*J. Fd Hyg. Safety 14(3), 265-269 (1999)*

# 진주담치와 굴 통조림의 저장기간에 따른 마비성 패류독의 변화

김영만
*동의대학교 식품영양학과*

# Changes in the Toxicity of Paralytic Shellfish Poison during Storage of Canned Blue Mussel (*Mytilus Edulis*) and Oyster (*Crassostrea Gigas*)

**Young Man Kim**
*Department of Food Science and Nutrition, Dong-eui University, Pusan 614-714, Korea*

**ABSTRACT** - Paralytic shellfish poison threatens public health most seriously from April to early May every year and gives adverse effects on export of these products. Major shellfish products exported were canned oyster, *Crassostrea gigas* and blue mussel, *Mytilus edulis*. Toxicities of canned shellfishes with toxin of low levels were mostly inactivated during the processing; in contrast, residual toxicity was of great concern with canned products from highly toxic shellfishes. This study was to provide basic data to establish food safety measure by evaluating the changes of toxicity during 2 year storage of canned products with toxic blue mussel and oyster. Any significant difference was not observed between two samples. Boiled can and smoked can showed inactivation of toxicity to some extent, whereas acidified can did not show reduction of toxicity even after 2 year storage. In case the initial toxicity of shellfish was high long term storage could not inactivate the toxicity of the canned product.

**Key word** □ Paralytic shelltish poison, Blue mussel, Oyster

마비성패류독(paralytic shellfish poison, PSP)은 태평양 및 대서양 연안에서 오래 전부터 발생하여 독소가 동정되기 전부터 많은 희생자를 낸 바 있으며, 근년에는 연안 오염과 더불어 세계 도처에서 그 발생이 보고되고 있다.[1-3]

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

우리 나라에서도 1993년 12월 1일 공포된 식품위생법에 의거 패류의 독성치가 80 μg/100 g 이상인 경우는 패류의 채취, 판매를 규제하고 있다.

우리나라에서의 마비성패류독은 주로 남해안 일원의 폐쇄 내만에서 2월부터 6월 사이에 발생하는 것으로 밝혀져 있으며 주 양식대상 품종인 굴과 진주담치의 수확기와 중복되고 있다.[4-5]

마비성패류독은 매년 4월과 5월 초에 정점을 이루어서 국민보건을 위협하고 있고 수산물 수출에 타격을 주고 있다. 현재 수출 주력 상품으로 굴과 진주담치 통조림이 있는데 독력이 낮은 제품은 통조림 제조 과정에서 대부분의 독이 파괴되나 독력이 높은 원료로 제조한 통조림은 잔존독이 문제가 되고 있다.[6-7] 이 잔존독이 보관 기간에 따라 통조림 속에서의 감독 여부는 중요한 것이라고 생각되지만 아직 이에 대한 연구 결과가 없다. 그러므로 본 연구에서 독화된 진주담치와 굴로 제조된 통조림을 장기 저장하면서 독력 변화를 측정하여 식품위생 대책을 세우는데 필요한 자료를 제공하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 시료

경상남도 거제시 하청면 칠천도 앞바다의 양식 굴과 진주담치를 채취하여 독성이 높은 것을 골라 거제시 하청면

의 대일수산(주)에서 통조림으로 가공하였다. 제조된 통조림을 2년간 상온에서 보존하면서 시료로 제공하였다.

### 통조림 제조

패각이 붙어 있는 진주담치와 굴을 물로 씻은 후, retort에서 105°C, 10분간 자숙하여 박신하였다.

훈연기름담금 통조림은 박신한 패류를 1차 110°C에서 15분간, 2차 125°C에서 15분간 훈연하고, 훈연 진주담치와 굴 86 g을 면실유 20 ml와 함께 각B3호관에 충진하였다.

보일드 통조림은 박신한 진주담치와 굴 100 g을 5% NaCl 용액 20 ml와 함께 각B3호관에 충진하였다.

초유지 통조림은 박신한 진주담치와 굴 100 g을 초유지 23 ml(면실유 1000 ml, paprika 1.7g, chilly oil 0.8 g로 제조하여 20 ml, acetic acid 3 ml)와 함께 각B3호관에 충진하였다.

각각 충진된 것을 밀봉한 후 115°C에서 70분간 살균하였다.

### 독소 추출 및 독력 검사

독소 추출(Fig. 1) 및 mouse assay를 통한 독력 검사는

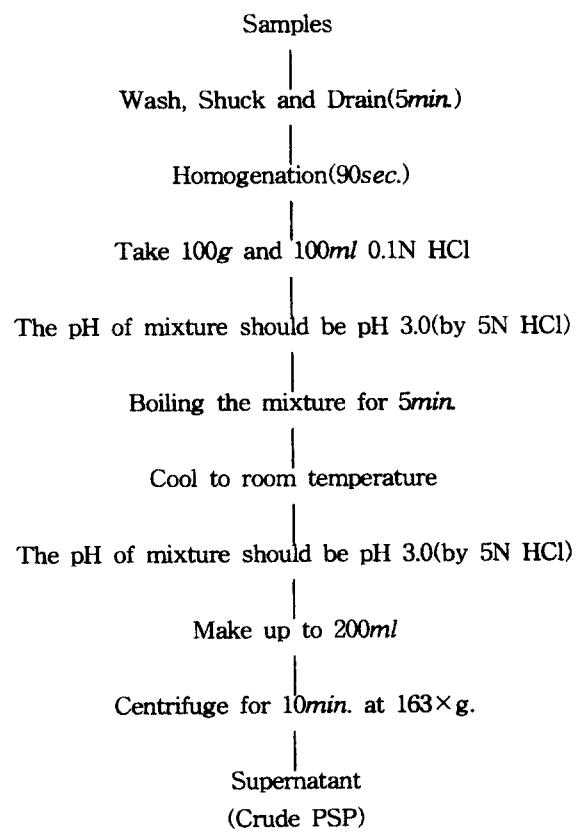


**Fig. 1. Acid extraction of Paralytic shellfish poison(PSP).**

Official methods of analysis of the association of official analytical chemists(A. O. A. C., 1995) 표준 방법에 따랐고,[8] 실험에 사용된 동물은 체중 18~20 g되는 Institude cancer research(ICR)계 mouse 수컷을 사용하였다. 먼저 독소 함량을 알고 있는 표준독소 용액 1ml를 ICR mouse에 복강주사하여 독소 1 μg에 해당하는 mouse unit(MU)를 나타내는 conversion facter(CF value)를 Sommer의 표[9]에 의하여 다음과 같이 구하였다.

CF value = A÷(W×T)
A: 표준독소 용액 1 ml에 들어 있는 독소 함량(μg)
W: 실험동물의 체중에 대한 MU
T : 실험동물의 사망 시간에 대한 MU

이 때 표준독소 용액은 단계희석하여 희석된 표준독소 용액 1 ml 씩을 각각 5마리의 ICR mouse에 복강주사하여 사망 시간이 5~7분이 되는 희석용액으로 CF value를 구하며 시료에서 추출한 조독소 용액의 독소함량 측정도 같은 방법의 동물 시험을 통하여 다음 식으로 구한다.

P = W×T×CF value×200
P : 시료 100 g에 들어 있는 독소량
W : 실험동물의 체중에 대한 MU
T : 실험동물의 사망 시간에 대한 MU
200 : 희석배수

## 결과 및 고찰

### 보일드 통조림

96년에 경남 거제도 일원에 진주담치의 독화가 심하게 일어나서, 그 지역의 진주담치를 채취하여 생시료의 독소가 547 μg/100 g인 것과 2120 μg/100 g인 것을 취하여 보일드 통조림으로 만들었을 때 각각 39 μg/100 g과 89 μg/100 g으로 90% 이상 감독되었다. 이는 김등(1996)의 자숙을 하였을 때 감독률이 70% 이상이고, 통조림으로 제조 하였을 때 종류에 따라 차이는 있으나 전반적으로 90% 이상의 독소가 불활성화 된다는 보고와 거의 일치하였다.[6]

이렇게 제조된 보일드 통조림을 1년간 상온에서 보존하였을 때 거의 독력의 차이가 없었으며 2년 후에는 독력이 한 시료는 불검출, 한 시료는 89 μg/100 g에서 63 μg/100 g으로 약간 감소 하였다. 즉 독력이 기준치를 초과하였던 시료는 2년 후에도 독소가 63 μg/100 g이 잔존하는 것으로 볼 때 독화가 되어 최초독력이 높은 원료로 제조된 통조림인 경우는 장기 보존이 안전성을 확보하는데 결정적인 도움이 되지 못한다는 것을 시사하여 준다.

**Table 1. Change in the toxicity of blue mussel-boiled can during storage two years**

| Process | 10. May 96 | 12. May 96 | 10. May 97 | 12. May 97 | 10. May 98 | 12. May 98 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Toxicity(μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity(μg/100 g) | Toxicity(μg/100 g) |
| Shell-peeled | 545 | 2,120 | 545 | 2,120 | 545 | 2,120 |
| Canning | | | | | | |
| Meat | 39 | 89 | 39 | 86 | ND | 63 |
| Soup | ND[a] | 18 | ND | ND | ND | ND |

[a], Toxin was not detected.

**Table 2. Change in the toxicity of oyster-boiled can during storage two years**

| Process | 8. Apr. 97 | 10. Apr. 97 | 18. Apr. 97 | 8. Apr. 98 | 10. Apr. 98 | 18. Apr. 98 | 8. Apr. 99 | 10. Apr. 99 | 18. Apr. 99 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) |
| Shell-peeled | 657 | 740 | 399 | 657 | 740 | 399 | 657 | 740 | 399 |
| Canning | | | | | | | | | |
| Meat | 47 | 54 | 40 | 40 | 42 | ND[a] | 25 | 25 | ND |
| Soup | 25 | 25 | 16 | 18 | 16 | ND | | | |

[a], Toxin was not detected

굴의 경우는 96년도에는 독화 정도가 약하였고 97년에 거제도 일원에서 독소가 높게 검출되었으므로 이들을 채취하여 생시료의 독소가 399, 647과 740 μg/100g인 것으로 보일드 통조림을 만들었을 때 각각 40, 47 및 54 μg/100 g 이었다. 이것을 1년간 상온에서 보존하였을 때 40 μg/100 g인 통조림에서 독소가 음성으로 나오고 나머지 통조림에서는 47 μg/100 g이었던 시료가 40 μg/100 g으로 54 μg/100 g이었던 시료가 42 μg/100 g으로 나타나 약간의 감소 경향은 있으나 이 정도는 실험 오차 범위안으로 사료되므로 감소라고 보기는 어렵다. 그리고 음성으로 나온 시료인 경우 생시료의 독소가 399 μg/100 g으로 최초독력이 다른 시료에 비하여 낮았으므로 그 의미가 적다고 볼 수 있다.

2년간 저장한 시료의 경우 두 시료 모두 25 μg/100 g으로 독력이 약 1/2로 감소하였으나 이 정도의 감소율은 안전성 확보라는 측면에서 보면 별로 의미가 없다고 사료된다(Table 1, 2). 진주담치의 경우 96년 거제도 외포리에서 중독 사고를 유발한[4] 지역에서 채취한 시료인 경우 8760 μg/100 g의 독소가 함유된 것으로 나타났고 통조림으로 제조된 것도 기준치를 2배 이상 초과한 것으로 보고되고 있으므로 최초독력이 높은 경우 통조림으로 제조되어 장기간 보존한다고 하여도 위험성은 상존한다고 사료된다.[6]

우리 나라에서 검출되는 마비성패류독의 주요 성분은 mole%로 볼 때는 gonyautoxin 8(C1)과 *epi*-gonyautoxin 8 (C2) 및 gonyautoxin(GTX) 1과 GTX 2로 나타났으며 비독력으로 보아서는 GTX 1~4가 주요 독소 성분이다. 그리고 통조림 살균 후의 비독력의 변화는 C1과 C2는 모두 파괴되었고 GTX group도 대부분이 파괴되었으나 saxitoxin (STX)은 상당량이 잔존하여 마비성패류독의 모든 성분 중 내열성이 가장 강한 것을 알 수 있었다는 보고가 있는 것으로[10] 볼 때 STX는 열안정성뿐만 아니라 장기간 보존에서도 안전성이 높다고 사료된다.

### 훈연기름담금 통조림

보일드 통조림과 같은 시료를 사용하여 만든 진주담치 통조림은 38과 40 μg/100 g으로 훈연 과정에서 감독이 약간 더 일어난 것으로 나타났다. 1년간 상온에서 저장한 한 시료는 독소가 38 μg/100 g에서 12 μg/100 g으로 독력의 감소가 인정되었으나 한 시료는 40 μg/100 g에서 41 μg/100 g으로 동일하게 나타났다. 2년 후에는 두 시료 모두 독력이 없었다. 이같은 결과는 장기간 저장 과정에서 감독은 일어나지만 식품위생 측면에서 안전성이 확보된다고 볼 수는 없다. 현 상황에서 독력이 높은 시료를 구할 수가 없어서 확인할 수는 없으나 최초독력이 높은 경우는 위생 사고를 유발할 가능성이 있다고 보아야 된다.

보일드 통조림과 같은 시료를 사용한 굴훈연기름담금 통조림의 경우도 전반적으로 독소가 감소하는 추세이었으나 진주담치보다는 감독이 약하게 느껴졌다. 2년 후에도 43 μg/100 g인 시료는 23 μg/100 g으로, 48 μg/100 g인 시료는 18 μg/100 g으로, 41 μg/100 g인 시료는 불검출로 나타난 것으로 볼 때 시료간의 차이는 약간 있을 수 있으나 장기간 보존하여도 50% 정도의 독력은 잔존할 수 있다고 보아야 한다(Table 3, 4).

김 등[6]은 통조림 제조시 보일드 통조림과 훈연기름담금 통조림의 감독 경향은 차이가 없다고 하였는데 장기 저장

**Table 3. Change in the toxicity of blue mussel-smoked can during storage two years**

| Process | 10. May 96 | 12. May 96 | 10. May 97 | 12. May 97 | 10. May 98 | 12. May 98 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity(μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity(μg/100 g) | Toxicity(μg/100 g) |
| Shell-peeled | 545 | 2,120 | 545 | 2,120 | 545 | 2,120 |
| Canning | | | | | | |
| Meat | 38 | 40 | 12 | 41 | ND | ND |
| Soup | ND[a] | 16 | ND | ND | ND | ND |

[a], Toxin was not detected.

**Table 4. Change in the toxicity of oyster-smoked can during storage two years**

| Process | 8. Apr. 97 | 10. Apr. 97 | 18. Apr. 97 | 8. Apr. 98 | 10. Apr. 98 | 18. Apr. 98 | 8. Apr. 99 | 10. Apr. 99 | 18. Apr. 98 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) |
| Shell-peeled | 657 | 740 | 399 | 657 | 740 | 399 | 657 | 740 | 399 |
| Canning | | | | | | | | | |
| Meat | 43 | 48 | 41 | 41 | 42 | ND | 23 | 18 | ND |
| Juice layer | 22 | 21 | 18 | 18 | 16 | ND | ND | ND | ND |
| Oil layer | ND[a] | ND | ND | | | | | | |

[a], Toxin was not detected

에서도 전체적인 경향이 같게 나타났다.

## 초유지 통조림

보일드 통조림과 같은 시료를 사용하여 만든 초유지 통조림인 경우 진주담치와 굴 모두 저장 기간과 관계없이 독력의 감소는 없었으나 굴 통조림의 한 시료에서 1년 후 독력이 나타나지 않았다. 이는 생시료의 독소가 399 μg/100 g으로 다른 시료보다 최초독력이 낮았다. 즉 독력이 높은 경우 통조림을 제조하여도 독소의 안전성이 높다는 것을 시사해 주고 있다. 최초독력이 높은 경우에는 시료와 관계없이 2년 저장으로 감독 현상은 나타나지 않았다. 그러므로 초유지 통조림에서는 보일드나 훈연 통조림에서 나타나는 저장 기간에 따른 약간의 감독 현상도 기대 할 수 없다고 사료된다(Table 5, 6).

마비성패류독은 pH 3.0에서 열에 가장 안정하며 pH 2~4에서 비교적 내열성이 강한 것으로 알려져 있다. 김 등[6]은

**Table 5. Change in the toxicity of oyster-acidified can during storage two years**

| Process | 8. Apr. 97 | 10. Apr. 97 | 18. Apr. 97 | 8. Apr. 98 | 10. Apr. 98 | 18. Apr. 98 | 8. Apr. 99 | 10. Apr. 99 | 18. Apr. 99 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) | Toxicity (μg/100 g) |
| Shell-peeled | 657 | 740 | 399 | 657 | 740 | 399 | 657 | 740 | 399 |
| Canning | | | | | | | | | |
| Meat | 58 | 54 | 43 | 50 | 60 | ND | 50 | 50 | ND |
| Juice layer | 22 | 23 | 18 | 18 | 16 | ND | ND | 16 | ND |
| Oil layer | ND[a] | ND | ND | | | | | | |

[a], Toxin was not detected

**Table 6. Change in the toxicity of blue mussel-acidified can during storage two years**

| Process | 10. May 96 | 12. May 96 | 10. May 97 | 12. May 97 | 10. May 98 | 12. May 98 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Toxicity(μg/100 g) | Toxicity(μg/100 g) | Toxicity(μg/100 g) | Toxicity(μg/100 g) | Toxicity(μg/100 g) | Toxicity(μg/100 g) |
| Shell-peeled | 545 | 2,120 | 545 | 2,120 | 545 | 2,120 |
| Canning | | | | | | |
| Meat | 43 | 60 | 41 | 43 | 50 | 38 |
| Soup | ND[a] | ND | ND | ND | | |

[a], Toxin was not detected

훈연기름담금 통조림과 보일드 통조림의 내용물 pH가 6.4~6.6 부근인 것에 비하여 초유지 통조림은 pH가 4.5 부근이므로 초유지 통조림의 고압가열살균 공정을 거친 후 잔존독력이 훈연기름담금 통조림과 보일드 통조림에 비해 다소 높게 나타난 것으로 보고하였다. 이는 장기보존된 통조림에서도 훈연기름담금 통조림과 보일드 통조림보다 독소가 안정하다는 것을 보여주고 있다.

## 감사의 말씀

본 연구는 동의대학교 교내 학술연구비에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

## 국문 요약

마비성패류독은 매년 4월과 5월 초에 정점을 이루어서 국민보건을 위협하고 있고 수산물 수출에도 타격을 주고 있다. 현재 수출 주력 상품으로 굴과 진주담치 통조림이 있는데 독력이 낮은 제품은 통조림 제조 과정에서 대부분의 독이 파괴되나 독력이 높은 원료로 제조한 통조림은 잔존독이 문제가 되고 있다. 그러므로 독화된 진주담치와 굴로 제조된 통조림을 상온에서 2년간 저장하면서 독력 변화를 측정하여 식품위생 대책을 세우는 데에 필요한 자료를 제공하고자 한다. 진주담치와 굴 통조림을 2년간 상온에서 저장한 결과 두 시료간의 독소 잔존력의 차이는 없었다. 보일드 통조림과 훈연기름담금 통조림은 2년 후에 독소의 불활성화가 어느 정도 인정되었으나 초유지 통조림인 경우 2년 후에도 초기 독력을 유지하였다. 원료의 최초독력이 높은 경우 제조된 통조림에 독소가 잔존하고 이들 독소는 장기 저장(2년)으로 제거할 수 없었다.

## 참고 문헌

1. 野口玉雄, 富澤啓輔, 松居隆 : 貝毒對策の 問題點. 日本水產學會誌, **60**, 675~686 (1994).
2. Prakash, A., Medcof J. C. and Tennant A. D.: Paralytic shellfish poisoning in eastern Canada. *Fish. Res. Bd.Canada*, **177**, 1~87(1971).
3. 장동석, 신일식, 변재형, 박영호: 진주담치의 마비성독에 관한 연구 -1986년 부산 감천만 사고를 중심으로-. 한국수산학회지, **20**, 293~299 (1987).
4. 이종수, 신일식, 김영만, 장동석: 96년 거제에서 패류 중독 사고를 유발한 진주담치의 마비성 독소. 한국수산학회지, **30**, 158~160 (1997).
5. 장동석, 신일식, 김지회, 변재형, 최위경: 마비성패류독의 제독 방법 및 패류독성과 원인 플랑크톤과의 관계에 관한 연구. 한국수산학회지, **22**, 177~188 (1989).
6. Kim, Y. M., Choi, S. H., Kim, S. J., Suh, S. B., Pyun, H. S. Chang, D. S. and Shin, I. S.: Studies for reestabilishment 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 processes. *J. Korean Fish. Soc.*, **29**(6), 893~899 (1996).
7. Shin, I. S. and Kim, Y. M.: Reestabilishment of approval toxin amount in paralytic shellfish poison-infested shellfish. 3. Thermal resistance of paralytic shellfish poison. *J. Fd Hyg. Safety*, **13**, 143~148(1998).
8. A. O. A. C. Paralytic shellfish Poison. In Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 16th Ed. (Patricia Cunniff. ed.) Association of Official Analytical Chemists Inc. Virginia, Ch. **35**, 21~22 (1995).
9. McFarren, E. F., Schfer, M. L., Campbell, J. E., Lewis, K. H., Jensen, E. J. and Schantz, E. J.: Public health significance of paralytic shellfish poison. *Adv. Food Res.* 10, Academic press, pp.135~179(1960).
10. Shin, I. S., Choi, S. H., Lee, T. S., Lee, H. J., Kim, J. H., Lee, J. S. and Kim, Y. M.,: Studies for reestabilishment of approval toxin amount in paralytic shellfish poison-infested shellfish. 2. Change of toxin and specific toxicity in paralytic shellfish poison toxins of Blue mussel, *Mytilus edulis* and Oyster, *Crassostrea* gigas from Woepori, Koje, Korea during canning process. *J. Korean Fish. Soc.*, **29**, 900~908 (1996).