1.20×10^{-2} , 3.28×10^{-2} , 5.88×10^{-2} , 2.58×10^{-2} 이었다.
7. 실험된 모든 온도에서, 4 종류의 독소 중 GTX group의 D-value가 가장 짧았다.
8. 반응속도상수를 이용한 살균온도 산정에 있어서, 최초 독력이 $200 \mu\text{g}/100\text{g}$ 인 독화된 진주담치육의 경우, 독력을 마비성패류독 규제치인 $80 \mu\text{g}/100\text{g}$ 으로 감소시키는 데에는 90°C 에서는 약 128분, 100°C 에서는 약 82분, 110°C 에서는 약 48분, 120°C 에서는 약 28분이 걸렸다.
9. 최초 독력이 $200 \mu\text{g}/100\text{g}$ 인 패류의 경우, 자숙 공정에서 약 70%의 감독이 되므로 통조림 살균 공정 후 잔존 독력이 거의 없으므로 현재의 살균 조건 (115°C , 70분)으로는 충분하다는 것이 입증되었다.