

<https://doi.org/10.15433/ksmb.2020.12.1.011>

ISSN 2383-5400 (Online)

다기능 해양소재로서 홍해삼의 효능과 지역별 성분 비교를 통한 활용 가능성 연구 고찰

Review on the Feasibility of Using Red Sea Cucumber (*Stichopus japonicus*) as a Multi-functional Marine Biomaterial and Comparing the Biochemical Components Collected from Different Regions in Korea

허수진¹, 김은아², 강도형^{1*}

Soo-Jin Heo¹, Eun-A Kim², Do-Hyung Kang^{1*}

¹책임연구원, 한국해양과학기술원 제주특성연구센터, 제주특별자치도 제주시 구좌읍 일주동로 2670, 63349, 대한민국

²선임연구원, 한국해양과학기술원 제주특성연구센터, 제주특별자치도 제주시 구좌읍 일주동로 2670, 63349, 대한민국

^{1,2}Jeju Marine Research Center, Korea Institute of Ocean Science and Technology (KIOST), Jeju 63349, Republic of Korea

(Received 1 May 2020, Revised 2 June 2020, Accepted 3 June 2020)

Abstract This study aims to review the progress of biotechnological applications of sea cucumber and presents fundamental validation data on a range of methods and applications to determine the most promising fields for future exploitation and application. Sea cucumbers from different regions, subjected to numerous industrially applicable drying methods, were evaluated for their biochemical composition. The study highlights the nutritional excellence of Jeju red sea cucumber, particularly the high amino acid and fatty acid composition of its intestinal organs and the possibility of the industrial utilization of these organs. In addition, an efficient extraction method to extract collagen and chondroitin sulfate from red sea cucumber was established. The extracted collagen and chondroitin sulfate can be used as commercially valid biomaterials. Accordingly, the red sea cucumber was confirmed as a valuable source of raw food material of varied functionality and bioactivity. Upon conducting an analysis of patents thus far relating to the sea cucumber, it was found that the associated technology was limited to some parts of primary and secondary industries. Therefore, there is a clear need for the strategic development of technologies to produce specialized functional products from sea cucumber’s raw materials, with a view to promote other related industries.

Keywords : Sea cucumber, Industrial application, Metabolic syndrome, Biomaterial, Collagen and condroitin sulfate

서 론

극피동물(Echinodermata)에 속하는 해삼은 우리나라 및 주변국 연안을 따라 100 종 이상이 분포하고

* Corresponding author
Phone: +82-64-798-6100 Fax: +82-64-798-6119
E-mail: dohkang@kiost.ac.kr

This is an open-access journal distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

있고, 그중에서 20 여종이 식용 가능하다. 그 중 제주도 특산자원으로 자리 잡은 홍해삼(*Stichopus japonicus*)은 2006년부터 본격적으로 방류사업이 진행되어 현재는 연간 약 80톤을 생산하고 있다. 일반적인 요리에 사용되는 생해삼의 체벽은 딱딱한 식감이나 요리 후에는 젤리처럼 매우 부드러워진다. 이러한 해삼의 체벽은 독특한 탄력성과 기호성으로 인해 전채 요리와 메인 요리 등으로 폭넓게 사용되고 있다.

해삼은 쉽게 구할 수 있고, 저렴하며, 요리하기 쉽기 때문에 상업적 사용 가능성이 높다. 중국의 경우, 삶아서 말린 해삼을 주로 유통하고, 일본에서는 해삼 내장 또한 발효하여 제품 생산을 하여 소비된다. 이러한 시장을 공략하기 위해 생산되는 국내산 해삼 생산량은 12만 톤을 생산하는 중국에 비해 가격 경쟁력이 낮을 뿐만 아니라 소비시장 공략을 위한 물량에 한계가 있다. 따라서 원물형태로만 판매되는 홍해삼을 고부가가치화 시켜 세계시장에서 경쟁력을 높여야 할 필요성도 제기되고 있다.

이렇게 생산효율성이 높고 소비성이 강한 해삼의 식용 부위의 주요성분은 콜라겐 섬유지만 시공간적 콜라겐 분자 특성과 지표물질 등에 대한 정보는 거의 알려져 있지 않다 [1-3]. 극피동물 콜라겐의 특성은 불가사리의 체벽, 성게의 정소 및 해삼 체벽 단백질의 70% 이상이 불용성 콜라겐이라고 최근에 보고된 바 있으나, 최근까지도 식용 해삼에서의 다기능성 해양소재로 활용하기 위한 연구는 미비한 실정이며, 국내에서조차 영양성분 및 특정성분의 분자특성 등을 명확히 연구된 바 없다 [4-6]. 우리나라 전역에 분포하는 청해삼과 달리 홍해삼은 제주 연안 수심 20 m 내외에만 서식하며 자양강장 효과, 항암 효과, 비만 예방, 고혈압 예방, 피부면역 강화, 미백효과 등을 나타내는 유용물질을 함유하고 있다고 알려져 있지만 이를 증명할 과학적인 기초자료는 부족하다. 이러한 이유로 홍해삼 유래 유용물질의 생리활성 검정 및 이를 활용한 기능성 관련제품 개발은 아직까지 진입장벽이 높다. 따라서 홍해삼을 원료소재로 하는 제품을 개발한다면 국내외 시장에서 충분히 경쟁력을 가질 수 있고, 홍해삼의 부가가치 역시 증대시킬 수 있을 것으로 기대된다.

전 세계적으로 고령화가 급속히 진행됨에 따라 질병의 예방과 관리를 통하여 건강수명의 연장과 성공

노화를 이루어 삶의 질 향상을 높이는데 많은 관심을 기울이고 있다. 특히 비만을 비롯해 고혈압, 당뇨, 고지혈증, 염증성질환 및 심뇌혈관질환이 증가하고 있는데 이들 질병은 단독으로 발생을 하지만 지속될 경우 복합병변으로 유발되는 확률이 상당히 높고 심각한 의료비 지출을 야기하기 때문에 하나의 타깃이 아니라 대사증후군의 작용기전 규명을 통해 해결하려는 연구 분야가 부각되고 있다. 일례로 인공피부 개발 사업 시장은 규모가 매우 크며, 인류가 고령화 사회로 진전될수록 인공피부의 수요는 화상환자와 더불어 당뇨성 궤양이나 욕창 환자들의 증가로 증대될 것으로 예상된다. 이러한 피부상처 치료용 의공학 소재는 천연생리활성 유효물질을 활용할 경우, 조직 재생에 탁월한 효능, 면역거부반응, 생체친화성 및 안전성이 담보되어야 한다. 홍해삼은 식재료로 사용하고 있는 소재이기 때문에 안전성이 확보되었고, 일부 유효물질의 유도체들은 효능 및 생체친화성이 우수할 것으로 예상되는 구조를 가지고 있어서 의공학 소재로서의 이용가치가 매우 클 것으로 기대된다 [7].

이 연구의 목적은 홍해삼 뿐만 아니라 식용 해삼류의 해양생명공학적인 활용 기술에 대한 국내외 흐름을 조망하고 향후 어떤 분야에 적용가능한지 판단하는 타당성 기초자료를 제시하고자 한다. 또한 다양한 적용방법을 재검토하여 기능성식품으로 진입 가능한 적용 분야도 제시하고자 한다.

재료 및 방법

해삼을 활용한 기술개발 현황 특허분석

이 연구에서는 해삼을 활용한 해양바이오산업 적용을 위해 필수적이라고 판단되는 기술의 국내외 현황에 관해 요약 논의하고자 한다. 이를 위해 다양한 관점에서의 논의가 필요할 것이지만, 이 연구에서는 해삼 활용의 수요처 및 국가별 동향에 관한 특허분석을 수행하고 이를 기초로 하여 논의하였다. 해삼을 활용한 기술개발에 관한 특허동향을 기초로 앞으로의 기술개발에 대한 함의를 도출하고자 하였다. 이를 위해서 1987년부터 2015년까지 공개된 우리나라, 미국, 중국, 일본, 유럽 특허청의 공개특허공보 및 PCT (WIPO) 공개정보를 대상으로 분석하였다.

지역별 홍해삼 원료 확보

제주산 홍해삼은 제주특별자치도에 위치한 만재 영어조합 법인을 통해 확보하였고, 지역별 비교를 위한 흑해삼(군산, 울릉도, 통영)과 홍해삼(울릉도)은 각 지역 현지 어촌계를 통해 확보하였다. 확보된 해삼류들은 육질부와 내장을 분리한 후, 분석을 위한 시료로 -20°C 냉동실에 보관하였다.

조직 건조 방법

제주산 홍해삼에서 분리한 육질부와 내장은 3가지 다른 건조방법으로 건조체를 획득하였다. 원적외선건조(Far Infrared Rays drying)는 아쿠아그린텍(주), 동결건조(Freeze drying)는 제주테크노파크, 진공건조(Vacuum drying)는 (주)이건조에 각각 의뢰하여 건조하였다. 제주를 제외한 다른 지역에서 확보된 해삼류들은 제주 시료의 건조방법별 효용성 결과를 기준으로 선정된 원적외선건조 방법으로 건조체를 획득하여 분석에 사용하였다.

일반성분 방법

지역별 해삼의 일반성분(조단백질, 조지방, 회분, 수분, 탄수화물)은 Association of Official Analytical Chemists (AOAC) 방법에 준수하여 측정하였다. 조단백질은 Kjeldhal법, 조지방은 Soxhlet법, 회분은 550°C 회화법, 수분은 105°C 상압건조법으로 측정하였고 탄수화물은 100-(조단백질+조지방+회분+수분)으로 나타내었다.

아미노산 분석 방법

아미노산은 일정량의 시료를 75% EtOH에 넣어 1시간 초음파 추출 후 24시간 상온에서 추출하여 0.2 µm 필터 한 것을 시료로 이용하였다. 시료를 일정량을 취하여 HPLC (Dionex Ultimate 3000)로 분석하였으며, 표준품과 시료의 아미노산 성분에 대한 retention time을 비교 확인하고 표준품 검량 곡선을 개별적으로 작성 후 peak의 면적으로 아미노산 함량을 측정하였다 [8].

지방산 분석 방법

지방산은 Garces & Mancha의 방법에 따라 밀킹 전후 동결 건조된 동량 시료에 methylation mixture (methanol:Bensen:2,2-dimethoxypropane:Con.

H₂SO₄=39:20:5:2, v/v/v/v)를 340 µL, heptane 200 µL를 넣어 혼합 후 80°C에서 두 시간 반응시켰으며 상온 냉각 후 fatty acid methyl esters (FAMES)가 함유된 상등액을 취해 gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID)를 이용하여 분석하였다. 지방산 함량은 내부표준물질을 기준으로 peak의 면적으로 지방산 함량을 측정하였다 [9].

홍해삼 유래 콜라겐 추출 방법

건조방법별로 획득한 홍해삼 건조시료를 disaggregation solution과 24시간 교반하고 3일 동안 DW로 교체 후 원심분리(10000×g, 1시간)하여 비콜라겐성 단백질을 제거하였다. 얻은 침전물을 0.1 M NaOH를 3일 동안 반응시킨 후 DW로 씻은 뒤 원심분리(10000×g, 1시간)하여 염기성 수용액처리 침전물을 수득하였다. 수득한 침전물에 1% pepsin이 함유된 0.5 M acetic acid와 3일 동안 반응시킨 후 원심분리(10000×g, 1시간)하여 침전물을 획득하였다. NaCl 침전 후 원심분리(10000×g, 1시간)하였고 0.1 mol/L acetic acid로 투석하여 pepsin soluble collagen을 제조하였다.

홍해삼 유래 콘드로이틴 황산 추출 방법

건조방법별로 획득한 홍해삼 건조시료를 chloroform/methanol (2:1, v/v) 용매에 교반하여 필터 후 상층액을 획득하여 감압 농축하였다. 농축 후 DW, 2% papain (60°C), 2% alcalase (4°C)를 각각 처리하여 15 시간동안 교반 후 원심분리(3000×g, 15분)하였고 침전물을 제거하였다. 그 후 3배수의 차거운 ethanol을 처리하여 원심분리(5000×g, 15분)하였고 침전물을 획득하여 감압 농축 후 콘드로이틴 황산 추출물을 제조하였다.

결과 및 고찰

홍해삼의 일반 특성

홍해삼, *Stichopus japonicus*는 순수목(Order Aspidochirotrida), 돌기해삼과(Family Stichopodidae)에 속한 종으로서 분류상 같은 돌기해삼이지만 서식 지역 기질특성 및 먹이원 등의 서식 환경에 의해 체색과 생태에 차이가 있으며, 희소성과 특이한 체색으로 인해 비교적 높은 가격에 유통되고 있다 [10].

홍해삼은 우리나라 서남해안에 서식하는 청해삼에 비해 체장도 클 뿐만 아니라 특히 제주도의 경우, 서식지 수온 등의 환경조건이 좋아 성장 속도가 빠르다 [11, 12]. 아시아 일대에서 주로 양식되고 있으며 자양강장효과, 항암효과, 비만예방, 고혈압예방 등의 신농본초경, 중화본초, 본초강목습유에 따라 중국과 일본을 비롯한 우리나라에서도 소비가 급증하고 있다 [11]. 현재 한방 약재로 많이 사용되고 있고 비교적 안전성이 높기 때문에, 강력한 항균효과나 항염효과, 항산화효과, 항암효과 등 다양한 효과가 보고된 해삼은 기능성 식품으로서의 높은 잠재력이 있다 [7, 11-13]. 또한 홍해삼은 콘드로이틴, 알칼리성 칼슘, 인, 마그네슘, 요오드, 알긴산등의 영양성분이 청해삼에 비해 2배가량 높아 자양강장○ 효과, 항암 효과, 비만 예방, 고혈압 예방 등에 효과가 있다고 보고되고 있다 [7,13,14].

등록 추이를 나타낸 그림이다. 1987년대 후반부터 해삼 제품화 기술 관련 특허는 꾸준히 출원되어 왔으며, 2000년대에 들어서면서 특허출원 및 등록 건수가 급격하게 증가했다. 현재까지도 연구개발이 활발하게 진행되어 출원 건수가 증가하는 추세였다. 중국이 가장 많은 825건을 출원한 것으로 나타났으며, 128건의 특허를 출원한 한국이 그 뒤를 이은 것으로 보아, 중국과 한국에서 해당 기술에 대한 연구개발이 집중되고 있는 것으로 파악된다. 해삼 제품화 관련 기술의 IPC를 살펴본 결과, 대부분 식품 또는 식료품과 관련한 특허로 연체동물 및 해산물로 만든 식품 등의 특징이 있는 기술에 집중되어 있음을 확인하였다. 따라서 현재까지 기술개발은 해삼의 특허분석 결과에서 보듯이 1차 산업 및 2차 산업 일부에 국한되기 때문에 2차 활용 기능성제품의 개발을 통해 국내 및 해외 시장을 공략하기 위한 특화된 전략상품 개발 및 관련 산업 육성을 위한 기술개발이 필요한 것으로 분석된다.

해삼 관련 특허 및 산업 동향

Figure 1은 해삼 제품화 관련 기술의 연도별 특허

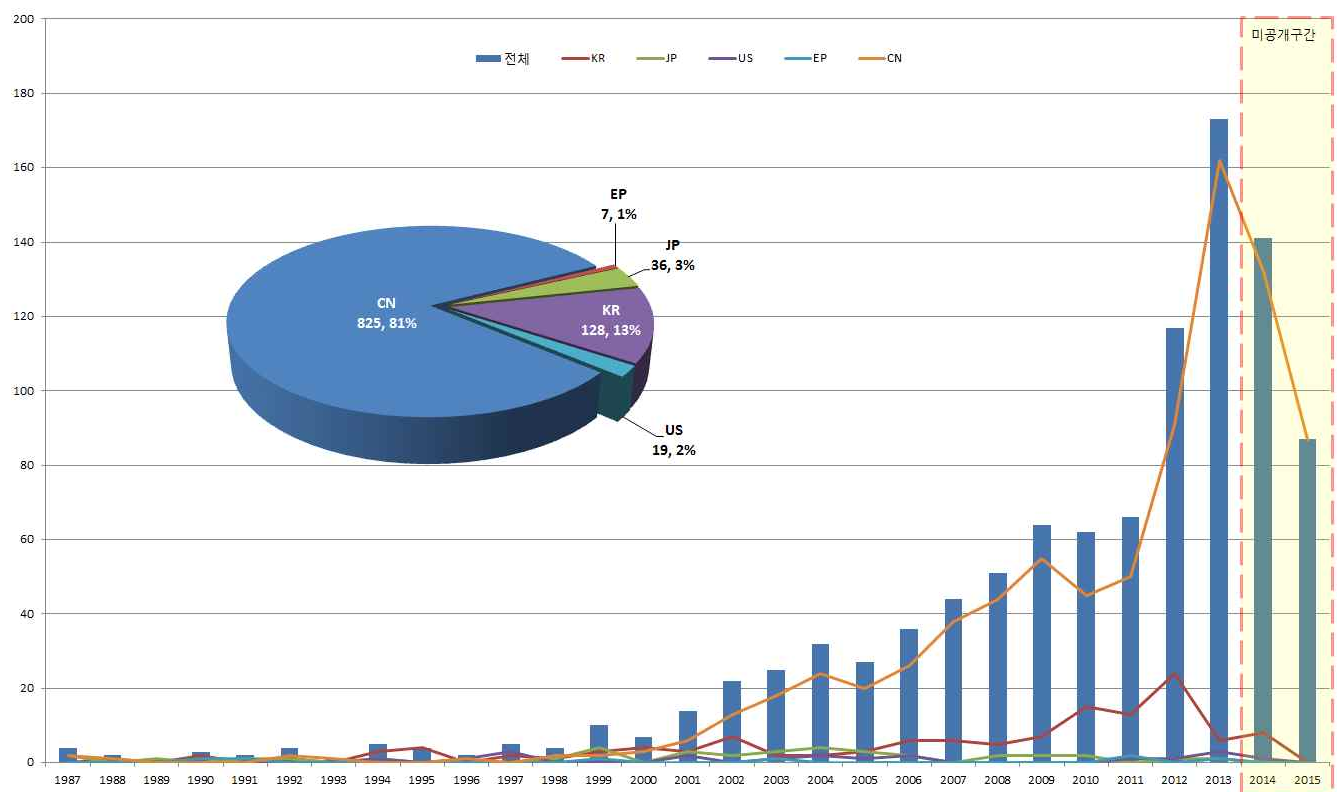


Figure 1. Annual trend on patent enrollment for sea cucumber commercialization in each country.

제주 홍해삼의 건조방법별 일반성분, 아미노산 및 지방산 함량

제주 홍해삼의 동결건조, 원적외선건조, 진공건조로 확보한 건조시료의 일반성분을 분석하여 Table 1에 나타내었다. 각각의 건조방법별로 조단백질 40.34%, 48.34%, 49.38%, 조지방 2.78%, 7.25%, 2.81%, 회분 40.40%, 33.52%, 31.39%, 수분 2.68%, 7.24%, 7.15%, 탄수화물 13.60%, 3.66%, 9.26%로 분석됐다. 조단백질 함량은 40~49% 범위로 고단백질의 식품이며, 원적외선건조와 진공건조 방법을 사용할 때 단백질 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있었

다. 제주 홍해삼에는 19개의 아미노산이 검출되었으며 Table 2에 나타내었다. 주요 아미노산은 aspartic acid, glutamic acid, glycine, threonine, arginine, alanine, proline으로 전체 아미노산 중 약 9~10%, 15~17%, 16%, 5~8%, 8%, 7~8%, 6~7%가 함유되어 있었다. 가장 많은 비율을 차지하고 있는 glutamic acid는 감칠맛과 관련된 특징적인 아미노산이며, 아미노산과 당 및 지방 대사에 중요하다고 알려져 있다 [8,15]. 뿐만 아니라 glycine, aspartic acid, alanine 등은 식품의 향기와 맛을 부여한다고 알려져 다양한 풍미를 가질 것이라고 사료된다 [16].

Table 1. Comparison of drying methods on proximate compositions of sea cucumber (SC) collected from different locations in Korea.

			(%)				
Area		Drying method	Moisture	Crude protein	Crude lipid	Ash	Carbohydrate
Jeju	Red sea cucumber	FD	2.68	40.34	2.78	40.4	13.6
		FIRD	7.24	48.34	7.25	33.52	3.66
		VD	7.15	49.38	2.81	31.39	9.26
Gunsan	Black sea cucumber	FIRD	5.2	42.2	5.1	37.1	10.2
Ulleungdo	Red sea cucumber	FIRD	3.9	40.4	4.1	40.4	11.3
	Black sea cucumber	FIRD	6.8	42.6	4.8	37.9	7.9
Tongyeong	Black sea cucumber	FIRD	6.6	39.6	6.7	34.4	12.7

FD: Freeze drying, FIRD: Far Infrared Rays drying, VD: Vacuum drying

제주 홍해삼에서 5% 이상 되는 지방산은 palmitic acid (C16:0), palmitoleic acid (C16:1), stearic acid (C18:0), arachidonic acid (C20:4n6), eicosapentaenoic acid (C20:5n3), 및 nervonic acid (C24:1)였으며 Table 3에 나타내었다. 동결건조, 원적외선건조 및 진공건조 순으로 분석된 포화지방산(함량)은 C16:0 (12.09%, 11.41%, 12.57%)과 C18:0 (9.7%, 10.19%, 14.17%)로 각각 분석되었다. 각 건조방법에 따른 불포화지방산(함량)은 C16:1 (12.42%, 10.19%, 14.17%), C20:4n6 (23.15%, 24.46%, 20.46%), C20:5n3 (10.39%, 8.79%, 10.27%)로 각각 분석되었다. 함량이 가장 높은 arachidonic acid는 다가불포화 오메가-6 지방산으로 골격근 조직의 복구 및 성장 및 근육단백질 합성을 촉진하며, 산화적 스트레스에 대한 뇌의 보호효과 및 영아의 정신 발달 수치를 향상시키는 등 다양한 기능이 확인되고 있다 [17]. 위의 결

과를 통해 제주 홍해삼은 감칠맛을 나타내는 주요 아미노산과 기능성을 나타내는 지방산을 함유하고 있는 고단백질의 해양원료 소재임을 확인하였다. 또한 원적외선 건조 방법은 건조시간을 단축시키고 제품의 품질을 향상시킬 수 있는 장점으로 농축산물 건조방법으로 활용되고 있어, 원적외선 건조 제주 홍해삼은 식품 등의 산업에서 고품질의 단백질원으로 활용될 수 있을 것으로 분석됐다 [18].

지역별 해삼의 일반성분 함량

군산 흑해삼, 울릉도 흑해삼, 울릉도 홍해삼 및 통영 흑해삼의 건조물의 일반성분 함량은 Table 1과 같다. 제주 홍해삼의 일반성분 비율과 같이 군산, 울릉도, 통영 해삼에서도 조단백질 함량 범위가 40~43%로 가장 높은 비율을 차지하고 있었으며 회분 또한 34~40%로 전체 일반성분의 74~80%를 차지

하고 있음을 확인하였다. 지역별 해삼의 조단백질 함량을 비교한 결과, 제주 홍해삼에서 가장 높은 조단백질 함량의 결과를 보였다.

지역별 해삼의 조직별 아미노산 함량

제주 홍해삼, 군산 흑해삼, 울릉도 흑해삼, 울릉도 홍해삼 및 통영 흑해삼의 육질부와 내장의 아미노산을 분석하였으며, Table 2에 나타내었다. 육질부와 내장을 구성하는 아미노산 중 내장에서 낮은 것은 4배, 많게는 7배 이상 많은 양의 아미노산을 함유하는 것으로 나타났다. 육질부의 아미노산 함량은 지역에 따라 차이가 있었으며, 주요 아미노산은 glutamic

acid, histidine, arginine, taurine이었다. 내장의 아미노산 또한 지역에 따라 차이가 있었으며, 주요 아미노산은 glutamic acid와 taurine이었으며 두개의 아미노산이 전체 아미노산 중 47.3~63.7%를 차지하였다. Taurine은 아직까지 독성이 보고되지 않은 안전한 물질이며, 혈중 콜레스테롤 저하 효과, 항산화, 칼슘 조절, 면역조절 및 항암효과 등의 기능성이 보고된 바 있다 [19, 20]. 위의 결과를 통하여 제주 홍해삼 내장에는 42%의 높은 taurine함량이 측정되어 taurine 원료 소재 및 산업적 천연소재로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

Table 2. Amino acid contents of sea cucumber (SC) collected from different locations in Korea.

Amino acids	Contents (%)													
	JeJu				Gunsan				Ulleungdo				Tongyeong	
	Red sea cucumber				Black sea cucumber				Red sea cucumber				Black sea cucumber	
	Body wall		Viscera		Body wall		Viscera		Body wall		Viscera		Body wall	Viscera
Drying method	FD	FIRD	VD	FIRD	FIRD	FIRD	FIRD	FIRD	FIRD	FIRD	FIRD	FIRD	FIRD	
Aspartic acid	10.14	9.34	9.39	0.87	0.69	1.45	0.96	2.22	1.05	2.21	1.01	1.41		
Glutamic acid	16.94	15.5	15.35	21.63	30.55	26.52	32.78	17.21	30.75	18.87	35.50	30.15		
Serine	5.23	4.76	4.67	1.21	0.80	2.04	0.91	4.15	0.70	3.72	1.24	2.49		
Histidine	0.91	0.59	0.66	6.87	8.85	8.81	2.86	3.66	9.90	5.80	8.08	6.53		
Glycine	16.56	16.6	16.55	4.91	1.59	4.60	1.82	5.13	1.11	4.51	1.66	6.46		
Threonine	5.26	8.25	7.19	1.41	1.23	3.05	1.01	3.94	1.13	3.73	1.70	3.96		
Arginine	8.39	8.36	8.32	4.65	29.85	5.63	21.64	5.76	20.02	7.06	15.53	3.33		
Alanine	7.52	7.15	6.76	3.80	6.95	5.84	9.85	6.39	7.54	5.74	7.78	11.94		
Taurine	0.19	N.D	N.D	42.03	10.34	28.47	15.36	30.11	15.23	29.91	9.28	17.41		
Tyrosine	2.36	2.18	2.28	0.89	0.33	1.37	0.50	2.23	0.46	1.86	0.44	1.30		
Valine	3.49	2.58	2.85	1.13	0.57	1.65	0.88	3.31	0.87	2.98	0.95	1.91		
Methionine	1.42	1.78	1.98	0.38	0.10	N.D	0.18	N.D	0.06	N.D	0.11	N.D		
Tryptophane	0.29	N.D	N.D	0.15	0.18	0.17	0.39	0.33	0.44	0.34	0.23	0.22		
Phenylalanine	2.54	2.83	2.9	2.44	0.51	1.55	0.84	2.06	0.75	1.64	0.53	1.18		
Isoleucine	2.88	2.82	3.09	0.94	0.34	1.18	0.54	2.18	0.51	1.87	0.56	1.32		
Leucine	4.01	3.75	4.01	1.55	0.46	2.06	0.85	3.90	0.70	3.19	0.72	2.05		
Lysine	1.68	2.15	2.45	1.48	0.86	2.23	1.18	2.67	1.05	2.25	1.29	2.07		
Proline	6.07	6.26	6.76	1.91	1.68	1.21	1.27	3.11	1.27	2.91	4.86	3.78		

N.D : not detected.

FD: Freeze drying, FIRD: Far Infrared Rays drying, VD: Vacuum drying

지역별 해삼의 조직별 지방산 함량

지역별 해삼의 육질부와 내장의 지방산 함량은 Table 3에 나타내었다. 육질부와 내장의 지방산 함량 범위는 각각 4.3~14.3 mg/g, 13.7~31.0 mg/g을 나타냈다. 지역별 해삼 성분 중, 5%이상 되는 지방산은 pal-

mitic acid (C16:0), palmitoleic acid (C16:1), stearic acid (C18:0), arachidonic acid (C20:4n6), eicosapentaenoic acid (C20:5n3), Nervonic acid (C24:1)였으며 함량에 차이가 있었으나, 육질부와 내장의 주요 지방산 구성은 비슷하였다. 육질부의 경우 불포화지방산

(단일불포화지방산, 다가불포화지방산) 함량이 지역별로 제주 홍해삼에서 65.4% (25.7%, 39.7%), 군산 흑해삼에서 61.2% (27.8%, 33.4%), 울릉도 홍해삼, 흑해삼에서 각각 49.8% (27.1%, 22.7%), 47.8% (27.8%, 20.0%), 통영 흑해삼에서 54.0% (45.0%, 9.0%)의 비율을 차지하고 있었다. 육질부의 경우 제주 홍해삼에서 가장 많은 불포화지방산 함량을 나타내었다. 내장의 지방산 함량은 지역별로 제주 홍해삼 73.2% (21.9%, 51.4%), 군산 흑해삼 63.0% (26.4%,

36.7%), 울릉도 홍해삼과 흑해삼에서 각각 58.9% (24.5%, 34.5%), 56.9% (25.5%, 31.4%), 통영 흑해삼에서 67.6% (33.2%, 34.4%)의 비율을 나타내었다. 내장에서도 육질부와 같이 제주 홍해삼에서 가장 많은 불포화지방산 함량을 나타내었다. 불포화지방산은 심장병, 당뇨, 암, 염증, 인지능 개선 등의 기능이 보고된 바 있다 [21]. 제주 홍해삼 육질부와 내장에는 높은 arachidonic acid가 함유되어 있어 이를 함유한 기능성 소재로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

Table 3. Fatty acid compositions of sea cucumber (SC) collected from different locations in Korea.

Fatty acids	Contents (%)														
	Jeu				Gunsan				Ulleungdo				Tongyeong		
	Red sea cucumber				Black sea cucumber				Red sea cucumber				Black sea cucumber		
	Body wall		Viscera		Body wall		Viscera		Body wall		Viscera		Body wall		Viscera
Drying method	FD	FIRD	VD	FIRD	FIRD	FIRD	FIRD	FIRD	FIRD	FIRD	FIRD	FIRD	FIRD	FIRD	
C4 0	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
C6 0	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
C8 0	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
C10 0	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
C11 0	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
C12 0	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
C13 0	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
C14 0	2.47	2.28	2.39	0.76	2.36	1.22	3.85	1.49	3.95	2.16	2.61	2.09			
C14 1	N.D	N.D	N.D	1.26	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	1.12	N.D		
C15 1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D		
C16 0	12.09	11.41	12.57	6.87	9.90	6.91	17.82	9.55	19.29	12.65	16.14	8.44			
C16 1	12.42	10.19	14.17	6.91	10.33	5.35	12.41	5.59	12.05	9.33	27.36	15.59			
C17 0	1.71	1.93	1.88	2.01	3.72	3.26	5.17	3.85	5.18	3.75	2.72	1.73			
C17 1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D		
C18 0	9.7	9.79	10.58	8.83	12.77	14.49	13.85	12.47	14.01	13.12	18.41	13.72			
C 18 1n9 t	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D		
C 18 1n9 c	2.55	2.37	2.80	2.49	2.93	3.11	3.08	3.54	3.79	3.61	4.55	4.20			
C 18 2n6 t	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D		
C 18 2n6 c	0.53	0.61	0.56	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.65			
C18 3n6	0.41	0.35	0.36	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.46			
C18 3n3	0.29	0.27	0.23	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D		
C20 0	2.47	2.96	2.44	2.74	3.90	4.29	4.65	5.00	4.76	4.17	2.33	2.48			
C20 1	1.85	1.96	1.99	2.38	2.61	3.25	2.88	3.42	2.74	2.85	4.17	4.02			
C20 2	1.03	1.19	1.03	2.19	0.00	2.99	N.D	2.90	N.D	2.19	N.D	1.35			
C20 3n6	2.26	2.77	2.04	2.35	3.05	2.78	3.97	4.07	4.09	4.46	0.91	0.81			
C21 0	0.47	0.46	0.41	0.76	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D		
C20 4n6	23.15	24.46	20.46	26.02	14.62	12.43	13.63	14.89	11.73	12.62	2.97	6.53			
C20 3n3	0.17	0.2	0.12	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D		
C20 5n3	10.39	8.79	10.27	17.88	11.42	16.50	5.10	11.26	4.23	10.52	4.15	21.10			
C22 0	2.92	3.54	2.74	3.07	4.37	4.29	4.84	5.69	5.00	4.86	1.82	1.95			
C22 1n9	1.15	1.4	1.23	1.22	N.D	1.70	N.D	1.65	N.D	1.64	1.67	1.47			
C22 2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D		
C23 0	1.09	1.59	1.12	0.97	1.80	1.38	N.D	1.85	N.D	1.45	N.D	0.52			
C24 0	0.53	0.66	0.57	0.74	N.D	1.11	N.D	1.16	N.D	0.96	0.80	1.45			
C22 6n3	2.88	2.26	2.56	5.15	4.30	4.96	N.D	4.24	N.D	3.80	1.03	4.85			
C24 1	7.47	8.55	7.50	5.41	11.92	9.98	8.76	7.36	9.18	5.85	7.23	6.59			

N.D : not detected.

FD: Freeze drying, FIRD: Far Infrared Rays drying, VD: Vacuum drying

제주 홍해삼의 Collagen 및 Chondroitin sulfate

Collagen은 항노화, 항관절염, 항고혈압, 항암 등의 기능이 있으며, 육상동물로 얻어지고 있으나 광우병, 구제역 등의 문제로 이를 대체 할 수 있는 소재 발굴 연구가 진행되고 있다 [22]. 또한 chondroitin sulfate는 항노화, 항관절염 등의 기능이 있으며, 주원료인 상어연골이 상어 포획금지로 인해 이를 대체할 소재 연구가 진행되고 있다 [23]. 해삼에 함유된 유용성분인 collagen과 chondroitin sulfate를 추출하여 함량을 분석하였다(Table 4). 제주 홍해삼의 건조방법별 시료에서 collagen을 추출하였을 때 동결건

조, 원적외선건조, 진공건조 각각 11.33%, 12.30% 12.04%로 건조방법별 collagen 함량에는 큰 차이가 없었다. 콜라겐을 이루는 아미노산인 glycine, proline, hydroxyproline의 함량은 원적외선건조 collagen에서 각각 23.20%, 7.55%, 6.41%으로 건조방법 중 가장 높은 함량을 확인하였다. Chondroitin sulfate는 DW, Papain, Alcalase를 활용하여 추출하였고, 건조방법에 상관없이 Papain을 활용하였을 때 가장 높은 수율을 나타내었다. 위의 결과를 통해 제주 홍해삼 유래 collagen과 chondroitin sulfate를 식품 및 의약품 소재로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

Table 4. Collagen and chondroitin sulfate contents of Jeju red sea cucumber under different drying methods.

		(%)		
		FD	FIRD	VD
Collagen	Crude collagen	11.33	12.30	12.04
	Glycine	23.01	23.20	21.34
	Proline	7.45	7.55	7.16
	Hydroxyproline	5.96	6.41	5.70
Chondroitin sulfate	DW	6.30	16.14	13.27
	Papain	60.03	25.78	22.65
	Alcalase	27.27	21.73	24.04

FD: Freeze drying, FIRD: Far Infrared Rays drying, VD: Vacuum drying

결론

본 연구는 지역별 해삼의 일반성분, 아미노산 및 지방산 조성을 확인하였으며, 활용가치가 높은 건조방법 등을 확인하였다. 홍해삼은 단백질 함량이 높고, 식품의 향과 맛을 부여한다고 알려진 아미노산 (glycine, aspartic acid, alanine)이 풍부하여 다양한 풍미를 가지는 고단백질의 해양원료 소재임을 확인하였다. 특히 미 활용되고 있는 내장에는 항산화, 혈중 콜레스테롤 저하효과, 면역조절 등의 기능이 있는 taurine 함량이 높아 산업 활용 소재의 가능성도 제시하였다. 또한 홍해삼 유래 collagen과 chondroitin sulfate 추출을 통해 활용가치가 높은 추출방법을 확립하였다. 결론적으로 홍해삼 원물은 다양한 기능성을 함유한 기능성식품 소재로 진입이 가능하며, 홍해삼 유래 taurine, collagen과 chondroitin sulfate는 상용되는 가축원료의 대체원료로서 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 특히분석 결과에서 확인했듯이 현재까지

는 1, 2차 산업 일부에 기술들이 국한되기 때문에 2차 활용 기능성제품의 기술개발 및 특화 전략상품 개발과 관련 산업 육성을 위한 연구개발 노력이 필요할 것으로 분석됐다.

감사의 글

이 연구는 제주특별자치도에서 지원해준 홍해삼 식품 산업화를 위한 고기능성 바이오 제품화 공정 개발 과제(PG50390)와 한국해양과학기술원 기관고유사업(PO01333, PE99822) 사업에서 지원 받아 수행된 연구입니다. 이를 위해 노력해준 한국해양과학기술원 제주연구소 연구진들의 과제 수행에 심심한 사의를 표합니다. 또한 아미노산 및 지방산 분석에 도움주신 서울대 농생명과학공동기기원(NICEM) 분석팀에도 깊은 감사를 드립니다.

References

1. Matsumura, T. 1974. Collagen fibrils of the sea cucumber, *Stichopus japonicus*: purification and morphological study. *Conn. Tiss. Res.* **2**, 117-125.
2. Matsumura, T., Hasegawa, M. and Shige, M. 1979. Collagen biochemistry and phylogeny of echinoderms. *Comp. Biochem. Physiol.* **62B**, 101-105.
3. Bailey, A. J., Gathercole L. J., Dlugosz, J., Keller, A. and Voyle, C. A. 1982. Proposed resolution of the paradox of extensive crosslinking and low tensile strength of cuvierian tubule collagen from the sea cucumber *Holothuria forskali*. *Int. J. Biol. Macromol.* **4**, 329-334.
4. Kimura, S., Omura, Y., Ishida, M. and Shirai, H. 1993. Molecular characterization of fibrillar collagen from the body wall of starfish *Asterias amurensis*. *Comp. Biochem. Physiol.* **104B**, 663-668.
5. Omura, Y., Urano, N. and Kimura, S. 1996. Occurrence of fibrillar collagen with structure of $(\alpha_1)_2\alpha_2$ in the test of sea urchin *Asthenosoma ijimai*. *Comp. Biochem. Physiol.* **115B**, 63-68.
6. Saito, M., Kunisaki, N., Urano, N. and Kimura, S. 2002. Collagen as the Major Edible Component of Sea Cucumber (*Stichopus japonicus*). *Food Chem. Toxicol.* **67**, 1319-1322.
7. Oh, G. W., Ko, S. C., Lee, D. H., Heo, S. J. and Jung, W. K. 2017. Biological activities and biomedical potential of sea cucumber (*Stichopus japonicus*): a review. *Fish. Aquat. Sci.* **20**, 20-28.
8. Jeong, Y. J., Kim, S. H., Min, H. G. and Kim, S. C. 2018. The content analysis of amino acids including GABA of *Chlorella protothecoides* under mixotrophic culture. *J. Mar. Biosci. Biotechnol.* **10**, 18-25.
9. Jin, F., Md, A., Jeong, U. C., Choi, J. K., Yu, H. S., Kang, S. W. and Kang, S. J. 2016. Comparison of fatty acid composition of wild and cultured sea cucumber *Apostichopus japonicus*. *Korean J. Fish. Aquat. Sci.* **49**, 474-485.
10. Seed culture of sea cucumber. 2004. *Fisheries Technol.* **15**, 5-8.
11. Park, S. Y., Lim, H. K., Lee, S., Cho, S. K., Park, S. and Cho, M. 2011. Biological effects of various solvent fractions derived from jeju island red sea cucumber (*Stichopus japonicus*). *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* **54**, 718-724.
12. Ding, Y., Jiratchayamaethasakui, C., Kim, E. A., Kim, J., Heo, S. J. and Lee, S. H. 2018. Hyaluronidase inhibitory and antioxidant activities of enzymatic hydrolysate from jeju island red sea cucumber (*Stichopus japonicus*) for novel anti-aging cosmeceuticals. *J. Mar. Biosci. Biotechnol.* **10**, 62-72.
13. Pangestuti, R. and Arifin, Z. 2018. Medicinal and health benefit effects of functional sea cucumbers. *J. Tradit. Complement. Med.* **8**, 341-351.
14. Zhang, Y., Hou, H., Fan, Y., Zhang, F., Li, B. and Xue, C. 2016. Effect of moisture status on the stability of thermal gels from the body wall of sea cucumbers (*Apostichopus japonicus*). *LWT-Food Sci. Technol.* **71**, 294-302.
15. Kim, S. I., Cho, B. R. and Choi, C. B. 2013. Effects of sesame meal on growth performances and fatty acid composition, free amino acid contents, and panel tests of loin of hanwoo steers. *J. Anim. Sci. Technol.* **55**, 451-460.
16. Lee, H. J., Choi, J. I. and Choi, S. J. 2012. Physiological activities and amino acid compositions of korean dried laver *Prophyra* products. *Korean J. Fish. Aquat. Sci.* **45**, 409-413.
17. Jang, H. L., Park, S. Y., Lee, J. H., Hwang, M. J., Choi, Y., Kim, S. N., Kim, J. H., Hwang, J., Seo, D. and Nam, J. S. 2017. Comparison of fat content and fatty acid composition in different parts of korean beef and pork. *J Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **46**, 703-712
18. Lee, M. K., Kim, S. H., Ham, S. S., Lee, S. Y., Chung, C. K., Kang, I. J. and Oh, D. H. 2000. The effect of far infrared ray-vacuum drying on the quality changes of *Pimpinella bracycarpa*. *J Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **29**, 561-567.
19. Choi, M. J. and Seo, J. N. 2006. The effect of dietary taurine supplementation on plasma and liver lipid concentrations in rat. *J. East Asian Soc. Diet. Life.* **16**, 121-127.
20. Kim, E. A., Lee, W. W., Um, J. H., Kang, N., Cheong, S. H., Oh, J. Y., Chang, K. J., Kim, S. H., Park, S. Y., Han, E. J., Jeon, Y. J. and Ahn, G. 2017. Anti-inflammatory effects of galactose-aurine sodium salt: a taurine derivative in zebrafish in vivo model. *Adv Exp Med Biol.* **975**, 655-666.
21. Lunn, L. and Theobald, H. E. 2006. The health effects of dietary unsaturated fatty acid. *Nutr Bull.* **31**, 178-224.
22. Yang, S. J. and Hong, J. H. 2012. Extraction and physicochemical properties of collagen from squid (*Todarodes pacificus*) skin and alaska pollack (*Theragra chalcogramma*) skin. *Korean J. Food Cook. Sci.* **28**, 711-719.
23. Kim, J. W., Kim, D. K., Kim, M. J. and Kim, S. D. 2010. Extraction and bleaching of acid- and pepsin-soluble collagens from shark skin and muscle. *Korean J. Food Preserv.* **17**, 91-99.