

항균제의 항균특성 및 악취제거 효과

신 춘 환 · 김 종 현* · 한 선 홍**

동서공과대학교 환경공학과, *동서공과대학교 화학공학과, **부산우레탄 부설연구소
(1994년 5월 11일 접수)

Antimicrobial Characterictics of Antimicrobial Agent (Antibiotics) and Reduction Effect on Mal-ordour.

Choon-Hwan Shin, Jong-Hyun Kim*, Sun-Hong Han**

Department of Enviromental Engi., Dong-soe University, Pusan, Korea

**Department of Chemical Engi., Dong-soe University, Pusan, Korea*

***Institute of Pusan Urethane Industrial Co., Yangsan, Korea*

(Manuscript received 11 May 1994)

Abstract

Various antimicrobial agents are widely used for the purpose of antimicrobial process. We investigated antimicrobial activity and reduction efficiency of mal-ordour by the diphenyl ether compound (2,4,4' - trichloro - 2' - hydroxy diphenyl ether) against *Staphylococcus aureus*(*S.aureus*) and *Proteus vulgaris*(*P.vulgaris*) causing the mal-ordour. Especially, the diphenyl ether compound is not restricted to the regulation of water-contamination.

In this research, we found that the optimum concentration of diphenyl ether compound was 1.5w% for both strains and antimicrobial expressions were $c^{0.38}t = 2.56$ for *S.aureus*, $c^{0.38}t = 2.67$ for *P.vulgaris*. We found also that -OH group played the role of antimicrobial functional group. Lastly, reduction effect of mal-ordour was more than 90% for both strain at the optimum conditions.

Key Words : antimicrobial agents, antimicrobial activity, reduction effect of mal-ordour, antimicrobial expression, antimicrobial functional group.

1. 서 론

인간생활에 영향을 미치는 미생물은 병원성과 비병원성으로 크게 대별되며, 항균제의 사용은 이들중 인체에 유해한 미생물의 제거 혹은 박멸의 필요성과 직접적인 관계가 있다.

이러한 관점에서 미생물의 서식이나 증식을 억제하며 전염성질환의 예방, 악취발생물의 감소 및 섬유유의 오염, 변색, 취화방지등의 목적으로 소위

항균방취가공의 기술을 도입하고 있다(국립공업기술원, 1987).

항균방취가공에 사용되는 항균제는 1960년대 개발된 4차 암모늄염으로부터 시작하여 유기 항균제의 다양한 종류에까지 발전을 보게 되었다. 항균제의 고전적인 사용형태는 질산은을 소독 및 살균에 사용하였다던지 구연산은의 녹농균 제어 능력을 기초로한 화농 방지제, 혹은 $ZnCl_2$ 의 목재 방부제의 사용에서 찾아볼 수 있다. 이러한 사용기

술은 곰팡이, 바이러스, 조류, 박테리아와 같은 미생물 제어능력을 암시하고 있어 항균제의 역할을 예측할 수 있게 하였다.

근래에 와서는 유기계 항균제인 5-nitrofurylacrolein를 사용하여 살균(bacteriocidal or fungicidal action) 또는 정균작용(bacteriostatic or fungistatic)에 관계하는 작용 기작을 봉쇄 기작과 제어 기작의 2가지 종류로 밝히게 되었다(Eiji, 1991).

이러한 항균작용의 기작은 화합물의 종류에 따라 각기 다른 특성을 나타내고 있다. 즉, Pentachlorophenol, 2,4-dinitrophenol, Isothiocyanate류 등은 산화적 인산화(uncoupler)작용으로, Nitrofuran등은 전자전달계, 비소화합물과 구리화합물 등은 -SH기의 저해, Salicylic anilide등은 세포질막의 기능저해 작용등으로 구분하고 있다(Block, 1983).

한편 항균성을 가진 유기계 화합물 중에서는 유기수은, 유기크롬산, 구리화합물등은 항균성이 우수하지만 수질오염의 위험성과 독성 유발 물질로서의 규제를 받고 있기 때문에 그 사용이 금지되어 있다.

따라서 미생물 제거 능력을 가지며 수질오염등의 규제조건을 받지 않는 항균제의 선택에서부터 경구독성, 피부발진등의 인체 유해성도 검토된 항균제를 선택하여야 한다. 그러므로 본 실험에서는 균과 곰팡이 종류에 특히 강한 효과를 가질것이 예상되며 내구성 또한 반 영구적인 Diphenyl계 화합물(DP계)을 사용하여 *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*), *Proteus vulgaris*(*P.vulgaris*)등 악취발생의 원인균에 대한 항균효과를 검토하므로써 악취의 제거효율을 판단하고자 하였다.

특히, 항균효과를 나타낼 것으로 기대되는 DP계는 2,4,4' - trichloro - 2' - hydroxy diphenyl ether가 주성분으로서 Formaldehyde등이 생성되지 않으며 미생물의 발육저지 농도의 측정에 유효하게 사용하고 있을 뿐 아니라 인체에 무해하다고 판명되어 있기 때문에 앞에서 밝힌 여러가지 규제조건을 만족하고 있다(防菌防微學會, 1987). 이러한 DP계 항균제는 일차적으로 Acryl binder, Methylcellusolve 및 DP powder의 혼합물을 만들어 이것을 시험편에 부착시킨 항균시험편의 형태로 사용되었다. 항균 시험편을 활성 미생물에 접

촉시키고 이에 따른 항균효과는 가시적으로 halo test로 확인하였으며, shake flask test에 의해 수치화 시켰다. 또한, 이 수치화시킨 자료들로부터 항균제의 적정농도를 판정하였으며 항균제의 농도에 따른 일정 제거효율까지의 시간으로부터 DP계 항균제에 대한 고유특성치, n 및 k값을 계산하였다.

한편, 요소 및 단백질이 *S.aureus* 및 *P.vulgaris*에 의해 분해될때 발생하는 암모니아 및 아민계 gas의 제거효율을 검토하기 위해 실험실에서 제조한 인공땀의 농도별 암모니아와 아민계 gas의 발생 농도를 측정하여 악취제거 효과로 제시하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 실험재료

항균용액은 Tabel 1.과 같이 DP분말과 Acry binder 및 용매를 혼합하여 항균시험편 제작에 사용하였으며 항균시험편의 섬유는 100% 면을 고온 살균후 사용하였다.

Tabel 1. Preparation of Antibiotics solution

Division Type	Components	Concentrations (w%)
Antibiotics	Dipenyl Ether	10
Binder	Anti BX-5	45
Solvent	Methylcellusolve	40
Surfactant	Triton-100	5

Agar, Nutrient Agar, Nutrient broth 등은 미국 Difco사의 특급시약을 Dow Corning Test Method와 동일한 전처리 과정을 거친후 배지제조에 사용하였으며 KH₂PO₄등 액상시약은 일본 Katayama chem.의 특급시약 및 시판용 일급시약을 사용하였다. 또한 요소 및 단백질이 포함된 인공땀을 Tabel 2.과 같이 실험실에서 제조하여 악취제거효율을 판정하는데 사용하였다.

Tabel 2. Compositions of Artificial Sweat

Compositions	Concentrations(w%)
sodium chloride	2.5
urea	1.2
Lactic Acid(88%)	3.4
KOH	1.4
Beef Extract	0.4
Distilled Water	91.1

시험균주는 부패 및 단백질 분해균으로 ATCC 10537, *S.Aureus*균을, 요소분해 및 암모니아 발생 원인균으로 NIRRL-B-123, *P.Vulgaris*균을 사용하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 항균시험편 제조

Tabel 1.과 같이 혼합된 항균용액 및 살균섬유를 사용하여 Fig. 1.과 같은 방법으로 항균시험편을 제작하였다. 이때 Batch법으로 섬유무게에 대한 액량비를 30:1로 고정하고 PH를 7에 맞춘 후 항균용액의 농도를 0.5wt%에서 2.0 wt%까지 변화시켜 항균제의 농도를 조절하였다.

또한 처리시간 및 처리온도를 각각 5분~20분, 20°C~60°C까지 변화시켜 온도 및 시간이 미생물 활성화에 미치는 영향을 고려하였고 halo test 및 shake flask test의 조건으로 이용하였다.

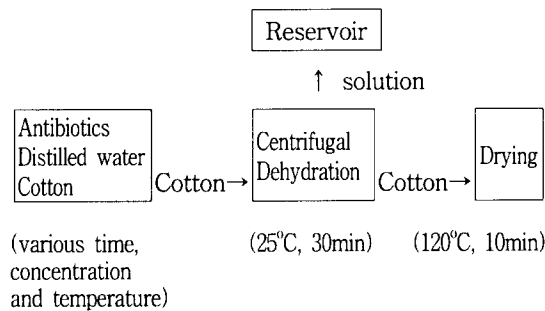


Fig. 1. Preparing Diagram of Antibiotics Fabric

제작된 항균시험편은 항균제로 사용한 DP계 화합물이 섬유에 대한 부착성이 없기 때문에 Binder로 처리된 것이다. 그러므로 항균시험편의 항균제가 shake flask test등의 진탕 중에서도 균일한 농도를 가진다는 것을 확인하기 위해 JIS C 9006-103 규격에 적합한 원심 탈수 장치가 부착된 표준 세탁기에서 내구성을 조사하였다. 즉, 40°C 수욕상에서 물 1ℓ에 대한 2g의 비율로 합성세제를 세탁액으로 하고 세탁액의 욱비가 30 : 1이 되도록 조절한 다음 항균섬유포에서 항균제가 이탈되는가를 확인하였다. 이러한 조치는 지속적인 항균농도를 유지해야 하는 접촉 Mechanism (고정형 Mechanism) 설정의 기본이 되고있다.

2-2-2. 항균력 평가

가. Halo Test

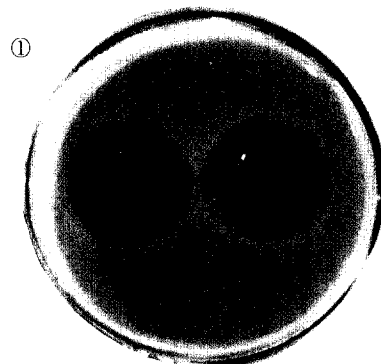
AATCC Test Method 90의 방법과 같이 시험균주를 접종한 한천배지위에 Fig1과 같이 제조한 항균시험편을 직경 28mm의 원형으로 잘라 배지에 잘 접촉이 되도록 올려놓는다. 이렇게 한 후 Incubator에서 배양시킨후 시험편 주위에 세균의 성장이 억제되어 생긴 세균 저지대의 크기를 측정하여 항균력의 가시적인 기준으로 제시하였다.

$$W = T - D / 2$$

여기서, W : 세균 저지대의 너비(mm), T : 시료와 세균 저지대의 전체지름(mm)

D : 시료의 지름(mm)

Fig 2.에는 현미경 촬영한 *S.aureus*와 *P.vulgaris*에 대한 halo test 결과를 대표적으로 나타내었다.



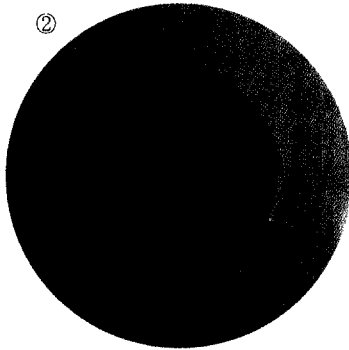


Fig. 2. Microphotograph of Halo Test
(① : *S.aureus* ② : *P.vulgaris*)

나. Shake Flask Test

AATCC Test 100의 역방법 즉, 균액에 시험편을 주입하는 방법을 선택하였다. 이때 37°C 진탕 항온 수조에서 100rpm, 4~10시간 진탕배양하여

균주를 조절하였으며 미리 멸균된 인산완충용액 (KH₂PO₄용액) 70ml에 조절된 균주 5ml를 첨가하고 진탕한후 항균시험편을 침적시켰다. 진탕전의 Flask는 균액 혼합후 인산 완충용액으로 단계별 희석하여 생균수를 계측하였으며 진탕후의 생균수와 비교하여 균 감소율이 ±10%일때 시험균의 활성상태가 양호한것으로 인정하였다. 또한 항균시험편을 첨가한 flask는 균액 혼합후 30°C, 1hr, 100rpm으로 진탕하여 단계별로 희석한 균액을 TGE항균 평판에서 생균수를 계측하였고 blank에 대한 균 감소율을 비교하였다. Fig. 3에 *Saureus*에 대한 현미경 사진을 제시하였다.

그리고 시험균의 감소율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{균 감소율(\%)} = \frac{B-A}{B} \times 100$$

A : 진탕후 삼각 flask내의 1ml당 균수
B : 진탕전 삼각 flask내의 1ml당 균수

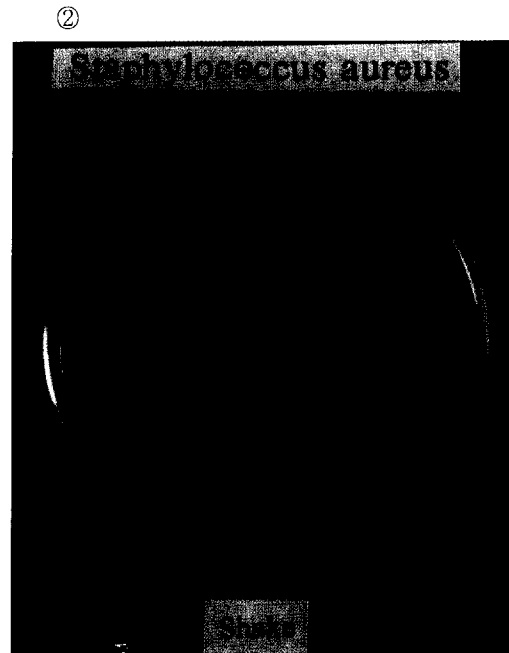
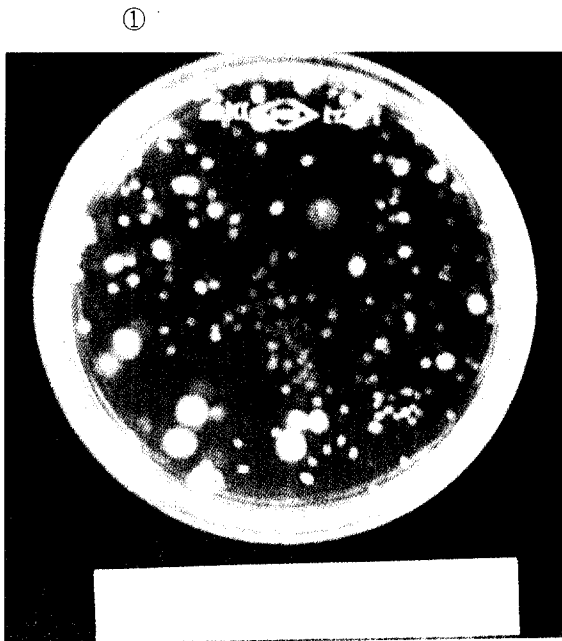


Fig. 3. Microphotograph of Shake Flask Test
(① : Blank ② : with 1.0w% antibiotics)

다. 약취제거 효율

Table 2와 같이 제조한 인공땀을 미리 습열멸균한 후 토양현탁액 (토양1g을 증류수 10ml로 현탁)을 땀 배지 100ml에 1ml의 비율로 혼합하여 약취제거 효율을 조사하기 위한 시험액을 제조하였다. 이 시험액 5ml를 Bel jar에 놓인 12.5×7.5cm크기의 직사각형 시험편에 시험균주와 함께 고루분산시켜 습포시킨후 30±1°C의 Incubator에서 배양하였다.(Pettit, 1961) 즉 적정 농도의 항균제를 처리한 시험편과 처리하지 않은 시험편에 대해 일정 기간동안 발생된 특정 gas의 농도를 Gas Tec Pump Kit(No.800, Japan)을 사용하여 같은 종류의 gas에 대해 5회 반복 실험하였고 gas의 평균농도를 구하여 제거효율의 기준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 항균제의 적정농도

항균시험편의 수용액 상태에서의 항균농도가 균일하게 유지되는가를 확인하기위하여 항균제 농도를 달리한 각각의 시험편의 세탁시간 및 항균제 농도에 따른 균 감소율을 Table 4에 나타내었다. 여기서 보면 그램양성균인 *S.aureus*나 그램음성균인 *P.vulgaris*에 거의 같은 항균효과가 나타남을 알 수 있다. 또한 세탁시간이 100분을 초과하면

항균효과가 저하되고 있어 이 시간까지가 항균시험편의 항균농도를 균일하게 유지한다고 볼 수 있다. 그러므로 shak flask test에서 균액 혼합후 진탕시간인 1시간 범위내에서는 항균제의 농도 구배가 형성되지 않을것으로 판단할 수 있으며 적정 항균제의 농도는 1.5w%이상에서 99.9%까지의 균감소율을 보이고 있기 때문에 본 실험에 선택한 조건으로는 최적농도가 1.5w%인 것으로 판단된다.

3-2. 온도에 따른 항균효과

Table 4의 항균제 농도 변화와 항균효과의 상관관계로부터 *S.aureus*와 *P.vulgaris*는 DP계 항균제에 대하여 거의 같은 활성을 가지는 것으로 판단되기 때문에 *S.aureus*를 대표 시험균으로 하고 항균제농도 1.5w%, 온도범위 20°C~60°C, 처리시간 5~20분의 조건으로 온도에 따른 항균효과를 고찰하여 세균 감소율을 Table 5에 나타내었다.

Table 5. Effect of Temperature on the Reduction Rate of *S.aureus*

Temperature°C		20	30	40	50	60	
Reduction Rate(%)	* D.T	5	98.8	97.3	97.3	99.2	99.8
		10	98.8	99.4	99.4	97.4	99.9
		20	99.5	99.6	99.6	99.9	99.8

* D.T : Dealing Time (min)

Table 4. Effect of Laundering time and Antibiotics Concentration on the Decreasing Rate of Microorganism.

Microbial Antibiotics	<i>S.aureus</i>					<i>P.vulgaris</i>				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	0	0.5	1.0	1.5	2.0
Laundering time (min)										
0	0	46.2	90.2	99.8	99.9	0	32.3	82.3	99.0	99.4
10	0	42.4	89.8	98.4	98.8	0	33.8	84.9	99.9	99.8
50	0	48.0	90.4	99.9	99.4	0	36.4	82.0	99.9	99.6
100	0	41.8	90.0	99.4	99.0	0	36.4	84.5	98.2	99.9
300	0	28.4	72.0	84.2	80.8	0	26.4	60.7	87.8	87.5
500	0	20.9	60.4	72.4	71.4	0	20.8	49.8	74.0	70.8

* Solution Temp : 60°C

여기서 보면 20°C~60°C 범위에서는 항균효과가 균일한 것을 알 수 있을 뿐만아니라 침적시간에도 무관한것을 알 수 있다. 이러한 결과는 염소이온이 수중온도가 상승함에 따라 살균효과도 상승한다는 결과 및 음이온 수지에 고정화 시킨 철이온과 은이온에 대한 살균효과는 수중온도가 상승하면 이온활성이 커지면서 증가한다는 결과와는 상이하다.(Toshio Sato, 1993; Toshikazu Tomioka, 1993) 이것은 본 실험에 사용한 항균제가 Binder에 의해 시험편에 부착되어 있기 때문에 항균효과는 온도에 따른 영향보다는 접촉시간 및 접촉면적이 미치는 영향이 더 클 것으로 생각된다. 또한 4차 암모늄염을 목재 방부제로 사용한 Hideaki Takahashi등의 실험에서와 같이 항균성분이 용출하여 상대적인 질량감소 때문에 항균효과가 저하된다는 결과와는 달리 Binder에 의해 고착된 항균제가 균일한 항균효과를 나타내고 있음을 밝혀주고 있다.

3-3. 접촉시간과 항균효과

Table 5.에서처럼 1.5w%이상의 농도와 5분 동안의 접촉시간에서 온도에 상관없이 거의 99% 이상의 균 감소율을 나타내고 있기 때문에 접촉시간과 일정제거 효율의 상관관계를 고찰하기 위해서는 낮은 항균제 농도를 선택하여 46% 정도까지의 균 감소율을 나타내는 접촉시간을 조사하여 전 범위에 대해 확대해석하였으며 그 결과를 Fig.4.에 나타내었다. Fig. 4.의 기울기와 절편의 값은 아래와 같이 계산되었다.

Fig. 4.에서 보면 *S.aureus*에 대해 $C^{0.38}t = 2.56$, *P.vulgaris*에 대해 $C^{0.38}t = 2.67$ 의 항균특성을 가지는 식으로 표시된다. 여기서 항균효과의 상대적인 평가기준인 기울기값이 0.38로 나타나기 때문에 낮은 농도 범위에서도 빠른 항균력을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

3-4. 항균작용기

2,4,4' - trichloro - 2' - hydroxy diphenyl ether는 그 구조상으로 볼때 -OH 기가 항균작용이 크게

$C^n t = k$
 C : 항균제 농도 (mg/l)
 t : 46%까지의 균 감소율을 나타내는 시간(sec)
 n, k : 상수

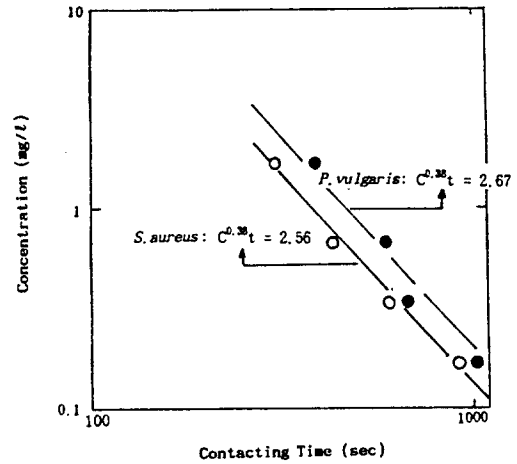


Fig. 4. Relationship between Antibiotics Concentration and Contacting Time.

기여할 것으로 예측할 수 있다. 이것을 확인하기 위해 blocking 시약으로 acyl chloride(CH₃COCl)을 사용하여 Fig. 5와 같이 diphenyl ether를 acylation 시켰다.

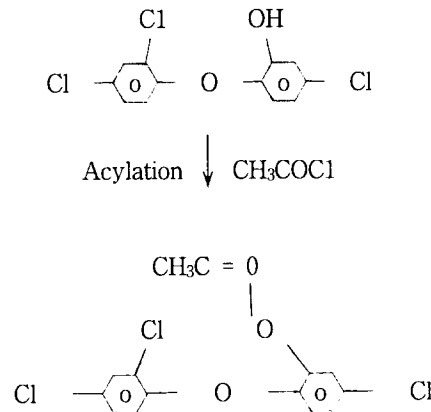


Fig. 5. Acylation of Dipheyl Ether

또한 DP와 acylation된 DP를 앞의 실험방법과 동일한 방법으로 균 감소율을 조사하여 그 결과를 Fig. 6.에 나타내었다.

Fig. 6.에서 보는바와 같이 blocking 시약으로

처리된 DP는 균감소율이 현저히 떨어진 것을 보여주고 있어 본 실험에 사용한 DP계 항균제는 -OH기가 항균작용에 많은 기여를 하고 있음을 확인하였다. 여기서 처리된 DP계도 약간의 항균작용을 보이고 있는것은 phenyl group의 작용인 것으로 생각되어진다.

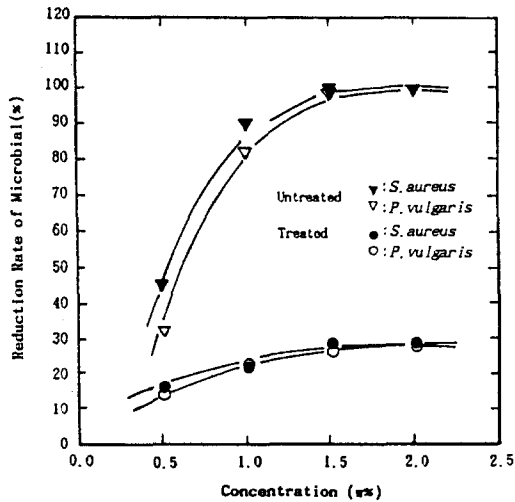


Fig. 6. Effect of Acylation of Diphenyl ether on Microbial Growth.

더욱이 Fig. 6.에서 나타난 결과는 Taro Furuta 등이 사용한 선형 고분자 형태의 항균제의 항균특성과는 다른 사실을 제시한다. Taro Furuta 등은 분자량이 클수록 -OH 기의 작용 능력이 상실되어

본 실험에 사용한 DP계는 고분자 물이 아니기 때문에 -OH기가 균일한 항균 작용기로 작용할 것으로 판단된다.

3-5. 냄새제거 효과

실제, 발생된 냄새의 측정방법은 따로 규정된 것이 없기 때문에 본 실험에서는 SATRA에서 실시한 방법을 이용하였다. 먼저 *S.aureus*와 *P.vulgaris* 균주들의 단백질 및 요소분해 작용을 확인하기 위해 인공땀을 5ml 분산시킨 항균처리되지 않은 시험편 2개를 준비하고 한 쪽은 시험균주를 배양 시키고 다른 한 쪽은 시험균주를 배양시키지 않을 상태에서 72시간후에 발생하는 냄새를 측정하는 예비실험 과정을 거쳤다. 이러한 예비 실험결과는 시험균주를 배양 시키지 않았을 경우 냄새 발생은 거의 없는 정도로 포착되었지만 시험균주를 배양 시켰을 경우에는 약 2~3ppm의 냄새가 발생하고 있어 *S.aureus*와 *P.vulgaris*는 단백질, 요소 및 염분을 분해시켜 냄새를 발생시킨다는 사실과 일치함을 제시하고 있다. 여기서 항균 처리되지 않은 시험편 및 처리된 시험편에 인공땀을 농도별로 분산시키고 *S.aureus*와 *P.vulgaris*를 각각 접종 시킨 후 암모니아 및 아민 gas의 농도를 2-2의 방법으로 72시간후에 측정하여 Table 6.에 나타내었다.

Table 6. Effect of Antibiotics on the Reduction of Mal-Ordour.

strain	Artificial sweat(ml) Concentration(w%) Gas(ppm)	5					10					20				
		0	0.5	1.0	1.5	2.0	0	0.5	1.0	1.5	2.0	0	0.5	1.0	1.5	2.0
		<i>S.aureus</i>	Ammonia	2	0.3	0	0	0	7	2.1	0.9	0	0	12	4.2	3.0
	Amine	2	0.5	0	0	0	3	0.6	0.2	0	0	7	2.9	2.4	1.9	2.0
<i>P.vulgaris</i>	Ammonia	3	0.5	0.2	0	0	18	2.8	1.1	1	1.2	40	10.8	6.7	4.3	4.0
	Amine	2	0.8	0	0	0	40	7.9	3.9	3	2.8	45	14.9	9.2	5.0	5.0

* Experimental Time : 72hr

항균 작용에 기여하고 있지 않음을 밝히고 있으나

Table. 6.에서는 미생물의 배지 역할을 하고 있는 인공땀의 농도가 증가 할 수록 많은 양의 gas가 발생됨을 알 수 있다. 즉, 인공땀의 성분인 지방질, 요소 및 염분등이 시험 균주에 의해 분해되어 냄새를 유발시킨다는 것을 확인할 수 있었으며 항균처리된 시험편에서는 현저히 gas의 양이 줄어드는 결과를 나타내고 있다.

또한 *P.vulgaris*를 접종했을 경우 암모니아 및 아민 gas가 많이 발생하는 것은 인공땀에 포함된 Beef extract가 분해될때 많은 양의 gas를 발생시킨다는 것을 알 수 있다. 그러므로 냄새 제거 효율면에서는 *P.vulgaris* 균주에 대하여 훨씬 효과적인 것으로 판단할 수 있는 한편 DP계 항균제는 냄새제거효율이 90% 이상인 것이 확인되었다.

4. 결 론

1. 2,4,4' - trichloro - 2' - hydroxy diphenyl ether의 항균제는 Binder와 배합된 형태로 사용했을 경우 적정 농도는 1.5w%인 것을 알 수 있었다.

2. DP계 항균제의 항균특성치는 *S.Aureus*에 대해 $C^{0.38}t = 2.56$ 및 *P.Vulgaris*에 대해 $C^{0.38}t = 2.67$ 의 관계식으로 나타나 두 균주에 대해 거의 같은 항균특성을 갖는 것이 확인되었다.

3. DP계 항균제의 항균작용은 2번째 phenol위치의 hydroxy기가 주된 역할을 하고 있으며 낮은 농도에서도 지속적인 항균효과를 나타낼 것으로 판단된다.

4. DP계 항균제는 *S.aureus* 및 *P.vulgaris*의 제거능력이 뛰어나기 때문에 이들 미생물에 의해 유발되는 암모니아와 아민 gas의 발생을 억제시키는 효과를 보이고 있으며 이들의 제거효율은 90%이상으로 나타났다.

감사의 말씀

이 논문은 1993년도 학술진흥재단의 대학부설연구소 연구과제 연구비에 의해 연구 되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 국립공원기술원, 1987 위생가공세미나, 17-28.
 防菌防微學會, 1987, 방균방미 Handbook, 331-339.
 AATCC Test Method 90, 1982.
 AATCC Test Method 100, 1981.
 Block, S.S., 1883, Disinfection, Sterilization and Preservation, Lea & Febinger Press 868-878.
 Dow Corning Test Method 0923, 1984.
 Eiji Higashide, 1991, Control for Enviromental Sanitation, J.Antibact. Antifung. Agents, 19, 10, 523-531.
 H.Takahashi, K.Kuroda, A.Yamaguchi and Y.Inoue, 1993, Inhibitory Effects of Quaternary Ammonium Compounds against Wood-rotting Fungi, J.Antibact. Antifung. Agents, 21, 4, 195-200.
 Pettit, D, 1961, Microbiological damage to cellulose insole board, SATRA Res. Rep., RR, 159.
 T.Furuta, K.ohki, A.Shimada and T.Yasuhara, 1993, Antimicrobial Activity of Water-soluble Solvents : Relation to Hydrophobic Parameters and Chemical structure, J.Antibact. Antifung. Agents, 21, 8, 439-444.
 T.Sato, T.Tanaka, Y.Sato, F.Kazama and T.Suzuki, 1993, Bacteriocidal Characteristics of Ferrate(VI) ions Immobilized on Anion-exchange Resins, J. Antibact. Antifung. Agents, 21, 4, 183-188.
 T.Tomioka, T.Miyaji, H.Oka, K.Tomita and A.Nishino, 1993, Antifouling Effect of silver-tiosulfate Absorbed Silicagel, J.Antibct Autifung. Aents, 21, 9, 503-505.