(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0092010
(43) 공개일자 2017년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C05F 11/00 (2006.01) *A01N 35/06* (2006.01)
A01N 37/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C05F 11/00 (2013.01)
A01N 35/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0013006
(22) 출원일자 2016년02월02일
심사청구일자 2016년02월02일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
전종록
대전광역시 유성구 송강로42번길 61, 512동 1109호(송강동, 송강청솔아파트)
이민기
경상남도 창원시 마산합포구 제2부두로 17, 102동 2902호(신포동1가, 마산만아이파크)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최규환

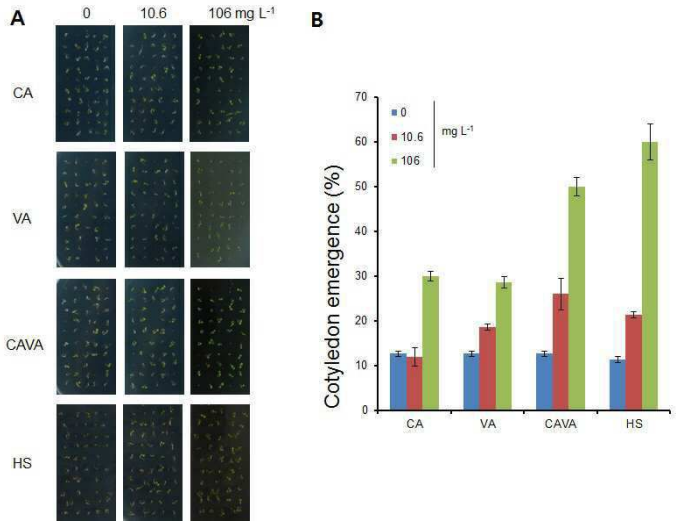
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **페놀계 중합체를 유효성분으로 함유하는 식물 발아 촉진용 조성물 및 이의 용도**

(57) 요 약

본 발명은 페놀계 중합체를 유효성분으로 함유하는 식물 발아 촉진용 조성물에 관한 것으로, 본 발명에서 카테콜(catechol) 동종중합체, 바닐릭산(vanillic acid) 동종중합체 또는 카테콜과 바닐릭산의 공중합체가 휴믹산과 유사한 구조를 형성하여 식물의 발아를 촉진함을 확인하였다. 따라서 본 발명의 중합체는 식물 발아 촉진용 조성물, 비료 조성물 등의 유효성분으로 활용가능하며, 인공 휴믹산으로 개발되어 기존의 천연 휴믹산 시장을 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
A01N 37/06 (2013.01)
(72) 발명자
김외연
경상남도 진주시 내동면 순환로 425-61, 110동 1402호(남강휴먼빌아파트)
차준영
경상남도 창원시 의창구 반계로 104-9, 201동 1002호(팔용동, 벽산블루밍아파트A단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 115085-2
부처명 농림축산식품부
연구관리전문기관 농림수산식품기술기획평가원
연구사업명 농생명산업기술개발사업
연구과제명 리그닌 전구체를 이용한 인공 휴믹산 합성 및 식물생장조절제 개발
기 여 율 1/1
주관기관 경상대학교 산학협력단
연구기간 2015.12.18 ~ 2016.12.17

명 세 서

청구범위

청구항 1

카테콜(catechol) 동종중합체(homopolymer), 바닐릭산(vanillic acid) 동종중합체 및 카테콜과 바닐릭산의 공중합체(copolymer)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 중합체를 유효성분으로 함유하는 식물의 발아 촉진용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 카테콜(catechol) 동종중합체는 카테콜 단량체를 산화제로 중합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 식물의 발아 촉진용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 바닐릭산(vanillic acid) 동종중합체는 바닐릭산 단량체를 산화제로 중합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 식물의 발아 촉진용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 카테콜과 바닐릭산의 공중합체는 카테콜과 바닐릭산의 혼합물을 산화제로 중합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 식물의 발아 촉진용 조성물.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화제는 염화구리(Ⅰ), 과산화황산암모늄, 과요오드산나트륨, 염화칼륨 및 산화효소로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 식물의 발아 촉진용 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 식물의 발아 촉진용 조성물을 식물, 식물의 종자 또는 식물 식재 토양에 처리하는 단계를 포함하는 식물의 발아를 촉진하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 페놀계 중합체를 유효성분으로 함유하는 식물 발아 촉진용 조성물 및 이의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 휴믹산(부식산, humic acid, 이하 HA라 한다)은 토양에 가해진 유기물이 여러가지 미생물에 의하여 분해작용을 받아 원조직이 변질되거나 새롭게 합성된 갈색 또는 암갈색의 일정한 형태가 없는 교질상의 복잡한 물질로서, 토양에서 이온교환능력을 증가시키는데 이바지하는 바, 휴믹산은 불용의 무기물을 식물이 흡수할 수 있는 수용형태로 전환시키며 가역적으로 결합되어 있는 무기물들을 천천히 해리시켜 자양물의 공급원과 저장소로서 역할을 한다. 또한 휴믹산은 식물의 생장을 촉진하는데 종자의 발아를 촉진하고 식물의 비타민 함량을 증가시킨다. 또한 이들은 식물이 자체적으로 물질대사를 하는데 사용하는 복합물질의 1차 원천이 되는 활성제이다. 또한 이들은 잎을 통해 무기요소의 흡수를 촉진하여 식물의 영양을 개선해주어 엽면시비의 효과를 증진시켜 준다.

[0003] 휴믹산은 일반적으로 휴믹산 염의 형태로 토양 중에 2% 미만으로 분포되어 있으며, 가연성 광물 중 20~80% 이상으로 분포되어 있다.

[0004] 지금까지 휴믹산 염은 가연성 광물, 예를 들어 오랜 기간 지하에 매장되어 있던 갈탄, 이탄, 또는 늪이나 산림에 분포하는 이탄토 또는 부엽토를 원료로 사용하여 알칼리 용액으로 추출 및 정제하여 왔다. 그러나, 종래의

가연성 광물로부터 휴믹산 염의 추출방법은 추출된 휴믹산 염의 용액에 과량의 알칼리 용액이 포함되어 있거나, 수득률이 매우 낮아 비효율적인 단점이 있다. 또한 원료가 되는 유기 물질에 따라 추출되는 휴믹산의 질과 수량에 있어서 현저한 차이가 나는 문제점이 있다. 따라서 천연 휴믹산을 대체할 수 있는 양질의 대량 생산이 가능한 후보 물질 개발이 요구되고 있다.

[0005] 한국등록특허 제0524116호에는 '해조추출물, 부식산, 아미노산, 지베렐린 및 사이토키닌을 함유하는 복합 비료 및 그 제조방법'이 개시되어 있으며, 한국등록특허 제0535950호에는 '생촉매를 이용한 페놀계 중합체의 제조방법 및 그의 용도'가 개시되어 있으나, 본 발명의 페놀계 중합체를 유효성분으로 함유하는 식물 발아 촉진용 조성물에 대해서는 밝혀진 바가 전혀 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 요구에 의해 도출된 것으로서, 본 발명자들은 카테콜(catechol) 동종중합체(homopolymer); 바닐릭산(vanillic acid) 동종중합체; 또는 카테콜과 바닐릭산의 공중합체;가 휴믹산과 유사한 구조를 형성하여 식물의 발아를 촉진함을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 카테콜 동종중합체, 바닐릭산 동종중합체 및 카테콜과 바닐릭산의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 중합체를 유효성분으로 함유하는 식물의 발아 촉진용 조성물을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 조성물을 식물, 식물의 종자 또는 식물 식재 토양에 처리하는 단계를 포함하는 식물의 발아를 촉진하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 카테콜, 바닐릭산 또는 이들의 혼합물의 산화 중합체는 식물의 발아를 촉진하는 효과가 우수하여 식물 발아 촉진용 조성물, 비료 조성물 등의 유효성분으로 유용하게 사용될 수 있다. 본 발명의 중합체가 인공 휴믹산으로 개발되어 기존의 천연 휴믹산 시장을 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 천연 휴믹산(NHA) 또는 인공 휴믹산(CA, VA, CAVA)의 표면 작용기를 분석하기 위해 FT-IR(Fourier Transform Infrared) 분석을 수행한 결과이다. CA는 카테콜(catechol) 동종중합체, VA는 바닐릭산(vanillic acid) 동종중합체, NHS는 천연 휴믹산(natural humic acid)을 의미한다. CAVA는 카테콜과 바닐릭산을 중량 대비 50:50으로 희석한 후 산화 고분자화 반응을 유도한 물질을 의미한다.

도 2는 천연 휴믹산(NHA) 또는 인공 휴믹산(CA, VA, CAVA)의 표면적 특징을 SEM 분석(Scanning electron Microscopy)을 수행한 결과이다. (a)는 천연 휴믹산(natural humic acid, NHA), (b)는 카테콜(catechol, CA) 동종중합체, (c)는 바닐릭산(vanillic acid, VA) 동종중합체, (d)는 카테콜과 바닐릭산을 중량 대비 50:50으로 희석한 후 산화 고분자화 반응을 유도한 물질을 나타낸다.

도 3은 애기장대를 모델 식물로 하여 산화 효소를 이용해 산화 고분자화를 유도한 물질(CA, VA, CAVA)을 처리하였을 경우 식물의 발아(A) 및 떡잎 발현 빈도 (Cotyledon Emergence)(B)를 조사한 결과를 나타낸다. CA는 카테콜(catechol) 동종중합체, VA는 바닐릭산(vanillic acid) 동종중합체, HS는 천연 휴믹산(humic acid)을 의미한다. CAVA는 카테콜과 바닐릭산을 중량 대비 50:50으로 희석한 후 산화 고분자화 반응을 유도한 물질을 의미한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 카테콜(catechol) 동종중합체, 바닐릭산(vanillic acid) 동종중합체 및 카테콜과 바닐릭산의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 중합체를 유효성분으로 함유하는 식물의 발아 촉진용 조성물을 제공한다.

[0012] 본 발명에서, 상기 동종중합체 또는 공중합체는 중량평균분자량이 5,000 이하인 것을 특징으로 한다. 용어 「중

량평균분자량」은, GPC(Gel Permeation Chromatograph)로 측정된 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치를 의미할 수 있다. 본 명세서에서는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 용어 「분자량」은 「중량평균분자량」을 의미한다.

[0013] 본 발명에서, 상기 동종중합체 또는 공중합체는 당업계에 알려진 통상의 페놀계 화합물의 산화 중합체 제조 방법에 의해 제조가 가능하며, 이에 제한되지 않는다.

[0014] 본 발명의 일 구현예에 의한 카테콜 동종중합체는 카테콜 단량체를 산화제로 중합하여 제조될 수 있으며, 바닐릭산 동종중합체는 바닐릭산 단량체를 산화제로 중합하여 제조될 수 있다.

[0015] 또한 본 발명의 일 구현예에 의한 카테콜과 바닐릭산의 공중합체는 카테콜 단량체와 바닐릭산 단량체를 산화제로 중합하여 제조될 수 있다. 바람직하게는 카테콜 단량체와 바닐릭산 단량체를 1:0.01 내지 1:90 중량비로 혼합하여 제조될 수 있으며, 더 바람직하게는 카테콜 단량체와 바닐릭산 단량체를 1:0.1 내지 1:10 중량비로 혼합하여 제조될 수 있다. 가장 바람직하게는 카테콜 단량체와 바닐릭산 단량체를 1:1 중량비로 혼합하여 제조될 수 있다.

[0016] 상기 카테콜 또는 바닐릭산은 상업적으로 합성/분리되어 파는 물질에 국한되는 것이 아니며, 상기 물질을 다량 함유한 식물류에서 추출한 천연 추출물을 사용할 수 있다. 이러한 천연 추출물의 예로, 포도씨, 살구씨, 복숭아씨, 포도 껍질, 사과 껍질 등 과일류의 씨앗 및 껍질을 활용할 수 있다. 이러한 과일 껍질 및 씨를 바탕으로 한 천연 추출물을 사용할 경우, 좀 더 값싸게 전구물질을 확보할 수 있으며 보다 친환경적으로 식물의 발아를 촉진할 수 있다.

[0017] 상기 산화제로는 염화구리(Ⅰ), 과산화황산암모늄, 과요오드산나트륨, 염화칼륨, 산화효소 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 산화효소는 퍼옥시데이즈, 락카아제 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0018] 상기 동종중합체 또는 공중합체의 제조방법은 바람직하게는

[0019] a) 카테콜, 바닐릭산 또는 이들의 혼합물을 알코올이 함유된 구연산-인산(citrate-phosphate) 완충액에 용해시키는 단계;

[0020] b) 락카아제를 상기 완충액에 배합하여 반응시키는 단계; 및

[0021] c) 락카아제를 불활성화시켜 생성된 중합체를 안정화시키는 단계;를 포함하는 제조방법에 의해 제조할 수 있다.

[0022] 상기 a) 단계에서 알코올이 함유된 구연산-인산(citrate-phosphate) 완충액은 바람직하게는 에탄올이 함유된 구연산-인산 완충액일 수 있으며, 더 바람직하게는 20~40%(v/v) 에탄올이 함유된 50mM 구연산-인산 완충액일 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0023] 또한, 상기 b) 단계는 락카아제를 첨가하여 반응시키는 과정으로서, 상업화된 락카아제 또는 고체 상태에서 균류 배양을 통해 얻을 수 있는 락카아제를 포함한다. 반응은 실온에서 교반기를 통해 이루어질 수 있으며, 산소의 원활한 공급을 위해 산소 가스 주입이 병행될 수 있다. 이러한 산소의 공급은 락카아제의 촉매 작용을 극대화시킬 수 있다.

[0024] 상기 b)단계에서 사용한 락카아제는 트라메테스 베르시콜로르(*Trametes versicolor*), 포므스 포멘타리우스(*Fomes fomentarius*), 사에토미움 테르모필레(*Chaetomium thermophile*), 뉴로스포라 크라사(*Neurospora crassa*), 콜로리우스 베르시콜(*Colorius versicol*), 보트리티스 시네레아(*Botrytis cinerea*), 리기도포러스 리그노수스(*Rigidoporus lignosus*), 가노데르마 루시둠(*Ganoderma lucidum*), 코리오루스 히르수투스(*Coriolus hirsutus*), 루술라 델리카(*Russula delica*), 플루로토스 오스트레아투스(*Pleurotos ostreatus*), 아스페르길루스 니둘란스(*Aspergillus nidulans*) 등의 미생물에서 유래된 것을 특징으로 한다. 반응은 실온에서 60 rpm의 교반기로 이루어지며, 반응의 촉진을 위해 산소 공급을 병행할 수 있다.

[0025] 상기 c) 단계는 안정화된 중합체를 얻기 위해서 반응에 첨가된 락카아제 효소를 불활성화시키는 과정을 특징으로 하며, 이러한 불활성화는 80℃ 이상의 온도 처리를 통해 유도할 수 있다. 상기 c)단계에서, 80℃ 이상의 물에서 중탕처리를 30분간 수행하는 것을 특징으로 한다.

[0026] 본 발명은 또한, 상기 식물의 발아 촉진용 조성물을 식물, 식물의 종자 또는 식물 식재 토양에 처리하는 단계를 포함하는 식물의 발아를 촉진하는 방법을 제공한다. 상기 식물의 발아를 촉진하는 방법으로는 상기 조성물을 식물에 침지하거나 관주, 즉, 분무하여 수행할 수 있다. 침지하는 방법의 경우, 조성물을 식물체 주변의 토양에 붓거나 또는 종자를 조성물에 담가둘 수 있다.

[0027] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0028] **실시예 1: 중합체 제조**

[0029] 본 발명자들은 카테콜 또는 바닐릭산을 락카아제를 산화제로 사용하여 고분자화하였다. 카테콜 및 바닐릭산을 1:1 중량비로 섞어 혼성 중합체를 합성하였다.

[0030] 합성한 카테콜 동종중합체, 바닐릭산 동종중합체, 카테콜/바닐릭산 공중합체를 천연 휴믹산과 비교분석하였다.

[0031] 도 1에서 FT-IR 분석을 통해 천연 휴믹산과 본 실시예에서 합성된 카테콜 동종중합체, 바닐릭산 동종중합체, 카테콜/바닐릭산 공중합체의 표면 작용기를 분석하였다. 분석 결과 페놀기에 해당하는 3,200에서 3,400 cm^{-1}에 강한 흡광을 관찰할 수 있었다. 또한 일부 단파장들이 서로 공유되는 것을 관찰할 수 있었으나 파장이 약간 이동한 경향도 관찰되었다.

[0032] 수용액 상태에서 입자상의 제타-포텐셜(Zeta-potential)을 측정한 결과 모두 유사한 수치를 보이는 것으로 확인되었다(표 1). 상기 결과는 도 1의 FT-IR 결과와 함께 합성된 중합체 또는 천연 휴믹산이 다량의 페놀 구조에 의해서 이루어지는 것으로 해석될 수 있다.

표 1

[0033] 본 발명에서 합성된 중합체와 천연 휴믹산의 제타-포텐셜 분석 결과

제타-포텐셜	mV
천연 휴믹산(NHA)	-36.12
카테콜(CA)	-31.71
바닐릭산(VA)	-29.51
카테콜/바닐릭산(CA/VA)	-29.98

[0034] 도 2에서 SEM 분석을 통해 천연 휴믹산과 인공 휴믹산(카테콜 동종중합체, 바닐릭산 동종중합체, 카테콜/바닐릭산 공중합체)의 표면적 특징을 비교하였다. SEM 분석 결과에서 알 수 있듯이 인공 휴믹산 표면이 서로 알갱이로 뭉쳐 포도송이처럼 보이는 모습을 확인하였고 이는 천연 휴믹산의 구조와 상당히 일치하는 결과를 얻었다(도 2).

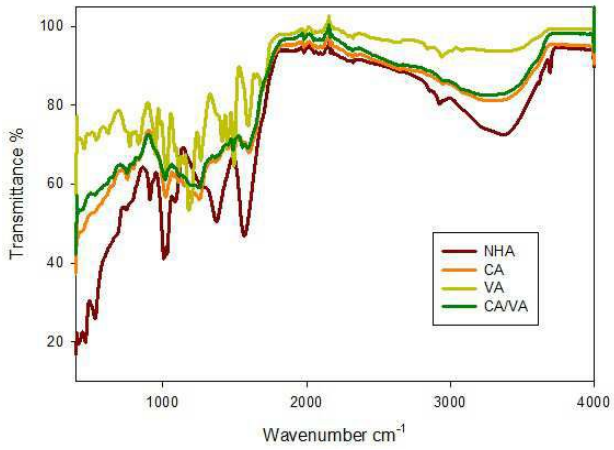
[0035] **실시예 2: 중합체의 발아 촉진 효과 확인**

[0036] 본 발명자들은 상기 실시예 1에서 제조된 인공 휴믹산의 식물 발아 촉진 활성을 확인하기 위하여, 애기장대를 모델 식물로 사용하여 식물의 발아 및 떡잎 발현 빈도를 측정하였다.

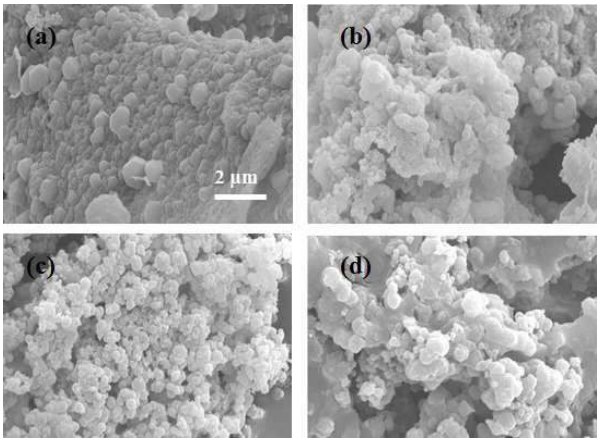
[0037] 도 3에서 식물의 발아 및 떡잎 발현 빈도(Cotyledon Emergence)가 처리 농도 의존적으로 명확히 증가함을 확인하였다. 특히 카테콜/바닐릭산 공중합체를 처리하였을 경우 동량의 천연 휴믹산을 처리하였을 때와 유사하게 떡잎 발현 빈도가 증가함을 확인하였다.

도면

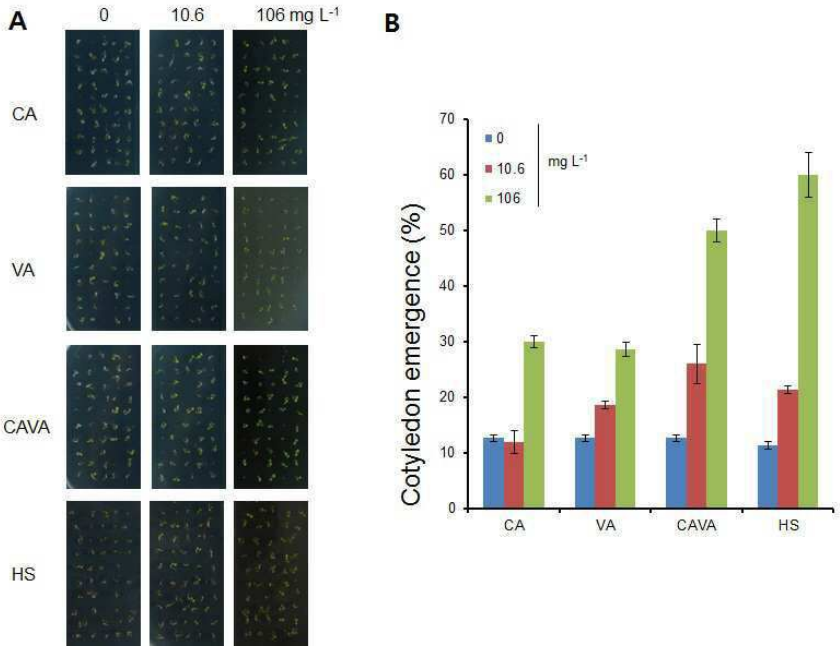
도면1


100
80
60
40
20
Transmittance %
1000
2000
3000
4000
Wavenumber cm-1
NHA
CA
VA
CA/VA

도면2


(a)
2 μm
(b)
(c)
(d)

도면3


A
0
10.6
106 mg L-1
CA
VA
CAVA
HS
B
Cotyledon emergence (%)
0
10.6
106
mg L-1
70
60
50
40
30
20
10
0
CA
VA
CAVA
HS