

Casual Shoe용 피혁의 항균성에 관한 연구

김원주* · 신수범 · 민병욱 · 허종수¹

한국신발 · 피혁연구소 피혁 연구부, '경상대학교 응용생명과학부

(2001년 9월 12일 접수, 2001년 11월 15일 수리)

조직학적으로 피혁을 구성하고 있는 콜라겐 단백질의 성분은 미생물의 생육 조건 여부에 따라 수분을 비롯한 여러 가지 양질의 영양원을 가지고 있다. 본 연구에서는 피혁 제조 공정 중 탄닝 공정에서 항균제의 종류별 활용 실험을 통해서 피혁의 층별 항균성 효과, 세탁에 대한 항균 지속성 연구, 가죽의 유연성(softness)을 부여하기 위하여 사용하는 가지제(fatliquor)의 종류가 항균성에 미치는 영향 등을 검토하였다. 연구 결과 피혁의 층별 실험에서는 동일한 항균제를 처리시 grain layer>middle layer>flesh layer 순으로 항균성이 우수함을 알 수 있었다. 세탁에 대한 항균 지속성 실험에서는 세탁 횟수에 비례해서 항균력이 저하되는 일반적인 경향을 나타내었는데, 특별히 OITZ 계통의 항균제는 TCMTB 및 CMK 계통의 항균제보다 그 감소폭이 적음을 알 수 있었다. 가지제가 항균성에 미치는 영향을 검토한 결과 sulfated fatliquor(황산화 가지제)가 phosphated fatliquor(인산화 가지제)에 비해 상대적으로 더 큰 항균력을 지님을 알 수 있었다.

Key words: 탄닝, 가지, 항균, 세탁, 억제환, 가죽층

서 론

최근 위생 신발에 관한 관심이 높아짐에 따라 쾌적하고 위생적인 환경 생활을 영위하기 위하여 신발 착화시 번식하는 유해 미생물을 억제, 살균하고 위생적인 상태를 유지하도록 하는 항균 가공을 실시한 피혁 제품에 대한 요구가 증대되고 있으며, 항균 가공을 통한 피혁 제품의 평가법에 관한 보고도 많이 발표되고 있다.¹⁾

피혁의 원료가 되는 동물의 원피는 산지, 부위 등에 따라 구성성분에 차이가 다소 있기는 하지만 대부분 단백질, 지방, 수분 등으로 이루어져 있으며 특히 진피층에는 제혁 공정에 의하여 피혁으로 만들어지는 collagen 단백질을 많이 함유하고 있다. 이러한 단백질 성분은 망상구조로 수렴성이 강하고 아울러 제혁 공정의 대부분의 중성 내지 낮은 pH 영역 및 수분이 많은 공정을 통해 가죽의 제조가 이루어지는 관계로 피혁 제품은 자체적으로 습기와 양분의 주 원료인 단백질을 함유하고 있어 *Aspergillus*, *Mucor*, *Paecilomyces*, *Penicillium*, *Rhizopus*, *Trichoderma*와 같은 각종 진균 및 세균 등이 발생하기 쉽다.²⁾

이러한 곰팡이와 같은 미생물의 발생요인은 무엇보다 기후적인 조건(온도, 습도)에 가장 영향을 크게 받으며 또한 청색(wet blue)의 보존기간, 피혁 원단 및 혁제품의 보관시 청결한 정도에 따라서도 영향을 받는다. 기타 피혁 제조시 사용하는 ammonium salts, phosphates, surfactant, fatliquoring agents, organic masking agent들도 fungi의 생성을 촉진하는 효과 또한 무시할 수 없는데, 가죽에 사용하는 항균제로는 1970년대 이전까지만 하더라도 *p*-nitrophenol, sodium pentachlorophenate, *p*-naphthol과 같은 phenol 유도체들이 대부분을 차지하였다. 하지

만 이러한 물질들은 독성이 심해 규제가 강화된 오늘날에 있어서는 거의 사용되지 않고 있다. 최근 정밀 생화학 기술을 바탕으로 적은 양의 사용으로도 항균효과가 뛰어나며 인체 및 환경에 부차적인 문제점을 발생시키지 않는 다양한 피혁처리용 살균제들이 개발되고 있으며 현재 우리 나라에도 이들 항미생물 제제의 사용이 급격히 늘어나고 있는 추세에 있다.³⁾

피혁에 존재하는 곰팡이에 활성을 나타내는 살균제의 주요 성분은 크게 보아 parachlorophenol류, benzimidazole계 화합물, 유기질소 할로겐 화합물, 염소계 지방 화합물, 유기규소 화합물, 유기유황계 화합물 등으로 크게 구분될 수 있다.^{4,5)}

이들 가운데 TCMTB 형태와 isothiazoline 형태가 가장 많이 사용되고 있다. 이러한 살균제들은 피혁의 각 공정에 따라 원료피, 수적 공정, pickle 공정, 탄닝 공정, 크롬 공정, 가지 공정, 완성 공정 등에 처리되어 피혁에서의 곰팡이의 생성을 억제하는 효과를 나타낸다.⁶⁾

본 연구에서는 casual화용 재료로 이용하기 위한 피혁제품 소재로서 다양한 종류의 항균제를 처리한 후 피혁에 서식하는 대표적인 균주, 즉 *Aspergillus* sp., *Penicillium* sp., *Paecilomyces* sp., *Trichoderma* sp., *Cladosporium* sp., *Rhizopus* sp.에 대한 항균 효과를 inhibition zone test 방법을 통하여 검토하였다.

재료 및 방법

실험 재료. 미국산 염장 처리된 원피를 일반적인 수적, 탈모 공정을 거친 후 후도가 2.5~3.0 mm로 분할한 limed pelt를 이용하였다. 천연 피혁은 그 부위에 따라 성질이 달라지므로 시료는 항균제 처리 후 butt 부위에서 시험편을 채취하였다.

시험균. 균주는 생명공학연구원 유전공학 연구소 유전자 정보 은행(Korean Collection for Type Culture: KCTC)으로부터 분양을 받아 사용하였다. 공시균주로는 *Aspergillus niger*

*연락처자

Phone: 82-51-605-3370; Fax: 82-51-897-9766

E-mail: wjkim@kiflt.re.kr

Table 1. Characteristics of the fungicide

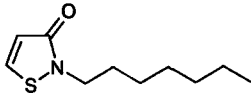
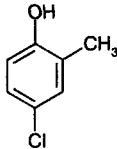
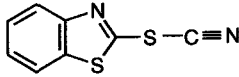
Common Name	OITZ	CMK	TCMTB
Chemical name	2-n-octylisothiazoin-3-one	para-chloro-mata-cresol	2-thiocyanatomaethyl-benzothiazole
Structural formula			
Physical form	Low viscosity	Low viscosity liquid	Low viscosity liquid

Table 2. Characteristics of the fatliquor

Fatliquor	A Company	B Company	C Company
Composition	Phosphated natural and synthetic fattening materials	Sulfited ester oil, esterified fatty alcohols	Sulfated natural oil
Charge	Anionic	Anionic	Anionic
Active substance	50%	50%	50%
pH	7	6.5	7.0

(KCTC 6985), *Penicillium citrinum*(KCTC 6549), *Rhizopus nigricans*(KCTC 6942), *Trichoderma* sp.(KCTC 16777), *Paecilomyces varitti*(KCTC 6529), *Aureobasidium* sp.(KCTC 6081)를 사용하였다.

배지. 균주는 25°C에서 12시간 배양하고 50% glycerol을 1:1로 혼합하여 -10°C에서 보관하면서 사용하였고, potato dextrose agar(PDA)를 항균실험용 배지로 사용하였다.

항균제. 항균제로는 OITZ 계통의 살균제(이하 OITZ라 칭한다)와 CMK 계통의 살균제(이하 CMK라 칭한다) 그리고 TCMTB 계통(이하 TCMTB라 칭한다)의 것을 사용하였다.

실험에 사용한 fungicide의 특성은 Table 1과 같다.

가지제. 가지제는 sulfated, sulfited, phosphated 등 세 가지 종류의 가지제를 사용하였는데 실험에 사용한 가지제의 특성을 Table 2에 나타내었다.

실험 방법. 시료에서 butt 부위를 채취하여 살균제를 limed pelt 무게 기준 900 ppm(시료 기준 약 0.03%)을 탄닝 공정의 마지막에 처리하였다. 즉 크롬혁의 일반적인 제조 공정에 준하여 시료의 무게 기준으로 육비 100%, 가공 온도 30°C로 고정하였다. 실험에 사용한 세 가지 살균제의 추천 희석 비율은 모두 피혁 무게 기준 0.03~0.05%이다. 처리 기기는 온도 조절이 가능한 experimental drum(dose)을 사용하였다.

항균 시험. 피혁 제조 공정이 조건별로 수행한 항균 처리의 효과를 알아보기 위하여 항균 시험을 행하였다. 시험 방법은 정량적 방법인 inhibition zone test method에 따라 시험하였다.

먼저, 곰팡이용 배지(PDA)를 준비하여 고압증기 멸균법 (autoclave)으로 15분간 121°C, 15 lb/in²에서 멸균하였다. 멸균 후 50°C 항온수조나 배양기로 옮겨 배지가 굳지 않을 정도로 식히고, 45~50°C 식힌 배지에 곰팡이 포자 현탁액을 각각 적당량 접종하고 잘 혼합한 후, 평판접시(petri dish)에 투입하였다. 배지가 완전히 굳기 전에 핀셋으로 피혁 시편을 정치시키고, 28°C 배양기에서 배양하면서 여제환의 생성과 변화를 관찰하였다.

결과 및 고찰

피혁 층별 항균력 실험. 탄닝 공정 마지막에 항균제를 투입한 후 1 hr 반응을 시킨 후 수세하여 물짜기를 마친 wet blue 를 3층(grain, middle, flesh layer)으로 할피하였다. 할피된 각 층을 대상으로 항균력을 시험 하였다.

Fig. 1과 2는 피혁 항균제를 탄닝 공정에서 처리한 후 피혁의 층(layer)별 항균성을 알아보기 위해서 일반적으로 천연 피혁에 가장 많이 서식하는 것으로 알려진 균주 중 대표적으로 *Aspergillus niger*와 *Penicillium citrinum*을 이용하여 천연 피혁의 항균 효과를 비교 관찰하였다.

실험 결과 피혁의 층(layer)별 항균성에 차이를 나타내었는데, 즉 grain layer>middle layer>flesh layer 순으로 항균력이 높게 나타났는데 이는 우지 성분이 많은 flesh 층에서 균 생장력이 높기 때문으로 판단되었다.^{7,8)}

또한 middle layer에서는 천연 피혁 고유의 조밀한 밀도로 인해 항균제의 침투량이 grain layer에 비해 상대적으로 적었기 때문으로 판단되었다.⁹⁾ 항균제의 종류에 따라서도 항균력 차이를 나타내었는데 OITZ 계통의 항균제가 CMK나 TCMTB 계통의 항균제에 비해서 항균성이 우수함을 알 수 있었다.

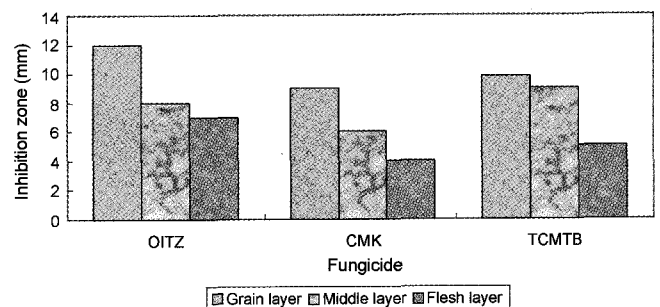


Fig. 1. Antibiotic effect among the leather layer (Fungus: *Aspergillus niger*).

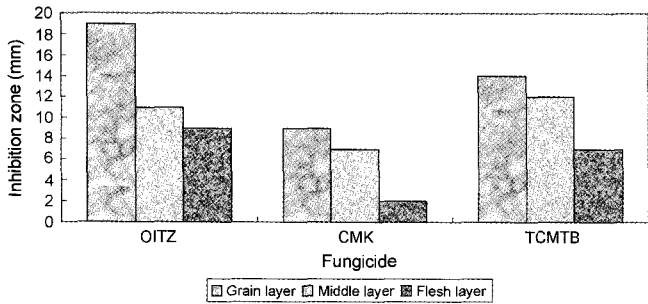


Fig. 2. Antibiotic effect among the leather layer (Fungus: *Penicillium citrinum*).

세탁 횟수에 따른 항균력 실험. 신발용 피혁의 경우 시간의 경과함에 따른 오염원을 제거하기 위해 세탁 과정을 필수적으로 거쳐야 한다. 항균제의 종류별 세탁 횟수에 따른 항균력에 미치는 영향을 알아보기 위해 실험을 실시 하였다. 항균제 종류별로 900 ppm의 양으로 항균 처리된 피혁을 5회 연속 세탁 한 후 *Aspergillus niger*, *Penicillium citrinum* 두 가지 종류의 균주를 이용하였다. Fig. 3과 4는 세탁 회수에 따른 항균제별 항균력 감소에 대해 실험을 실시한 결과이다. 실험 결과 세탁 횟수에 비례해서 항균력이 점차 감소하는 일반적인 경향을 나타내었으며,¹⁰⁾ OITZ 계통의 항균제가 TCMTB나 CMK 계통의 항균제에 비해 감소폭이 적어 세탁성이 요구되는 신발용 피혁의 제조에서는 유리함을 알 수 있었다.

Fig. 5에서는 OITZ 계통의 항균제를 사용한 후 2회 세탁 후 항균성 결과를 나타낸 사진이다. 결과에서 inhibition zone이 1.5-2.0 mm는 weakly positive, 3.0 mm는 strong positive, 4.0 mm 이상은 respectable하다는 보고^{2,10)}를 통해 볼 때 OITZ 계

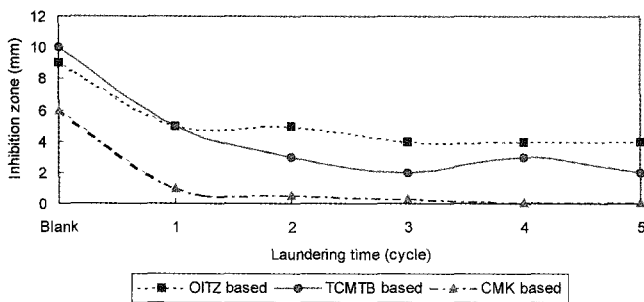


Fig. 3. Antibiotic effect for laundry times (Fungi: *Aspergillus niger*).

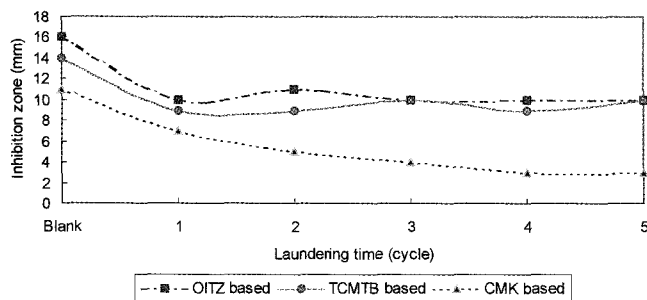


Fig. 4. Antibiotic effect for laundry times (Fungi: *Penicillium citrinum*).

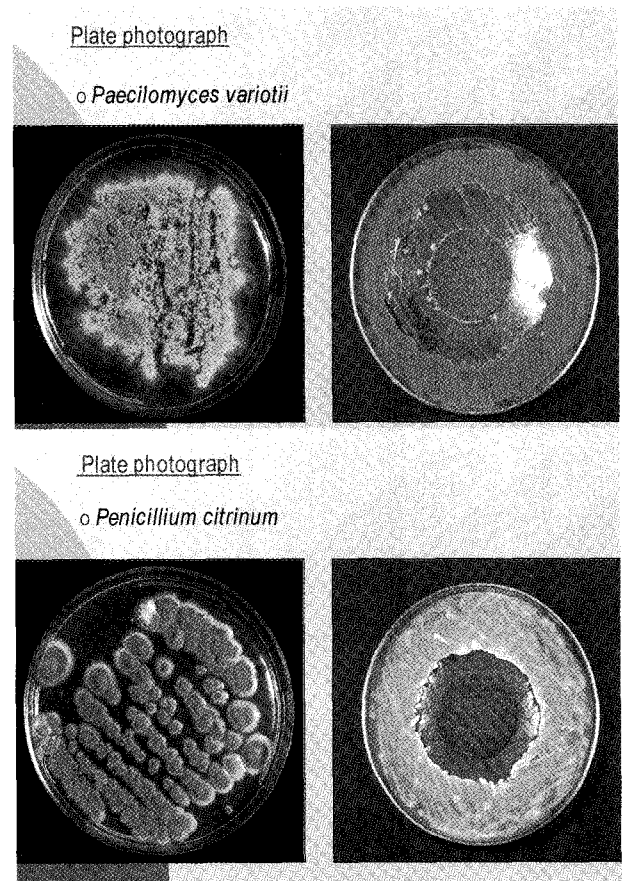


Fig. 5. Plate photograph after five times laundering with OITZ based fungicide.

통의 항균제는 항균 성능이 대단히 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

OITZ 계통의 항균제 사용시 strong positive 수준인 4.0 mm 이상의 inhibition zone을 형성하는 시점으로는 균주에 따라 약간의 차이가 있었는데, *Aspergillus niger*의 경우 4회 정도, *Penicillium citrinum*의 경우에는 5회 이상 세탁해도 strong positive를 형성할 정도로 높은 항균성을 나타내었다.

가지제의 종류에 따른 항균력 실험. 피혁 공정에서 유연성을 증대시키기 위해서 가지제의 사용은 필수불가결하며 용도에 맞는 가지제를 선정하여 적당량 사용하는데, 가지제의 종류에 따른 항균력과 상관 관계를 알아보기 위해 실험을 실시하였다. Fig. 6과 7은 탄닝 공정에서 항균제를 처리한 후 가지 공 정에서 다양한 가지제를 활용함으로써 가지제가 항균성에 미치는 영향을 검토하였다. Fig. 6에서 보면 OITZ 계통의 항균제를 처리한 후 비교할 때 가지제 처리구의 항균력이 가지제 무 처리구의 항균력보다 50% 이상 저하되어 가지제도 항균성에 상당한 영향을 미침을 알 수 있었다. 가지제를 처리하여 항균력이 저하되는 fungi는 *Rhizopus nigricans*, *Trichoderma* sp., *Aureobasidium* sp. 등이다. 이 중에서도 황산화 가지제의 경우는 다른 가지제 처리된 피혁보다 월등히 우수한 항균력을 나타내었는데, 황산화 가지제는 곰팡이 성장 억제에 영향을 미침을 알 수 있었다.

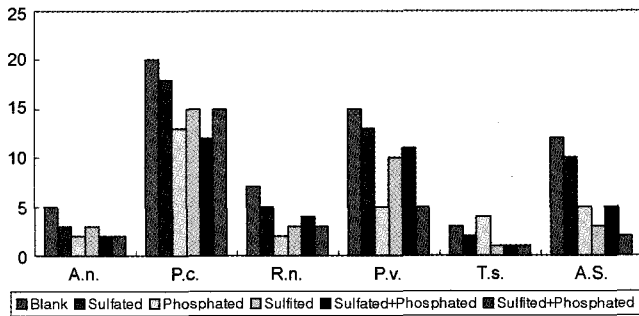


Fig. 6. Antibiotic effect in used fatliquor (Fungicide: OITZ Based). A.n.: *Aspergillus niger*, P.c.: *Penicillium citrinum*, R.n.: *Rhizopus nigricans*, P.v.: *Paecilomyces varitti*, T.s.: *Trichoderma* sp., A.s.: *Aureobasidium* sp.

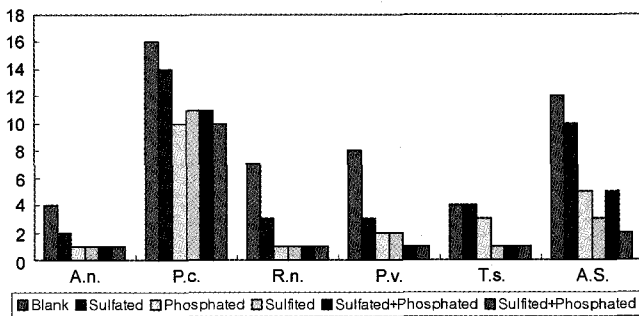


Fig. 7. Antibiotic effect in used fatliquor (Fungicide: TCMTB Based). A.n.: *Aspergillus niger*, P.c.: *Penicillium citrinum*, R.n.: *Rhizopus nigricans*, P.v.: *Paecilomyces varitti*, T.s.: *Trichoderma* sp., A.s.: *Aureobasidium* sp.

Fig. 7에서는 TCMTB 계통의 항균제를 사용했을 때 가지제에 미치는 영향을 실험한 결과인데, 이 결과에서 보면 *Penicillium citrinum* 경우만이 가지제 무처리구보다 성장 억제도를 나타내고 있다. 황산화 가지제가 다른 인산화 가지제보다 곰팡이의 성장을 억제시켜 주어 OITZ 계통의 항균제를 사용할 경우와 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

사용 균주 중에서 *Penicillium citrinum*이 OITZ 및 TCMTB 항균제가 가장 떨어짐을 알 수 있었고, *Rhizopus nigricans*가 가장 큰 내성이 지니고 있었다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 과학 기술부 산하 한국 과학 기술 평가원(KISTEP)의 연구비 지원에 의해 수행된 과제에 일부로서 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- Han, S. Y. and Choi, S. C. (2000) Antibacterial characteristics of the extracts of yellow natural dyes. *J. Korean Soc. Dyes Finishing* **12**, 43-50.
- Kim, B. H. and Song, W. S. (2000) The dyeability and antimicrobial · deodorization activity of *Chrysanthemum boreale*. *J. Korean Soc. Dyes Finishing* **13**, 41-48.
- Kim, Y. H., Choi, J. W. and Lim, C. K. (1998) Antibacterial characteristics of the extracts of yellow natural dyes. *Korean Fiber Soc.* **62**, 45-50.
- Seo, P. and Tanibe, H. (1992) Advances in Chitin and Chitosan, *Elsevier Applied Sci.* **63**, 30-40.
- Kevin, D., Dennis, L. and Wallace, E. (1999) Leather fungi and fungicide, *J. Am. Leather Chem.* **66**, 303-307.
- Binnur, M. and Ismail, K. (1997) Study on leather fungicide, *J. Am. Leather Chem.* **92**, 38-45
- Annamalai, T., Rajkumar, G., Arunasri, N., Rajkumar, S. and Pérumal, O. (1997) A comparison of methods for studying the course of starch gelatinization. *J. Soc. Leather Technol. Chem.* **81**, 201-203.
- Muthusu, L., Brmanian, R., Mitra, B. and Sundurn, R. (1996) Analysis of fungi in natural leather. *J. Soc. Leather Technol. Chem.* **82**, 22-23.
- Linder, W. (1998) Wet blue preservatives-present and future. *World Leather* **32**, 23-25.
- Aiba, S. (1990) New developments in wet white tanning technology. *J. Am. Leather Chem.* **46**, 49-50.
- Tsurugai, K. and Hiraide, T. (1999) The blue samming operation. *World Leather* **33**, 21-22.

Study on the Antibiotic Effect of Casual Shoe Usage Leather

Won-Ju Kim*, Soo-Beom Shin, Byung Wook Min, Jong-Soo Heo¹ (*Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Danggam-Jin, Pusan 614-100, Korea; ¹Division of Applied Life Science, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea*)

Abstracts: Leather (skin & hide) is a body organ, comprising 3 to 5% of the animals weight. The cross-section of a leather is composed of two major divisions: the epidermis or grain layer and the corium or split layer. The leather is naturally covered with bacteria and fungi, because it is a particularly rich source of a wide variety of microorganisms. Stains or coatings of different colours occur in patches or over large areas, depending on the type of mould spore infestation. We examined the antibiotic effect of leather after washing. Upon applying equal fungicide, antibiotic effects increased as follows: grain layer>middle layer>flesh layer. Antibiotic effect decreased with increasing frequency of washing. Decrease in antibiotic effect was lower in OITZ fungicide than in TCMTB and CMK fungicides. Sulfated fatliquor showed higher antibiotic effect than phosphated fatliquor.

Key words: tanning, fatliquor, antibiotic, laundering, inhibition zone, layer

*Corresponding author