

해양으로부터의 기능성 화장품 소재 개발 동향

이 홍 금

한국해양연구원 해양자원본부 미생물실

(031) 400-6241, FAX (031) 402-2495, hklee@kordi.re.kr

I. 서론

해양요법 화장품들의 전성시대가 도래하고 있다. 레티놀, 비타민 C, 호르몬성분에 이어 해양유래 물질이 화장품의 주요성분으로 각광받으면서 해양추출물을 기본으로 한 제품들이 상용화되고 있다. 해외에서는 이미 팔라소테라피(해양요법) 제품들이 명성을 얻고 있으나 국내에서는 수입제품들이 주류를 이루고 있다가 근래에 해조, 바닷물, 바다진흙을 기본으로한 해양요법 화장품이 출시되면서 치열한 시장경쟁에 돌입하게 되었다. 지난해 미국에서만 외제 화장품 및 생활용품에 사용된 각종 원료화합물의 매출액이 43억불에 이르고 부가가치를 높인 원료들에 대한 수요가 연평균 3.5% 정도로 증가하고 있어 완제품의 매출보다 증가하고 있다. 현재 화장품 산업은 보다 기능성이 높은 제품들이 속속 발매되고 있으며 천연제품에 대한 수요가 갈수록 높아지고 있어 고도의 기술을 요하는 산업으로 자리매김되어 가고 있다. 원료별로는 에센셜 오일류가 부가가치가 높은 케미컬로 꼽히고 있으며 그 다음으로는 폴리머류가 매년 5.8% 정도의 성장률을 지속해 2005년에는 10억불의 시장을 형성할 것으로 전망되고 있다(Business Communications Company 보고).

우리나라는 삼면이 바다로 둘러쌓여 있어 해양자원이 풍부하며 특히 해조류는 400만톤 이상의 전세계 수확량에 비해 80만톤을 생산하는 국가로 전통적으로 해조생산과 이용이 활발한 국가이다. 김, 미역, 다시마 등이 전통적인 식품산업 뿐만 아니라 앞으로는 고부가가치의 기능성화장품의 원료로 개발되어 국내 생명공학 시장 발전에 기여할 가능성이 크다. 이에 본고에서는 해양생물유래 기능성 폴리머의 개발동향에 대하여 발표하고자 한다.

II. 본론

1. 해양생물유래 천연 폴리머의 특성

해양에서 유래되는 폴리머인 단백질, 다당류 등은 특히 피부와 모발치료를 위한 대체요법제로 사용이 가능하며 선스크린 제품들에 함유되어있는 실리콘, 자외선에 피부를 노출한 후 바르는 모이스처라이저, 자극성이 없는 제품 등에 널리 사용되고 있다. 해양생물은 서식환경이 육상생물과 달리 수생환경에 적응되어 있어 이들의 생리대사물질은 육상생물의 경우와 다른 특이한 화학구조를 가지고 있는 것으로 보고되었으며, 특히 해양유래 미세조류를 비롯한 미생물은 서식환경이 육상과 판이하여 이들은 생장 및 생존을 위하여 육상 미생물과는 판이한 물성의 생합성 고분자물질을 생산한다(1). 미생물이 세포벽 주위에 껍막을 형성하거나 점질물로서 생산하는 세포외다당류(extracellular polysaccharide, EPS)는 환경에 대한 미생물의 적응의 한 현상으로(2), EPS는 미생물이 항체, 독성물질, 중금속, 원생동물 및 박테이오파지로부터 보호막의 역할을 하며 미량원소를 흡수하고 건조지역에서 수분을 유지시키는 등의 역할을 하여 극한 환경에서도 미생물의 환경적응을 가능하게 한다(표1).

2. 해조유래 다당류

해양유래 다당류는 오래 전부터 인간 생활에 이용되어 왔는데 계속 밝혀지고 있는 기능성으로 인해 그 응용분야가 폭넓게 확산되고 있다(3). 해조류 유래의 한천(agar), 알긴산(alginase), 카라제난(carageenan)이나 갑각류 유래의 키틴, 키토산 등이 그 예이다. 해조류의 이용은 17세기에는 유리와 도자기 제조에 필요한 소다의 원료나 요오드의 원료로 이용되어 오는 정도였으나 갈조류에서 알긴산을 추출하는 기술이 개발된 후에 활로를 찾게 되어 그 후 카라기닌, 한천 등이 해조로부터 공업적으로 제조되고 있다. 1997년의 천연 겔화 다당류의 세계 시장 규모가 약 10억불인데 이 중 45% 가량이 해양에서 유래된 카라제난, 한천, 알긴산이다.

알긴산의 경우 매년 상업적으로 3만여톤이 생산되는데 염료고정제, 제제첨가제, 응집제 등 일반 상용화 제품의 판매가격은 US \$5-20/Kg 이지만 면역촉진제나 세포고정화용 겔형성제 등의 의약품용 고순도 알긴산일 경우는 US\$ 40,000/Kg 이 되는 고부가가치를 지니고 있다.

다시마, 미역, 모자반, 툫 등의 갈조류의 점질 성분의 일부가 알긴산인데 알긴산은

D-mannuronic acid와 L-guluronic acid의 중합체인 다당류인데 화장품에서는 점액을 증가하는 증점제로서 세발제, 로션, 크림, 치약, 연고 등에 쓰인다. 이외에도 보호콜로이드성, 포말 안정성, 보형성, 피막 형성성, 이장방지작용, 응교성, 결정석출 방지작용, 응집침강촉진 효과 등이 있다. 알긴산의 생산은 유럽이 총생산량의 53%를 차지하며, 북미 지방이 35%, 아시아가 13%로 되어 있다. 영국, 미국, 노르웨이, 일본 등의 선진국들은 아이슬란드, 아일랜드, 칠레, 멕시코 등지에서 원조를 수입하여 생산하고 있다. 일본은 7,500만 톤의 원조를 수입하여 약 2,000톤의 알긴산을 생산하고 있다.

카라기난은 carrageenin 또는 carragenin이라고하며 홍조류의 들가사리과에 속하는 해조로부터 추출정제한 산성다당류이다. 카라기난은 galactose 또는 anhydrogalactose로부터 된 고분자다당류의 황산에스테르이다, 그러나 카라기난은 단일의 다당류가 아니고 현재까지 밝혀진 것으로는 κ -, λ -, μ -, ι -carrageenan 등 몇 가지 다당류의 화합물로 알려져 있다. 현재는 세계에서 생산되는 카라기난의 46%를 필리핀에서 양식되는 *Eucheuma cottomii*으로 충당하고 있는데 전 세계에서 생산되고 있는 카라기난의 양은 약 14,000톤으로 추정되며 그 60% 정도가 유럽에서 생산되며, 33%가 미국, 10%가 아시아 지역으로 되어 있다. 일본의 경우 년 200톤 정도의 카라기난이 화장품원료로 사용되고 있으며 방향제로는 년 150톤이 소비되고 있다.

후코이단은 다시마에서 분리한 다당류로 일본의 Takara Shuzo 사의 바이오 연구소에서 개발하였는데 생리활성이 우수한 물질로 사람의 암세포 등에 대해 특이적으로 세포의 자살현상 (apoptosis)을 일으키고, HGF(간세포성장인자)의 발현을 조절하여 손상된 조직 및 세포를 회복한다는 사실이 밝혀졌다.

3. 해양동물유래 다당류

키틴/키토산은 게나 새우 등의 갑각류, 곤충류, 연체동물, 조개류, 뽕이벌레, 표고버섯 같은 균류 등의 골격형성 및 곰팡이의 세포벽등에 분포해 있는 물질로서 섬유소와 유사한 화학구조를 가지고 있으며, N-acetyl β -D-glucosamine 잔기가 5,000이상 되고 1-4 탄소결합으로 이루어진 분자량이 100만 이상 되는 천연고분자 다당류이다. 키토산은 키틴을 N-탈아세틸화시킨 물질이다. 동양의학에서도 이미 키틴의 효용성을 인정하였는데 <본초강목>에 보면 게 가루를 첨가한 완자가 종기, 브스럼 치료에 특효약으로 명시되어 있으며. 일본에서도 민간에서 게나 새우 껍질을 이용하여 해열, 정장, 화상 및 피부병 치료에 효험을 보아 왔다고 전해지고 있고, 우리나라의 <동의 보감>에도 "설태"라는 이름으로 항알

레르기, 부종, 면역 증강에 유효하다고 명시되어 있다. 키틴과 키토산은 연간 생산량이 1천억톤으로 추정되는 미이용 생물 자원으로 20세기의 석유화학을 능가하는 효용과 응용 분야로 인하여 21세기를 이끌어갈 첨단 천연고분자 물질로 그 활용이 주목받고 있다.

콘드로이친 황산은 우렁챙이와 미더덕의 껍질에 있는 탄수화물의 일종으로 끈적거리는 액체형태를 띤 산성뮤코다당이다. 콘드로이친황산은 피부, 근육, 장기 등의 생체 각 조직 내의 수분과 영양분을 축적하는 역할을 하기 때문에 나이가 들어감에 따라 그 양이 감소하고 노화와 피부미용에 관계된다고 보고되었다. 콘드로이친 황산은 피부미용 외에도 노화방지, 동맥경화 억제, 뼈형성 작용, 세균감염 억제, 피로억제 등에 탁월한 효과가 있는 것으로 밝혀졌다. 국내에서는 해양오염원으로 지목됐던 우렁챙이와 미더덕은 통영지역에서만 연간 25,000여톤이 생산되고 있으나 이중 1만여톤은 껍질로 버려져 해양오염을 가중시켜왔는데, 우렁챙이와 미더덕 껍질을 이용해 콘드로이친 황산의 대량생산에 성공한다면 화장품과 제약업계에서 필요한 연간 수백톤의 제품원료를 국내에서 충당, 외화지출을 막고 수백억원의 부가가치를 올릴 수 있을 것이다.

4. 해양미생물 유래 세포외다당류

해양세균에서의 다당류 생산은 *Zoogloea sp.*가 생산하는 zooglan, *Aureobasidium pullulans*에 의해 생성되는 glucan의 일종인 pullulan, *Pseudomonas elodea*에 의해 생산되는 수용성 다당류인 gellan, *Alcaligenes faecalis*에 의해 생산되는 β -1,3-glucan의 불용성 세포외 다당류인 curdlan, 그 외에 *Pseudomonas sp.*, *Vibrio fischeri*, *Cyanotheca sp.*, *Altermonas macleodii*, *Hahella chejuensis*(4)등에 의한 EPS가 보고되었다. 호염성 미생물의 다당류는 물성에 있어서 점도가 높고 조형성이 좋고 극한 pH, 온도 및 염분에 내성이 강하기 때문에 호염성이나 내염성의 미생물이 새로운 폴리머의 탐색원으로 관심의 대상이 되고 있다. 또한 다양한 세균이 바이오폴리머에 의해 부착되면서 형성된 바이오필름은 다양한 바이오 폴리머의 생산자로 관심의 대상이 되고 있으며 그 형성 기작에 대하여 분자생물학적인 방법을 사용하여 다양한 세균을 바이오필름 형성기작에 따라 분석, 분리하고 있다.

남조류(**cyanobacter**) 또한 악조건에서도 살아가기 위해 세포외 다당류를 분비하는데 이 바이오폴리머의 일종인 세포외다당류 때문에 건조한 환경에서도 잘 견어 내고 있다 이러한 특성 때문에 남조류도 바이오 폴리머의 생산자로서 주목을 받고 있으며, 미국이나 일본은 남조류로부터 미백효과가 있으며 안정성이 높고 무독성의 화장품 첨가제를 개발하였으며 응집제도 개발하였다(5). 남조류유래의 EPS의 단당류성분 대부분은 glucose이며

acidic sugar로서 uronic acid (glucuronic acid, galaturonic acid)가 중합체의 50% 이상을 차지한다. 남조류 EPS의 대부분의 다당체는 산성 다당체로 2개의 서로 다른 uronic acid가 존재하며 다른 미생물에 존재하지 않는 1-2개의 pentose sugar가 항상 존재하는 등 남조류 유래 다당체의 80% 이상이 매우 복잡한 구조를 갖는 것으로 보고되었다. 이는 남조류 유래의 생체고분자 물질은 미생물 및 대형 조류와는 다른 형태를 가지며 남조류의 다당류의 단당 수가 항상 4개 이하인 것은 남조류가 진화상의 낮은 그룹을 형성하기 때문인 것으로 보인다. EPS의 산업적 응용에 있어 생산되는 EPS의 화학적 구성의 안정성이 중요한데, 남조류의 경우 EPS 단당구성이 균주에 따라 크게 차이가 있는 것으로 보고되었다. *Synechocystis* sp.의 경우 성장주기에 따라 EPS 단당구성에 차이가 있으며 이는 배양시간에 따른 EPS 구성당 사이의 molar ratio에 변화가 있는 반면, *C. capsulata*의 EPS는 성장시기 및 성장조건에 따른 단당류 구성에 변화가 없어 서로 다른 성장시기에서 동일한 단당구성을 보이며 심지어 10년 간의 연속배양에서 동일한 구성을 유지하고 있는 것으로 보고되고 있다. 또한 동일한 균주에서도 배양조건에 의한 생성 EPS의 구성에 변화가 있었는데, *Anabeana cylindria* 10C의 경우 서로 다른 질소원과 인의 결핍에 의한 EPS 조성의 변화가 있음이 보고된 반면 *C. capsulata*는 Mg, Ca, P 등의 무기염류 결핍 및 염 농도의 변화에도 불구하고 동일한 구성당의 EPS를 생산하는 것으로 보고되었다.

III. 결론

최근 해양자원의 중요성이 새롭게 인식됨에 따라 해양생물공학이 새로운 중요 생물공학 분야로 대두되게 되었다. 특히 해양 미세조류나 해양미생물은 대형 해조류나 해양동물에 비해 성장이 빠르고 인공대량배양이 가능하며 유전자재조합 및 단백질공학 같은 새로운 생물공학기술을 적용하기가 비교적 용이하여 생체고분자물질 생산을 통한 산업화에 적합하다. 또한 이들은 유용한 생체고분자 성분을 갖고 있는 종류가 많아 해양생물 중에서 유용성이 가장 높다. 미생물 유래의 다당류 생성은 생화학합성 고분자물질의 생성에 있어 문제점이 되었던 균질의 양적 생산의 어려움을 극복하고 좀 더 다양한 다당류의 생성을 가능하게 하고 있다. 특히 미생물을 이용한 세포의 다당류의 생산은 전통적으로 해조류에서 추출한 다당류 생산에 비교하여 그 종류와 이용도가 다양하고 생산에 있어 공간적, 환경적 제한을 받지 않으며 생명공학을 이용한 수율의 증가와 특수한 기능의 다당류 개발과 이용이 가능하다. 또한 미생물을 이용할 경우 발효조건에 따라 다당류의 생산을 조절할 수 있으며 연속배양에 의한 대량생산이 가능하고 생산물의 추출에 있어 산물의

분해를 방지 할 수 있어 구조 및 물성적으로 안정된 고가의 다당류를 대량으로 확보할 수 있다. 그러나 해양유래의 생물자원을 이용한 다당류의 생산 및 응용에 대한 연구는 해양전반에 대한 연구진행이 미흡함에 따라 아직 가시적인 연구성과가 이루어지지 않고 있다. 해양자원으로 시각을 돌려 육상과 다른 서식환경에 서식하는 생물자원을 이용한 물질생산의 가능성을 탐색하고, 해양생물의 잠재적 가능성을 미루어 해양미생물 및 해양 미세조류, 조류 외 해양동물로부터 고부가가치 다당류의 생산에 대한 가시적 연구보고를 기대해 본다.

IV. 참고문헌

1. Pomponi, S.A., The bioprocess-technological potencial of sea. *J. Biotech*, 1999, 70: 5-13
2. Wingender, J., T.R. Neu, H.-C. Flemming, *Microbial Extracellular Polymeric Substances*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1999, pp. 12
3. Colwell, R.R., E.R. Pariser, A.J. Sinskey, *Biotechnology of Marine Polysaccharides*, Hemisphere Publishing Co., Washington, 1985
4. Lee, H. K., J. Chun, E. Y. Moon, S. H. Ko, H. S. Lee, and K. S. Bae, *Hahella chejuensis* gen. nov. sp. nov., a novel extracellular polysaccharide-producting marine bacterium. *Int. J. System. Evol. Microbiol.* 2001, 51:661-666
5. De Philippis, R., M. Vincenzni, *Exopolysaccharides from cyanobacteria and their possible applications*, *FEMS Microbiol. Rev.* 1998, 22:151-175

기능	생리 생태학적 의미
표면 부착	조직 표면의 콜로니 형성 초기 단계, 빈영양 환경에서 영양이 풍부한 표면에 박테리아의 부착
박테리아 세포의 집합, flocs와 생물막 형성	세포와 무기입자 사이의 연결, 혼합된 박테리아 개체군의 고정, 고밀도 세포 발달의 토대, 의사소통 과정을 위한 매개물 창출, 생물 부착과 생물 부식의 원인
세포간 인지	식물 또는 동물과 공생 관계, 감염 과정의 초기화
생물막 구조적 요소	생물막(종종 다가의 양이온과 관련된)의 기계적 안정화 중재, ESP 구조의 형태 결정 (캡슐, 끈적끈적한 물질, 껍질)
방어벽	비특이적, 특이적 숙주 방어에 대한 저항 (보충 - 조정된 죽임, phagocytosis, 항체 반응, 유리기 발생), 살균제와 항생제를 포함한 특정 biocides에 대한 저항, 산소의 유해 효과로부터 남조류의 nitrogenase 보호
보습성 유지	물이 부족한 조건하에서 건조의 방지
외부 유기 혼합물의 흡착	환경으로부터의 영양물질의 정화와 축적, xenobiotics의 흡착 (독성제거)
비유기 이온의 흡착	유독한 금속 이온의 축적 (독성제거), 다당류 겔 형성의 촉진, 광물의 형성
효소 활성화	영양분 획득을 위한 외부 거대 분자들의 분해, 생물막의 구조를 형성하는 EPS를 분해함으로써 생물막 세포의 방출
효소와 다당류의 상호작용	방출된 효소의 안정화와 축적/보유

표 1. 환경에 적응하기 위해 생산되는 미생물의 ESP와 그 효과

기능	사용되는 다당류	기타 산업적 이용
분산제, 안정제, 표면 활성제	Guar gum, guar gum derivatives, xanthan gum, alginate, HEC, methylcellulose	페인트, 색소, 약, 음식물, 잉크, 사진제품
겔형성	Xanthan gum, HEC, alginate, scleroglucan, cellulose ethers	음식물, 약, 유전 응용, 윤활유, 청소 보조물
기질	HEC, methylcellulose, xanthan gum, dextran, microbial polymers	분리 또는 크로마토그래피, 식품 고형용 기질, 효소 또는 세포의 고정, 외과의 물질

표 2. 화장품 소재로서 다당류의 기능