(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0097318
(43) 공개일자 2013년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61K 8/97 (2006.01) *A61K 36/708* (2006.01)
A61Q 11/00 (2006.01) *A61P 1/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0018884
(22) 출원일자 2012년02월24일
심사청구일자 2012년02월24일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동, 부경대학교)
(72) 발명자
김선봉
부산광역시 남구 신선로 566 GS하이츠자이 305-403
김도형
부산광역시 수영구 광안1동 도시광안아파트 108-2003
(74) 대리인
김일성

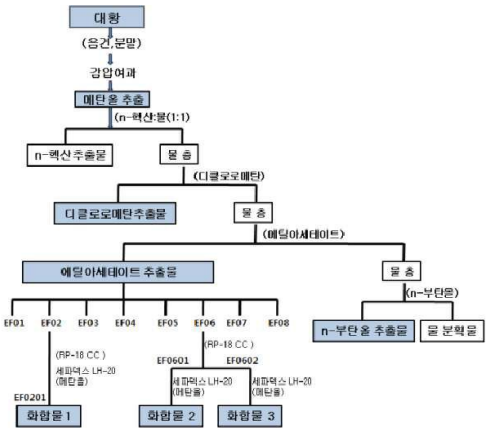
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **대황 (Eisenia bicyclis) 추출물 또는 이로부터 분리된 플로로탄닌류 화합물을 유효성분으로 하는 구취 및 불쾌취 억제조성물**

(57) 요 약

본 발명은 대황(*Eisenia bicyclis*)추출물 또는 이로부터 분리된 플로로탄닌류 화합물을 유효성분으로 하는 구취 및 불쾌취 억제조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게 설명하면, 해조류인 대황(*Eisenia Bicyclis*)을 이용하여 여러 유기용매로 부터 추출된 추출물과 이로부터 분리된 엑콜, 디옥시노데히드로엑콜, 디엑콜로 구성된 플로로탄닌 화합물을 유효성분으로 함유하여 구취 및 불쾌취 억제활성을 가지는 것을 특징으로 하는 구취 및 불쾌취 억제조성물에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

대황 추출물을 유효성분으로 함유하여 구취 및 불쾌취 억제활성을 가지는 것을 특징으로 하는 구취 및 불쾌취 억제조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

대황 추출물은 메탄올, n-부탄올, 디클로로메탄, 에틸 아세테이트 용매 중에서 선택된 하나의 용매 추출물을 유효성분으로 함유하여 구취 및 불쾌취 억제활성을 가지는 것을 특징으로 하는 구취 및 불쾌취 억제조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

대황 추출물은 메탄올, n-부탄올, 디클로로메탄, 에틸 아세테이트 용매 중에서 선택된 하나의 용매 추출물을 유효성분으로 함유하여 구취 및 불쾌취 억제활성을 가지는 것을 특징으로 하는 구취 및 불쾌취 억제조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 플로로탄닌 화합물이 엑콜, 디옥시노데히드로엑콜, 디엑콜로 구성된 화합물군으로 부터 선택된 하나의 또는 하나 이상의 화합물을 유효성분으로 함유하여 구취 및 불쾌취 억제활성을 가지는 것을 특징으로 하는 구취 및 불쾌취 억제조성물.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 구취 및 불쾌취 억제활성을 갖는 대황 추출물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 대황 추출물 및 이로부터 분리된 플로로탄닌 화합물을 포함하는 구취 및 불쾌취 억제 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 메틸 메르캅탄(Methyl mercaptan, methanethiol, CH_3SH)은 입냄새를 비롯하여 식품 및 산업현장 등에서 불쾌취의 주요 원인으로 알려져 있다(kenson, 1981; Lee and Tang, 1983). 메틸 메르캅탄은 황화수소(hydrogen sulfide, H_2S), 디메틸설파이드(dimethylsulfide,$(CH_3)_2S$)와 디메틸디설파이드(dimethyl disulfide, $(CH_3)_2S_2$) 등과 같이 황을 함유하는 단백질 및 아미노산 등의 화합물이 세균 및 효소의 작용에 의해서 생성된다(Tonzetich & Richer, 1964; Tsunoda, 1975). 또한 개인에 따라 농도의 차이는 있지만 메틸머캅탄(2 ppb)은 황화수소(5 ppb)나 디메틸설파이드(10 ppb)보다 낮은 감각적 역치 값을 가지고 있어 구취나 불쾌취를 억제하기 위해서는 메틸머캅탄의 억제가 필요하다(Tsai et al., 2001).

[0003] 구강 내의 기체를 가스크로마토그래피(Gas Chromatography, GC)를 이용하여 확인한 결과, 황화수소, 메틸머캅탄 및 디메틸설파이드 등 휘발성 황화합물(Volatile Sulfide Compound, VSC)의 존재가 확인되었고(Tonzetich, 1971), 이러한 VSC 중 메틸머캅탄 농도와 감각적으로 느끼는 구취 및 불쾌취 사이에는 높은 상관관계가 있다는 것을 확인되었다(Kaizu, 1976; Schmidt & Tarbet, 1978). 따라서 입냄새 및 불쾌취를 제어하기 위하 sdusrn의 대부분이 메틸 메르캅탄을 지표로 하여 진행되고 있다. 구취 및 불쾌취 억제 효과에 관한 연구로는 육상식물의 플라보노이드(flavonoid)가 구취 및 불쾌취에 대한 억제 효과에 대하여 보고되어있고(Kaji, 1976), 메틸머캅탄에 대한 억제 효과를 검토한 결과 민들레, 국화과의 큰방가지똥, 엉겅퀴, 얼룩조릿대, 쇠뜨기, 어성초 등에서 억제활성을 나타내었다고 보고하였으며(Urabe et al., 1999), Negishi and Negishi (1999)가 메틸머캅탄에 대한 억제 효과를 검토한 결과 사과, 배, 비파, 복숭아 등에서 높은 구취 및 불쾌취 억제활성이 나타내었다고 보고하였다. 또한 Miura et al. (1989)는 향초계 향신료인 백리향(thyme)의 잎에서 구취 및 불쾌취 억제 활성성분인 바이페닐(biphenyl) 화합물을 분리하여 구조를 밝혔다. 해조류에 구취 및 불쾌취 억제 효과에 관한 연구로는 Lee et al. (1999)가 곰피, 감태, 톳 등이 우수한 구취 및 불쾌취 억제 효과를 나타내고 있다고 보고하고 있으나 이들 해조류의 구체적인 구취 및 불쾌취 억제 성분에 대한 연구는 없다.

[0004] 대한민국 공고특허 공보 97-8154에는 잘게자른 감잎에 추출용매를 첨가하여 추출, 착즙, 여과, 진공 농축함으로써 얻은 감잎 추출물을 악취제거용 소취제로 이용함에 있어서, 감잎에 메탄올과 물 또는 에탄올과 물을 추출용매로 첨가하여 20~95℃의 온도에서 4~24시간 동안 환류 및 증류하여 추출하고 농축한 감잎 추출물을 유효 성분으로 함유하는 감잎 추출물을 이용한 소취제로써, 대한민국 특허등록 10-537834 에는 종래의 구강용 조성물에 생약제인 목단피 추출물을 유효성분으로 첨가함으로써 지속적이고 강력한 구취 제거 및 구취 발생 억제 지속 효과에 대하여, 서술하고 있다.

[0005] 그러나 상기와 같은 구취억제용에 사용된 원료는 육상식물들을 주로 이용한 것으로, 구취가 왜 일어나는지에 대한 언급이 없었으며, 구취억제에 대한 효과 기존의 물질과 비교가 없었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 종래의 구취제 조성물은 여러 가지 추출물을 섞어서 사용하였으나, 본 발명은 잘 사용하지 않는 해조류를 이용하여 구취억제와 탈취제로 사용할 수 있는 물질을 분리, 동정한 것으로, 단일 해조류인 대황에서 분리된 유기용매 분획과 특히 구취 및 불쾌취 억제 활성이 높은 에틸아세테이트 분획으로부터 유래된 플로로탄닌 화합물의 구취 및 불쾌취 억제 조성물을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 따라서 본 발명은 상기와 같은 점들을 감안하여 완성한 것으로, 상기 목적은 해조류인 대황으로 부터 유래된 플로로탄닌 화합물을 수득하고, 이들 물질을 분리, 동정한 것으로 이들의 구취 및 불쾌취 억제 활성을 확인하였으며, 본 발명은 대황 추출물을 유효성분으로 함유하는 구취 및 불쾌취 억제 조성물을 제공하고자함을 그 목적으로 한다.

[0008] 본 발명은 대황유래 엑콜, 디옥시노데히드로엑콜 및 디엑콜을 유효성분으로 함유하는 구취 및 불쾌취억제 조성물을 제공하며, 엑콜, 디옥시노데히드로엑콜, 디엑콜은 구취 및 불쾌취 억제 작용의 가장 핵심적인 역할을 하는 메틸 메르캅탄을 억제에 대단히 뛰어난 효과를 발휘함으로써 츄잉검, 치약, 구취억제 식이성 필름, 마우스 스프레이, 방향제 및 탈취제 등에 유용하게 이용될 수 있다.

[0009] 본 발명의 구취 및 불쾌취 억제 조성물은 구취 및 불쾌취 억제 조성물 제조에 통상적으로 사용하는 적절한 담

체, 부형제 및 희석제를 더 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명의 목적은 상기 대황에서 분리된 유기용매 분획과 특히 구취 및 불쾌취 억제 활성이 높은 에틸아세테이트 분획으로부터 유래된 플로로탄닌 화합물의 구취 및 불쾌취 억제 조성물을 제공하는데 있다.

발명의 효과

[0011] 이상의 설명에서와 같이, 본 발명에 따른 대황(*Eisenia bicyclis*)로부터 분리된 엑콜, 디옥시노데히드로엑콜 및 디엑콜은 통상적인 구취 및 불쾌취 억제 활성을 알아보기 위한 실험인 메틸 메르캅탄 억제 확인 실험에서 효과를 나타내었으며 이는 통상적인 탈취제의 주성분으로 쓰이는 동 크로로필나트륨보다 뛰어난 효과를 발휘하였다. 이러한 결과를 보았을 때 구취 및 불쾌취 억제제로서 우수한 후보물질이 될 수 있기 때문에, 본 발명은 구취억제제, 츄잉검, 식이성 필름, 마우스 스프레이, 양치액, 치약 및 탈취제 산업에서 매우 유용하게 사용할 수 있는 뛰어난 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 대황 추출물의 추출과정의 흐름도

도 2는 본 발명의 대황 추출물들의 유기용매에 따른 구취억제 활성비교

도 3은 보 발명의 대황 추출물인 플로로탄닌 화합물들의 구취억제 활성비교

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명은 대황(*Eisenia bicyclis*)추출물 또는 이로부터 분리된 플로로탄닌류 화합물을 유효성분으로 하는 구취 및 불쾌취 억제조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게 설명하면, 해조류인 대황(*Eisenia Bicyclis*)을 이용하여 여러 유기용매로 부터 추출된 추출물과 이로부터 분리된 엑콜, 디옥시노데히드로엑콜, 디엑콜로 구성된 플로로탄닌 화합물을 유효성분으로 함유하여 구취 및 불쾌취 억제활성을 가지는 것을 특징으로 하는 구취 및 불쾌취 억제조성물에 관한 것이다.

[0014] 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범주가 이들 실시 예 및 실험예에 국한되는 것은 아니다.

[0015] [실시예 1] 메탄올 추출물 및 분획물 제조

[0016] 본 발명에 사용된 해조류인 대황(*Eisenia Bicyclis*)은 경상북도 울릉도 주변에 채취한 것으로, 수돗물에 씻어 이물질을 제거한 후, 음건하여 분말화한 후, 실험에 사용하였다. 이렇게 얻은 분말 3 kg을 메탄올 10 L를 넣고 70℃에서 3시간동안 환류 냉각하여 추출하였으며 이를 3회 반복하여 추출액을 얻고, 이를 여지로 감압 여과한 다음, 여과 추출물을 진공회전농축기로 40℃에서 메탄올을 제거한 후, 442.86 g을 수득하였으며 이를 유기용매로 분획하여 *n*-헥산(123.64 g), 디클로로메탄(5.67 g), 에틸아세테이트(125.11 g), *n*-부탄올(77.41 g), 물 분획물(139.28 g)을 수득하였다.

[0017] [실시예 2] 플로로탄닌류 화합물의 분리

[0018] 상기 [실시예 1]의 대황 에틸 아세테이트 가용 추출물 20.29 g을 세파덱스 LH-20 겔 칼럼크로마토그래피를 수행하였다. 이때 전개 용매로서 100% 메탄올을 사용하였고, 고정상으로는 세파덱스 LH-20(GE Healthcare사)를 사용하여 분획을 수행하여 8개의 하부분획물(EF01 내지 EF08)을 수득하였다.

[0019] 이 8개의 하부분획물 중 EF02와 EF06 분획물을 RP-18 CC를 고정상으로 리크로프렙(Lichroprep, Merck사, Germany)을 사용하고, 용매로는 20 % ~ 100 % 메탄올 용액을 사용하여 농도 기울기 용출로 분리하여 EF0201, EF0601 및 EF0602 분획물로 나눌 수 있었으며, 각각의 분획물을 세파덱스 LH-20(100% 메탄올)로 컬럼크로마토그래피 이용하여 EF0201에서는 엑콜(49.48mg)을 정제하였고, EF0601에서는 디옥시노디하이드로엑콜(15.41 mg)을 정제하였으며, EF0602에서는 디엑콜(26.72 mg)을 정제하였다. 화합물은 핵자기공명(Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 기기 및 질량분석기 (Mass Spectrometer, MS) 등과 같은 각종 분석기기로 분석한 결과는 하기와 같으며 발표된 구조 데이터와 비교하여 엑콜, 디옥시노데히드로엑콜 및 디엑콜의 구조를 동정하였다.

[0020] 본 발명에서는 대황으로 부터 하기 화학물 1 내지 3의 세가지 플로로탄닌 화합물을 분리, 동정하였다. 상기 화합물 1 내지 3의 화학 구조는 엑콜(화합물1), 디옥시노데히드로엑콜(화합물2) 및 디엑콜(화합물 3)로 동정되었으며, 화합물 1 내지 3의 화학식은 다음과 같다.

[0021] 1) 화합물 1 : 엑콜(eckol)

[0022] 물질의 성상 : 밝은 갈색 분말

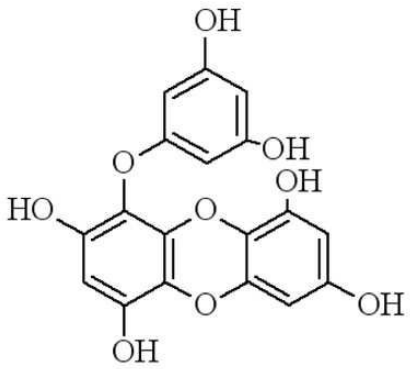
[0023] 물질의 분자식 : $C_{18}H_{12}O_9$

[0024] FAB-MS m/z 373 $[M + H]^+$

[0025] ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 600 MHz) δ: 9.46 (1H, s, OH-9), 9.41 (1H, s, OH-4), 9.14 (2H, s, OH-2, 7), 9.11 (2H, s, OH-3′ , 5′), 6.14 (1H, s, H-3), 5.96 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 5.80 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 5.79 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-4′), 5.72 (2H, d, J = 1.8 Hz, H-2′ , 6′).

[0026] ^{13}C-NMR(DMSO-d_6,100 MHz) δ: 160.6 (C-1′), 159.0 (C-3′ , 5′), 153.2 (C-7), 146.3 (C-9), 146.1 (C-2), 142.8 (C-5a), 142.1 (C-4), 137.4 (C-10a), 123.4 (C-1), 122.9 (C-9a), 122.5 (C-4a), 98.7 (C-8), 98.4 (C-3), 96.4 (C-4′), 93.9 (C-2′), 93.8 (C-6), 93.7 (C-6′)

<화학식 1>



엑콜

[0027]

[0028] 2) 화합물 2 : 디옥시노데히드로엑콜(dioxinodehydroeckol)

[0029] 물질의 성상 : 흐릿한 갈색 분말

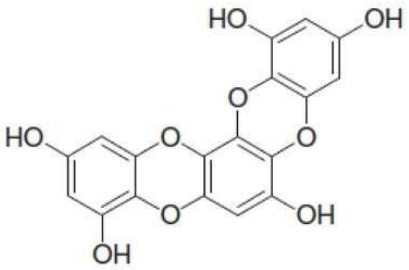
[0030] 물질 분자식 : $C_{18}H_{10}O_9$

[0031] FAB-MS m/z 371 $[M + H]^+$

[0032] ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 600 MHz) δ: 9.73 (1H, s, OH-1), 9.59 (1H, s, OH-9), 9.56 (1H, s, OH-6), 9.24 (1H, s, OH-3), 9.23 (1H, s, OH-11), 6.10 (1H, s, H-7), 6.04 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-2), 6.01 (1H, d,J = 2.7 Hz, H-10), 5.84 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-4), 5.82 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-12).

[0033] ^{13}C-NMR (DMSO-d_6,100 MHz) δ: 153.3 (C-3), 153.0 (C-11), 146.3 (C-1), 146.1 (C-9), 142.1 (C-4a), 141.7 (C-12a), 140.1 (C-6), 137.2 (C-7a), 131.6 (C-13b), 125.9 (C-5a), 122.6 (C-8a), 122.4 (C-13a), 122.2 (C-14a), 98.8 (C-2, 10), 97.5 (C-7), 93.9 (C-4, 12)

<화학식2>



디옥시노데히드로엑콜

[0034]

[0035] 3) 화합물 3 : 디엑콜(dieckol)

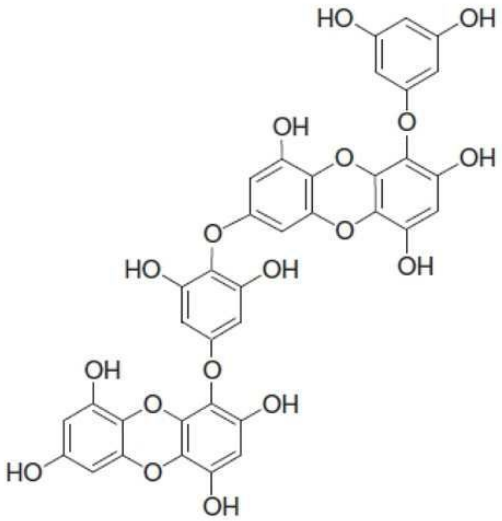
[0036] 물질의 성상 : 흐릿한 갈색의 무정형 분말

[0037] 물질의 분자식 : $C_{36}H_{22}O_{18}$

[0038] ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 600 MHz) δ: 9.65 (1H, s, OH-9), 9.55 (1H, s, OH-9″), 9.45 (1H, s, OH-4″), 9.40 (1H, s, OH-4), 9.31 (2H, s, OH -3, 5), 9.23 (1H, s, OH-2″), 9.18 (1H, s, OH-2), 9.17 (1H, s, OH-7″), 9.10 (2H, s, OH-3′ , 5′), 6.16(1H, s, H-3″), 6.14(1H, s, H-3), 6.02 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-8), 5.99 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-8″), 5.95 (2H, s, H-2, 6), 5.82 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-6), 5.81 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-6″), 5.80 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-4′), 5.72 (2H, d, J = 1.8 Hz, H-2′ , 6′).

[0039] ^{13}C-NMR (DMSO-d_6,100 MHz) δ: 160.2 (C-1′), 158.7 (C-3′) 158.6 (C-5′), 155.8 (C-1), 154.2 (C-7), 153.0 (C-7″), 151.1 (C-3, 5), 146.0 (C-2, 9″), 145.8 (C-2″ , 9), 142.5 (C-5a″), 142.3 (C-5a), 141.9 (C-4″), 141.8 (C-4), 137.2 (C-10a), 137.0 (C-10a″), 124.2 (C-4), 124.0 (C-9a), 123.2 (C-4a), 123.1 (C-4a″), 122.6 (C-9a″), 122.2 (C-1, 1″), 98.3 (C-3), 98.2 (C-3″), 98.0 (C-8, 8″), 96.1 (C-4′), 94.4 (C-2, 6), 93.8 (C-6″), 93.6 (C-2′ , 6′), 93.5 (C-6)

<화학식 3>



디엑콜

[0040]

[0041] [실험결과]

[0042] <실험예 1> 구취 및 불쾌취 억제 활성을 측정하기 위한 메틸 메르캅탄(methyl mercaptan) 표준액 제조법

[0043] 메틸 메르캅탄(Methyl mercaptan) 표준액(1 μg/μL in benzene : Wako Pure Chem., Osaka, Japan) 2 mL를 198 mL ethanol 용액에 용해시켜 냉동고에 보존하였다. 그리고 구취억제 활성 측정 시 이 표준액을 증류수로 10배 희석(1 μg/mL) 하여 빙냉하면서 실험에 사용하였다.

[0044] <실험예 2>: 구취억제 활성을 측정하는 실험법

[0045] 시료 일정량과 0.2 M 인산칼륨완충용액(potassium phosphate buffer, pH 7.5) 0.9 mL를 내용량 30 mL의 vial에 넣고 pH를 7.5로 조절하였다. 여기에 실험예 1을 이용하여 만든 메틸 메르캅탄 표준액(1 μg/mL) 1 mL를 가하여 즉시 실리콘 캡으로 밀봉하여 Vortex mixer로 5초간 교반하고 37℃에서 6분간 가온한 후 vial의 headspace에 유리된 메틸 메르캅탄을 개스 타이트 실린지(gas tight syringe)로 일정량 뽑아 FPD(flame photometric detector)가 장착된 GC에 주입하여 분석하였다. 메틸 메르캅탄(methyl mercatan) 억제활성은 아래의 식에 의하여 계산하였다.

[0046] 메틸 메르캅탄 억제활성(%) = $\frac{C-S}{C} X100$

[0047] C : control의 메틸 메르캅탄 피크 면적

[0048] S : 시료 첨가시의 메틸 메르캅탄 피크 면적

[0049] <실험예 3> 대황 추출물들의 구취억제 활성

[0050] 상기 실시예 1에서 얻은 추출물 및 분획물들을 이용하여 실험예 2의 방식으로 실험하여 구취억제 활성을 확인하였다.

[0051] 그 결과를 표 1은 대황 추출물들의 유기용매에 따른 구취억제 활성비교에서 나타내었으며, 메탄올 추출물의 경

우, 일반적인 구취억제제 및 탈취제에 많이 쓰이는 동클로로필린나트륨보다 거의 2배가량 더 좋은 효과를 나타냈었으며, 용매 분획의 경우 *n*-헥산 용매분획 추출물과, 물 용매분획 추출물을 제외하고는 동클로로필린나트륨보다 좋은 효과를 보였다.

[0052] 특히 에틸아세테이트 용매분획 추출물의 경우 거의 8배에 가까운 효과를 보였으며 다른 용매분획층과 비교해 보았을 때도 월등한 효과를 나타내었다. 이는 에틸아세테이트 층에 주로 존재하고 있는 플로로탄닌류가 주된 작용을 하는 것으로 사료되어진다.

표 1. 대황 추출물들의 유기용매에 따른 구취억제 활성비교

시료	IC_{50}[1] value(μg/mL)
메탄올 추출물	241.52±6.96
n-헥산 용매분획 추출물	733.95±30.77
디클로로메탄 용매분획 추출물	307.90±5.83
에틸아세테이트 용매분획 추출물	77.49±0.75
n-부탄올 용매분획 추출물	278.98±19.87
물 용매분획 추출물	1256.16±54.20
동클로로필린나트륨	605.13±17.64

[0053] [1] IC_{50} 은 구취억제 효과의 50%를 나타내는 값이다.

[0054] 도 2는 대황 추출물들의 유기용매에 따른 구취억제 활성비교를 나타낸 것으로, [실시예 1]에서 얻은 추출물들 메탄올(MeOH), *n*-헥산(Hex), 디클로로메탄(DCM), 에틸아세테이트(EtAOc), 부탄올(Bu), 물(Wa)로 <실험예 2>를 이용하여 농도별로의 구취억제 활성을 확인한 결과를 나타낸 것이며, 그 결과를 보면 다른 용매분획물의 구취억제 활성보다 에틸아세테이트 용매분획물의 효과가 월등히 높음을 확인할 수 있다.

[0055] **<실험예 4> 분리된 플로로탄닌류의 구취억제 활성**

[0056] 상기 [실시예 2]에서 얻은 추출물들로 <실험예 2>의 방식으로 실험하여 구취억제 활성을 확인하였다.

[0057] 그 결과는 표 2는 대황 추출물인 플로로탄닌 화합물들의 구취억제 활성비교에서 나타내었으며, 일반적인 구취억제 및 탈취제에 많이 쓰이는 동클로로필린나트륨보다 화합물 1, 2 및 3의 경우 월등히 나은 효과를 보였으며, 이를 더욱 상세하게 설명하면, 화합물 1(엑콜)의 경우 약 14배 가량, 화합물 2(디옥시노데히드로엑콜)의 경우 약 15배 가량 화합물 3(디엑콜)의 경우 약 23배 가량 높은 효과를 나타내었다.

[0058] 화합물 1과 화합물 2의 경우 비슷한 효과를 보였으며, 화합물 3의 경우 다른 두 가지 화합물 보다 더 좋은 효과를 보였다.

[0059] 이러한 구취 및 불쾌취 억제에 대한 가설은 다음과 같이 예상할 수 있다. 첫 번째로 메틸 메르캅탄의 티올 그룹(thio groupl)과 프로로탄닌(phlorotannin)의 하이드로실 그룹(hydroxyl group)이 S-H···H-O- 와 같이 hydrogen bond를 형성할 수 있을 것이다. 그리고 aromatic ring의 π-electrons와 티올 그룹(thio groupl)이 서로 상호작용을 하고, dioxin element 역시 thiol group과 상호작용이 일어나서 메틸 메르캅탄과 결합하여 분자량이 커지게 되어 비휘발성기체로 바뀌는 경우를 생각할 수 있다. 두 번째로 예상되는 가설으로는 플로로탄닌류에 존재하는 폴리페놀 그룹의 자동산화로 생성된 퀴논 화합물과 메틸 메르캅탄이 반응하여 휘발성인 메틸 메르캅탄이 비휘발성으로 바뀌어 구취억제 활성을 나타내는 것이다.

[0060] 본 연구에서 동정된 엑콜, 디옥시노데히드로엑콜 및 디엑콜 중에서도 디엑콜이 다른 화합물에 비해 높은 억제활성을 띄었다. 이는 폴리페놀 그룹을 많이 가지고 있는 디엑콜이 엑콜과 디옥시노데히드로엑콜에 비해 더 좋은

구취억제활성을 가질 수 있다고 예상한 가설과 일치하는 면을 띈다.

표 2 대황 추출물인 플로로탄닌 화합물들의 구취억제 활성비교

시료	IC_{50} value(μg/mL)
엑콜(화합물1)	43.62±1.52
디옥시노디하이드로엑콜(화합물2)	40.57±0.63
디엑콜 (화합물3)	26.71±4.16
동클로로필린나트륨	605.13±17.64

[0061]

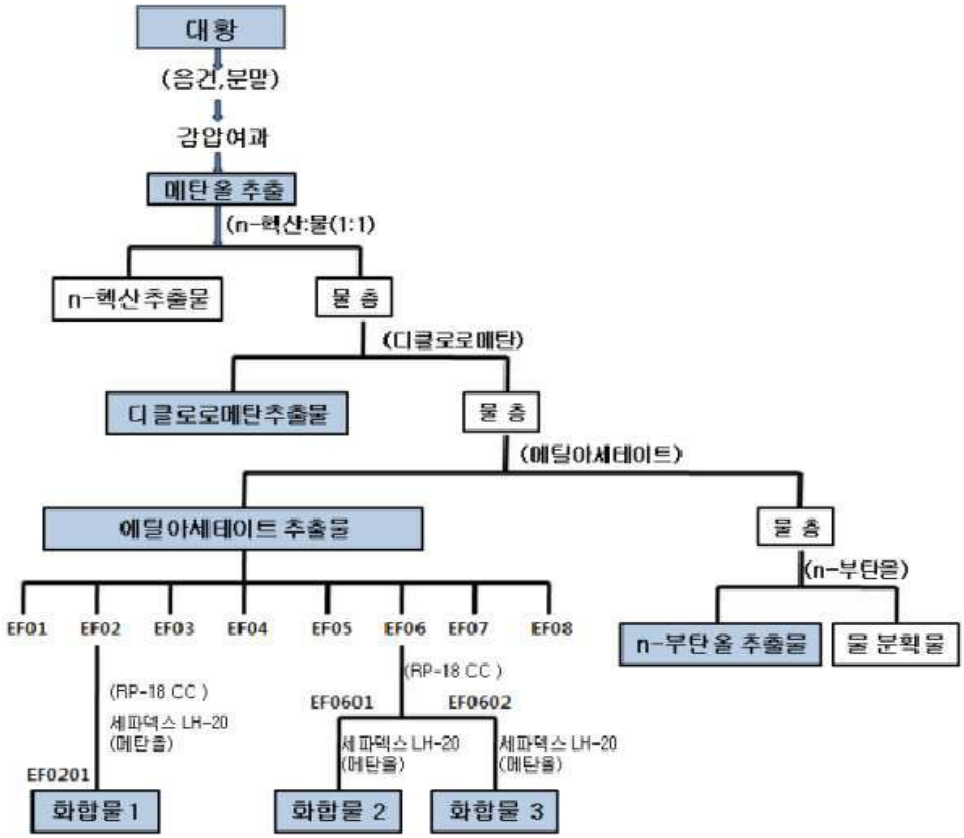
[0062] 도면 3은 대황 추출물인 플로로탄닌 화합물들의 구취억제 활성비교를 나타내는 것으로, 이는 실시예 2에서 얻은 추출물인 엑콜(eckol : EK), 디옥시노데히드로엑콜(dioxinodehydroeckol : DD)및 디엑콜(dieckol : DE)을 실험예 2를 이용하여 농도 별로 구취억제 활성을 확인한 결과를 나타내며, 그 결과를 보면 디엑콜의 경우 엑콜과 디옥시노데히드로엑콜보다 적은 양에서도 효과적인 구취억제활성을 나타내었다. 그리고 엑콜과 디옥시노데히드로에콜의 경우 약간의 차이가 있긴 하지만 거의 비슷한 효과를 나타내는 것으로 보인다. 하지만 세 가지 화합물 모두 농도가 높아짐에 따라 그 효과의 차이는 줄어듬을 알 수 있다.

[0063] 끝으로, 본 발명은 대황으로부터 유래된 플로로탄닌 화합물을 수득하고, 이들의 구취 및 불쾌취 억제 활성을 확인하였으며, 본 발명에서 해조류인 대황을 이용하여 엑콜, 디옥시노데히드로엑콜 및 디엑콜을 유효성분으로 함유하는 구취 및 불쾌취억제 조성물을 제공하며, 엑콜, 디옥시노데히드로엑콜, 디엑콜은 구취 및 불쾌취 억제 작용의 가장 핵심적인 역할을 하는 메틸 메르캅탄을 억제에 대단히 뛰어난 효과를 발휘함으로써 츄잉검, 치약, 구취억제 식이성 필름, 마우스 스프레이, 방향제 및 탈취제 등에 유용하게 이용될 수 있다.

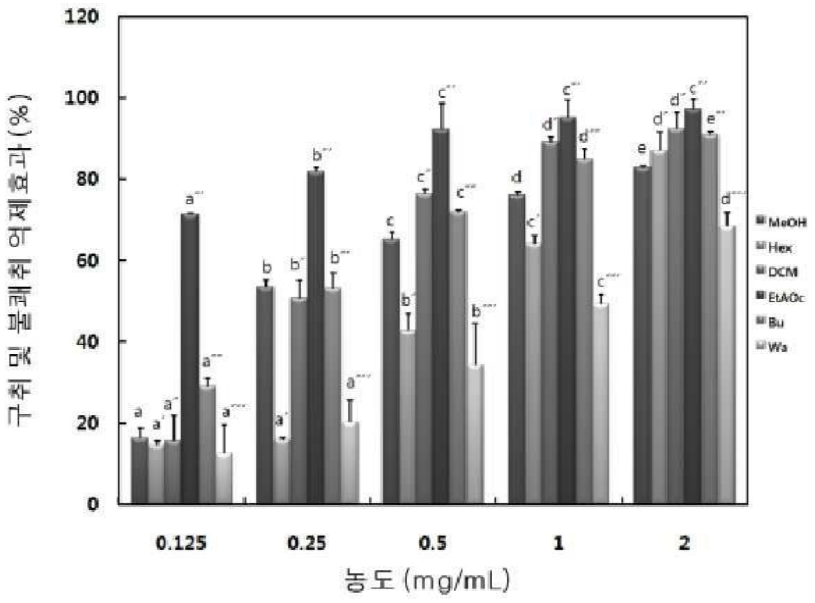
[0064] 또한, 본 발명의 구취 및 불쾌취 억제 조성물은 구취 및 불쾌취 억제 조성물 제조에 통상적으로 사용하는 적절한 담체, 부형제 및 희석제를 더 포함할 수 있으며, 본 발명은 대황 추출물을 유효성분으로 함유하는 구취 및 불쾌취 억제 조성물을 제공하고자하였다.

도면

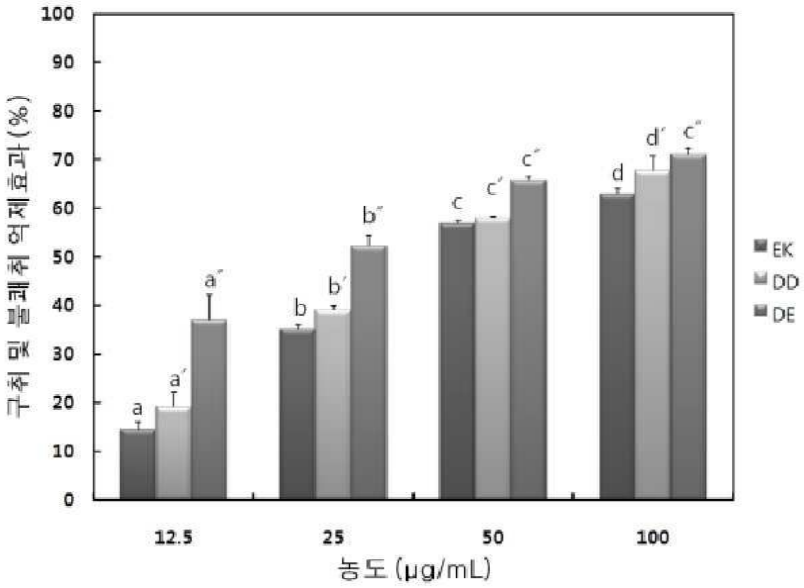
도면1


대황
(음건,분말)
감압여과
메탄올 추출
(n-헥산:물(1:1)
n-헥산추출물
물 층
(디클로로메탄)
디클로로메탄추출물
물 층
(에틸아세테이트)
에틸아세테이트 추출물
물 층
(n-부탄올)
n-부탄올 추출물
물 분획물
EF01
EF02
EF03
EF04
EF05
EF06
EF07
EF08
(RP-18 CC)
세파덱스 LH-20
(메탄올)
EF0201
화합물 1
(RP-18 CC)
EF0601
EF0602
세파덱스 LH-20
(메탄올)
세파덱스 LH-20
(메탄올)
화합물 2
화합물 3

도면2


120
100
80
60
40
20
0
0.125
0.25
0.5
1
2
농도 (mg/mL)
MeOH
Hex
DCM
EtAOc
Bu
Wa

도면3


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
구취 및 물체취 억제효과 (%)
a
a′
a″
b
b′
b″
c
c′
c″
d
d′
c″
12.5
25
50
100
농도 (μg/mL)
EK
DD
DE