

특집 : 수산자원의 건강기능성 연구 및 산업화

불가사리의 산업적 이용기술 개발

박희연

국립수산과학원 생명공학연구단

Development of Industrialization Technology with Starfish

Hee-Yeon Park

Biotechnology Research Center, National Fisheries Research & Development Institute,
Busan 619-902, Korea

서 론

불가사리는 극파동물문에 속하는 해양 저서생물로서 전 세계에 1,700여종이 보고되어 있으며 우리나라 근해에도 200여종이 서식하고 있다. 특히, 이중에 아무르불가사리(*Asterias amurensis*)는 전복, 바지락, 피조개, 가리비 등 패류를 그 먹이로 하고 있어 패류양식 산업에 큰 피해를 주고 있으며 최근, 우리나라에서는 불가사리의 대량 번식으로 인하여 해양생태계가 파괴될 위험에 처해있다 (1,2). 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 어민들은 막대한 양의 불가사리를 포획하고 있으나 대부분이 폐기되고 일부 소량이 비료로 이용되고 있을 뿐 산업적으로 유용하게 사용되지 못하고 있는 실정이다. 따라서 본고에서는 불가사리의 고부가가치 식·의약품 소재 이용 가능성을 검토하기 위하여 불가사리의 생체독성, 비료 효과 등 그간의 연구내용을 살펴보고 그 주요 구성성분 중 함유량이 비교적 높아 산업적 이용 가능성이 있을 것으로 사료되는 탄산칼슘과 콜라겐의 산업적 이용에 대한 최근의 연구동향을 기술하고자 한다.

불가사리의 독성

불가사리의 독성에 관하여는 1886년 독일의 Wilhelmshaven에서 홍합중독이 발생하였을 때 홍합과 같은 해역에 서식하는 불가사리를 채집하여 그 추출액을 토끼에 주사한 결과, 토끼가 죽었다는 내용이 있다. 또한, 일본에서는 삶은 불가사리를 먹은 개나 고양이가 중독을 일으켰다는 옛날 기록도 있다. 그러나 불가사리 분말을 양계사료로 이용하기 위한 실험에서는 그렇게 심한 중독 증상이 확인되지는 않았다. 다만, 많은 양을 첨가할 경우에는 성장이 저해되는 것으로 나타났다(3,4). 그러나 불가사리의 효소

가수분해물을 첨가한 먹이로 흰쥐를 사육한 경우에서는 중독이나 성장저하가 발견되지 않았다는 보고도 있다(5). 한편, 불가사리의 추출물이 굴에서 적출한 심장의 박동을 억제하였다거나 불가사리가 조개를 잡아먹을 때에 독으로 조개를 약화시킨다고 하는 보고도 있다. 그러나 불가사리의 위 추출물 및 불가사리에서 분리한 사포닌에서도 이러한 작용이 확인되지 않았다고 하였다. 또한, 기계적으로 불가사리가 조개의 입을 벌려서 위를 삽입하여 조개를 잡아먹는 것을 실험적으로 증명한 연구도 있다. 그러나 일본의 북해도에서는 예로부터 불가사리 가루를 밭의 해충구제나 변소의 구더기를 죽이는 데에 사용하였으며 불가사리 분말이 파리 구더기의 탈피를 저해한다고 하는 보고도 있다.

수조에서 사육한 불가사리가 죽었을 때에 해수에서 현저하게 거품이 일어나는 것을 보고 사포닌의 존재를 의심하여 별불가사리 가루로부터 어독성의 용혈을 나타내는 물질을 얻어 그것이 사포닌인 것을 확인하였다(6,7). 즉 불가사리로부터 각종 크로마토그레피를 이용하여 용점 185~190°C인 침상결정의 asterosaponin A와 용점 189~191°C인 주상의 asterosaponin B를 분리하였다.

전술한바와 같이 불가사리는 일시에 대량으로 번식하여 조개 양식에 큰 타격을 주므로 그 구제법과 이용법이 다양하게 연구되어져왔다. 그러나 사포닌을 다량으로 함유하여 병아리의 성장을 저해하고 동물에 구토를 일으키며 나아가 토양세균의 생육을 억제하여 작물의 성장을 저해하므로 가축사료나 비료로 사용하기에도 상당한 제약이 있다. 예전에 동경만에 불가사리가 대량 발생하였을 때에 일본의 동해구수산연구소에서 불가사리의 효율적인 이용을 목적으로 불가사리 맹랑을 젓갈로 제조한 결과, 맛은 양호하였으나 구토를 일으켜 실패하고 말았다고 한다.

표 1. Asterosaponin A와 B의 성질

성질	Asterosaponin A	Asterosaponin B
용점	185~190°C	189~191°C
[α] ²⁰ D	+0.03°	-2.66°
용혈지수	55,600	41,000
분자식	C _{50~52} H _{88~90} O _{25~26} Na	C ₅₆ H ₁₀₁ O ₃₂ Na
UV흡수	244nm	248 nm
IR흡수	1640 cm ⁻¹	1700, 1640 cm ⁻¹
당	D-kinobose, D-fucose (2:2)	D-kinobose, D-fucose, D-xylose, D-galactose (2:1:1:1)
황산기	1mol	1mol

불가사리의 비료 효과

예로부터 우리나라의 어촌에서는 불가사리를 말려 쌓아두었다가 비료로 이용해왔다. 이러한 점에 착안하여 이 등(8)은 불가사리의 비료 효과를 과학적으로 입증하기 위하여 토마토 등 6개 작물을 대상으로 대조군(복합비료), 불가사리군(복합비료+불가사리), 염화칼슘군(복합비료+염화칼슘) 등 3군으로 나누어 토양의 pH 및 무기성분, 수확량, 수확물의 영양성분 등을 조사하였다.

시비 시험구의 토양에 대한 pH와 무기성분을 조사한 결과를 살펴보면, 시비 전 토양의 pH는 4.6이었으나 불가사리 시비 후에 5.4로 상승하였고 3개월 경과 후에는 5.7까지 증가하였다. 이와 같이 불가사리 시비에 의하여 토양의 pH가 상승하는 것은 불가사리에 다량 함유되어 있는 탄산칼슘에 기인하는 것으로 추정하였다. 한편 토양중의 무기질은 모든 시험구가 공히 시비 직후에 증가하였다가 3개월 후에 감소하는 경향을 보였으나 불가사리 시험군이 다른 시험군에 비해 적게 감소하였다(표 2).

시비 시험구별 작물의 수확량 및 개체중량은 모든 작물이 불가사리 시비로 증가하였으며, 수확량의 증가정도는 배추가 가장 높고 다음이 토마토, 콩, 옥수수, 고추 순이었다. 특히 배추의 경우는 수확량뿐만 아니라 개체중량도 다른 시험구의 약 2.7배나 높았다(표 3).

수확물의 화학성분 조성을 측정한 결과, 불가사리 시험구는 대체적으로 수분이 적고 칼슘, 인 및 철분의 함량이

표 2. 시비전후 토양의 pH 및 무기질 함량 변화

구 분	pH	무기질 함량 (mg/100 g)			
		Ca	K	Mg	
	시비 전	4.6	2.9	0.14	0.3
복합비료	시비 직후	4.5	2.7	0.79	0.7
	시비 후 3개월	4.1	1.2	0.26	0.3
복합비료+불가사리	시비 직후	5.4	9.4	0.71	1.1
	시비 후 3개월	5.7	3.3	0.31	0.7
복합비료+염화칼슘	시비 직후	4.6	9.4	0.69	1.0
	시비 후 3개월	4.3	1.5	0.22	0.3

표 3. 시험작물의 수확량 및 개체중량

작 물	수확량 (kg/3.3 m ²) 또는 개체 중량(g)	복합비료	복합비료+ 불가사리	복합비료+ 염화칼슘
토마토	수확량	24.1	36.5	26.4
	개체중량	147	174	157
고 추	수확량	4.7	5.5	3.3
	개체중량	12.6	10.8	11.2
배 추	수확량	19.7	53.5	31.0
	개체중량	1,300	3,600	2,100
옥수수	수확량	3.9	4.9	3.6
참 깨	수확량	0.44	0.45	0.38
콩	수확량	0.96	1.22	0.95

많은 경향을 나타내었는데 배추와 토마토의 경우는 다른 시험구에 비하여 수분함량이 많고 칼슘함량이 적었다. 그리고 토마토와 고추는 불가사리 시비로 ascorbic acid 함량이 증가하였다(표 4). 그러나 참깨의 지방과 콩의 단백질 함량은 시험구별로 큰 차이를 보이지 않았다(표 5).

불가사리 골편을 이용한 건강보조용 칼슘제 개발

불가사리의 구성성분은 수분을 제외하면 20~30%가 회분으로 이루어져 있으며, 회분의 주성분은 탄산칼슘인 것으로 알려지고 있다(4). 탄산칼슘(calcium carbonate, CaCO₃)은 석회석, 패각, 난각, 연체류의 연골 등에 비교적 광범위하게 분포되어 있으며 그 순도나 입체적 결정구조에 따라 식·의약품, 시멘트, 고무, 도료, 제지, 비료 등 다양하게 이용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 효소를 이용하여 불가사리로부터 골편(骨片, spicule)을 분리한 후 성분조성, XRD 상분석, 칼슘흡수율 및 식품안전성 등에 대하여 조사하여 불가사리 골편의 칼슘보충용 소재로서 이용가능성을 검토하였다.

불가사리 골편을 엑스선 회절분석기(X-Ray Diffractometer, Rigaku Model D/Max 2400)를 이용하여 X-Ray 회절분석을 실시한 결과 그림 1 및 2와 같이 불가사리 골편의 peak 위치가 탄산칼슘과 거의 동일한 것으로 나타나

표 4. 수학물의 화학성분 조성

작물	실험군	수분 (%)	Ca (mg%)	P (mg%)	Fe (mg%)	Ascorbic acid (mg%)
토마토	복합비료	93.7	15	29	0.7	16
	복합비료 + 불가사리	93.1	9	30	0.8	17
	복합비료 + 염화칼슘	93.7	17	30	0.9	12
고추	복합비료	79.2	23	84	2.3	103
	복합비료 + 불가사리	74.7	79	110	3.1	134
	복합비료 + 염화칼슘	79.6	19	92	1.4	93
배추	복합비료	91.1	71	46	-	36
	복합비료 + 불가사리	94.1	66	54	-	19
	복합비료 + 염화칼슘	93.8	81	44	-	36
콩	복합비료	57.5	10	176	1.9	4.1
	복합비료 + 불가사리	54.2	18	180	2.5	4.3
	복합비료 + 염화칼슘	58.5	10	165	1.0	4.6

표 5. 깨의 지방 및 콩의 단백질 함량

실험군	깨(%)		콩(%)	
	수분	지방	수분	지방
복합비료	5.6	51.6(54.7)	5.6	35.5(37.6)
복합비료+불가사리	7.0	50.6(54.4)	5.6	35.7(37.8)
복합비료+염화칼슘	7.4	50.0(54.0)	10.3	33.3(37.1)

주성분은 탄산칼슘임을 알 수 있었다. 그리고 엑스선형광 분석기(X-Ray Fluorescence Spectrometer, Philips PW 2400)를 이용하여 불가사리 골편의 원소분석을 실시한 결과, 불가사리 골편의 주요 구성성분은 탄산칼슘이 95.59~96.38%를 차지하였으며, 그밖에 마그네슘, 아연, 알미늄, 인, 황, 나트륨 등이 미량 존재하였다(표 6). 특히, 칼슘의 인체 흡수를 촉진하는 역할을 하는 것으로 알려진 마그네슘이 2.260~2.629%가 함유되어 있어 우수한 칼슘 소재가 될 것으로 판단되었다.

Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer(HITACHI P-4010) 및 Mercury analyzer(MIL-ESTONE, AMA-254)를 이용하여 불가사리 골편의 중금속 함량을 측정한 결과, 납과 비소는 검출되지 않았으며, 수은과 카드뮴이 미량 검출되었으나 매우 낮은 수준으로 인체건강에 유해한 수준은 아니었다(표 7).

불가사리 골편의 동성을 측정하기 위하여 ICR계 마우스(체중 25~30 g) 10마리를 16시간 동안 절식시킨 후 탈이온수에 혼탁시킨 불가사리 골편을 체중 1 kg당 2,000 mg 까지 경구 투여한 결과, 모든 시험구(아무르불가사리 골편, 별불가사리 골편)가 사망은 물론, 14일간의 일반상태 관찰에서도 아무런 이상이 발견되지 않아 불가사리 골편은 급성독성이 없는 것으로 나타났다.

이상의 실험결과를 근거로 하여 본 연구진은 불가사리 골편을 건강보조용 칼슘제의 소재로 활용하였다.

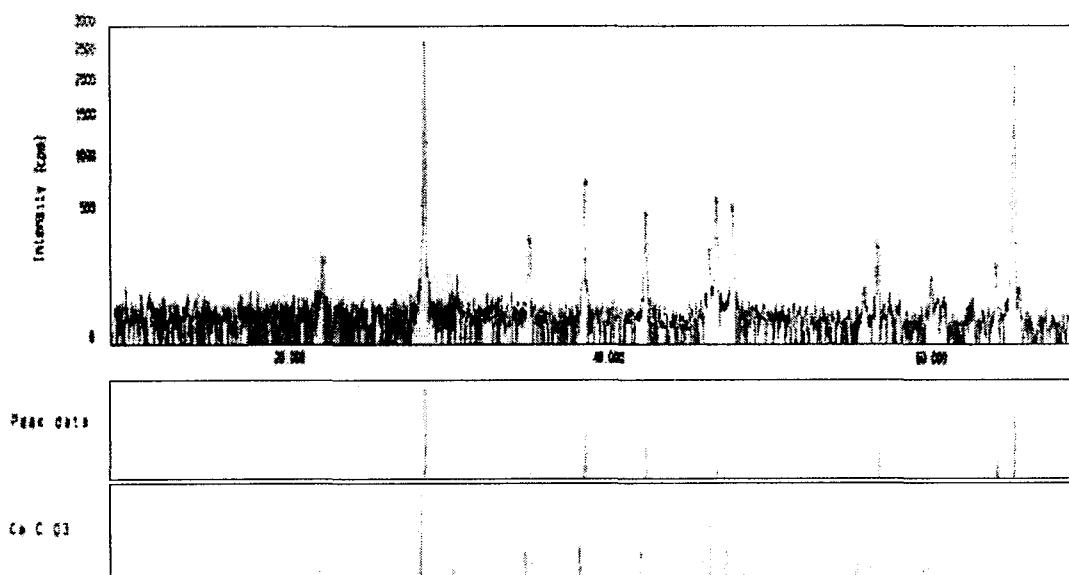


그림 1. 아무르불가사리 골편의 X-Ray 회절분석 결과

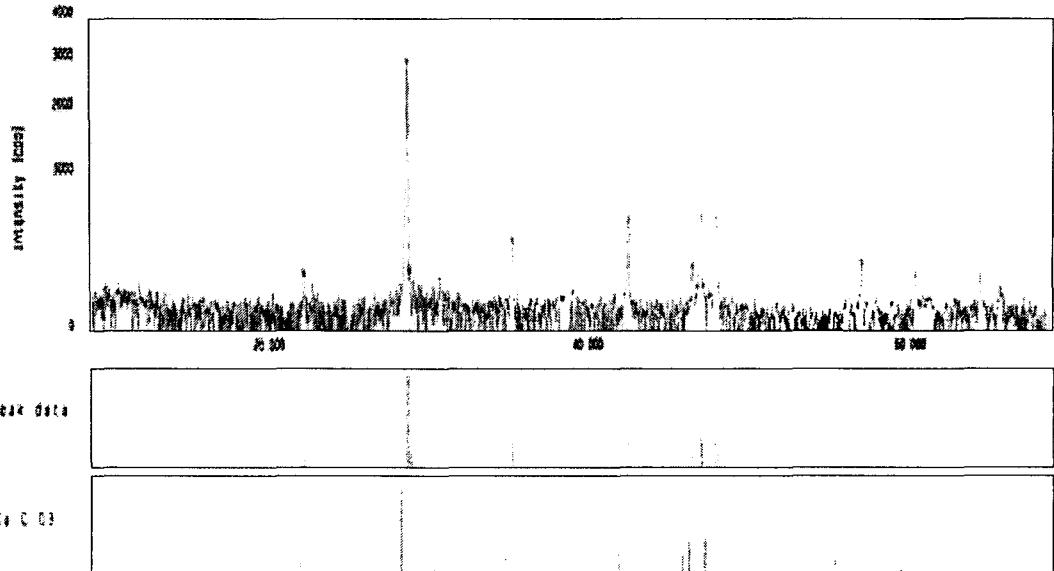


그림 2. 별불가사리 골편의 X-Ray 회절분석 결과

표 6. 불가사리 골편의 원소분석 결과

구 분	아무르불가사리 골편	별불가사리 골편
CaCO ₃ (%)	95.590	96.380
Na (%)	0.246	0.150
Mg (%)	2.629	2.260
Al (%)	0.449	0.205
P (%)	0.018	0.009
S (%)	0.407	0.257
Cl (%)	흔적치	흔적치
Zn (%)	0.417	0.094
Sr (%)	흔적치	흔적치
K (%)	흔적치	흔적치
Si (%)	흔적치	흔적치

표 7. 불가사리 골편의 중금속 함량

구 분	Hg (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	As (ppm)
아무르불가사리 골편	0.0012	불검출	0.037	불검출
별불가사리 골편	0.0020	불검출	0.055	불검출

불가사리 체벽의 콜라겐 소재 개발

콜라겐은 인간을 비롯한 동물의 체내에서 세포와 세포 사이를 메우고 있는 아주 중요한 섬유상태의 경단백질(albuminoid)이다. 세포가 다수 집합되어 있는 부위에는 반드시 콜라겐이 존재하고 있으며 특히 피부, 뼈, 연골, 혈관벽, 치아, 근육 등에는 콜라겐이 다량으로 존재하고 있다(9). 콜라겐은 오래 전부터 식용으로 이용되고 있으며, 콜라겐 및 그 변성물인 젤라틴을 섭취한 경우에는 다른 단백질과 마찬가지로 소화관내에서 소화효소에 의해 분해되어 대부분 아미노산의 형태로 흡수된다. 콜라겐은 면역기

능을 향상시키고, 세포의 재생작용을 촉진시켜 관절을 튼튼하게 해주며, 피부의 신진대사 활성화 및 보습력 유지를 통하여 피부미용에 좋은 효과를 가져다준다(10,11).

콜라겐은 젊어서는 인체 내에서 많이 합성되나 20대 이후에는 생성량이 줄어들기 때문에 나이가 들면서 피부의 탄력은 물론 잇몸의 붕괴, 근육통, 혈관벽의 손상 특히 공기중의 유해산소인 자유라디칼(Free radical)에 의하여 햇빛이 많이 닿는 얼굴 등에 리포프신이라는 색소가 출현하여 생기는 검버섯, 기미 등이 발생한다. 이러한 질병적 요소를 예방, 치료하기 위해서는 콜라겐이 많이 함유된 식품이나 콜라겐가공식품, 콜라겐화장품을 사용해야만 된다. 콜라겐의 생산소재는 현재까지 주로 소, 돼지 등 축산동물로부터 공급되었으나 최근 광우병 파동으로 인한 유해성 문제가 대두되어 광우병과 관련이 없는 해양생물을 소재로 하는 연구가 활발하게 시도되고 있다.

한편, 불가사리의 체벽은 약 10%의 단백질이 함유되어 있으며 그 중 약 60%는 콜라겐이다(12-14). 특히, 불가사는 조직재생력이 있어 축산동물로부터 추출한 콜라겐과는 다른 생물학적 특성을 지닐 것으로 예상되어 의약품 등 산업용 소재로 유용하게 사용할 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 불가사리의 경우 사포닌, tetrodotoxin 등 다양한 생물독(15-17)을 함유하고 있어 인체 안전성을 확보하기 위한 기술개발이 필요하며, 콜라겐 추출방법에 있어서도 기존의 산 또는 알칼리 추출방법으로 콜라겐을 추출할 경우 체벽에 존재하는 골편(탄산칼슘)이 용해되어 흔입됨으로써 콜라겐의 순도를 저하시키는 문제가 발생할 수 있다. 따라서 불가사리로부터 콜라겐을 산업적으로 생산하기 위해서는 특유의 콜라겐 추출방법이 개발되어야 한다.

당 연구진은 현재 불가사리로부터 콜라겐을 산업적으로 추출하는 기술을 개발한 바 있으며, 금후 추출된 콜라겐을 소재로 한 식·의약품 및 화장품개발을 추진할 계획이다.

결 론

최근 우리나라의 수산양식장에 해적생물인 불가사리가 대량 번식하여 이에 대한 대책마련이 시급한 실정이며, 불가사리를 효과적으로 구제하기 위한 수단의 하나로 그것을 산업적으로 이용하는 방안이 추진되어왔다. 지금까지 불가사리를 비료로 사용하는 방안이 추진되어 왔으나 그 경제적 부가가치 측면에서 미흡한 실정이다. 따라서 우리 연구진은 불가사리의 20~30%를 차지하는 골편을 이용하여 건강보조용 칼슘제를 제조하는 방법을 개발하여 상품화한 바 있다. 그리고 최근에는 불가사리 체벽으로부터 콜라겐을 추출하는 기술을 개발하여 그 용도를 개발하는 연구를 추진하고 있다. 불가사리는 어독성 물질, 체내의 강력한 효소활성, 조직 재생능력 등 다양한 생리적 특징을 지니고 있어 이러한 점들을 효과적으로 응용한다면 괄목할만한 성과를 거둘 수 있을 것으로 사료된다. 금후에도 불가사리를 소재로 한 연구가 더욱 활성화되어 수산양식산업의 해적생물인 불가사리가 조속히 박멸되기를 기대한다.

참 고 문 헌

- 高丸禮好, 佐藤一雄. 1983. ヒトデ類による二枚貝の捕食とくにエゾスナヒトデによるホッキガイとバカガイの捕食. 北水試月報 40: 127-139.
- 有馬健二, 兵谷進司, 宮川洋一. 1982. ヒトデ類の二枚貝捕食行動について. 北海道立水産試験場報告 14: 63-69.
- Champman OL. 1951. Technical studies of starfish. Fishery Leaflet 391, Fish and wildfish service, U. S. Department of the Interior, Washington, D.C., p 7-35.
- Burkenroad MD. 1945. General discussion of problems involved in starfish utilization. *Bingham Oceanographic Collection Bull* B83-5689: 44-58.
- Higashi H, Murayama S, Yanase M, Tabei K. 1955. Studies on utilization of worthless marine animals for feed. I. Production of starfish solubles for feed. *Bull Jap Soc Sci Fish* 21: 271-279.
- Hashimoto Y, Yasumoto T. 1960. Confirmation of saponin as a toxic principle of starfish. *Bull Jap Soc Sci Fish* 26: 1132-1138.
- Yasumoto T, Watanabe T, Hashimoto Y. 1964. Physiological activities of starfish saponin. *Bull Jap Soc Sci Fish* 30: 357-364.
- 이창국, 이두석, 황규칠, 송기철, 장영순. 1989. 불가사리류의 성분 및 비료로서의 효과. 국립수산진흥원사업보고 77: 57-74.
- Grant ME, Jackson DS. 1976. The biosynthesis of pro-collagen. *Essays Biochem* 12: 77-83.
- Robins SP, Baily AJ. 1997. The chemistry of the collagen cross-links. *Biochem J* 163: 339-346.
- Eyre DR, Dickson IR, Van Ness K. 1988. Collagen cross-linking in human bone and articular cartilage. *Biochem J* 252: 495-500.
- Motokawa T. 1984. Connective tissue catch in echinoderms. *Biol Rev* 59: 255-270.
- Matsumura T. 1973. Shape, size and amino acid composition of collagen fibril of the starfish *Asterias anurensis*. *Comp Biochem Physiol* 44B: 1197-1205.
- Kimura S, Omura Y, Ishida M, Shirai H. 1993. Molecular characterization of fibrillar collagen from the body wall of starfish *Asterias anurensis*. *Comp Biochem Physiol* 104B: 663-668.
- Yasumoto T, Watanabe T, Hashimoto Y. 1964. Physiological activities of starfish saponin. *Bull Jap Soc Sci Fish* 30: 357-364.
- Lin SJ, Hwang DF. 2001. Possible source of tetrodotoxin in the starfish *Astropecten scoparius*. *Toxicon* 39: 573-579.
- Lin SJ, Tsai YH, Lin HP, Hwang DF. 1998. Paralytic toxins in Taiwanese starfish *Astropecten scoparius*. *Toxicon* 36: 799-803.