

## 수용성 절삭유에서 방청제가 방부제의 항균효능에 미치는 영향

김 현 주 · † 김 성 배  
경상대학교 공과대학 응용화학공학부 및 공학연구원  
(접수 : 2003. 7. 10. 게재승인 : 2003. 10. 26.)

### The Effect of Corrosion Inhibitors on Antimicrobial Activity of Biocide in Water-soluble Cutting Fluid

Hyun-Joo Kim and Sung-Bae Kim†  
Division of Applied Chemical Engineering and ERI  
Gyeongsang National University, Jinju 660-701 Korea  
(Received : 2003. 7. 10. Accepted : 2003. 10.26.)

The effect of corrosion inhibitors on antimicrobial activity of biocides (Kathon 886 MW, Triadine 3, Triadine 10 and Grotan BK) was investigated using the *Pseudomonas aeruginosa* which frequency of occurrence in contaminated fluids is very high and its growth and survival is excellent. When a biocide was used with a corrosion inhibitor, the antimicrobial activity of it was affected by the corrosion inhibitor used. The antimicrobial activity of Kathon 886 MW increased when corrosion inhibitor (each of SS 510, MEA) was used. Triadine 3, Triadine 10, Grotan BK showed the similar trend of antimicrobial effect for the corrosion inhibitors used. Their antimicrobial activities increased when the corrosion inhibitor such as CP-105, CP-E-7 and MEA was used individually. The antimicrobial activity of each corrosion inhibitor was also compared. The results showed that CP-E-7 and MEA was bioresistant and the other corrosion inhibitors were biosupportive. The antimicrobial activity of biocides was in the order of Triadine 10 < Triadine 3 < Kathon 886 MW < Grotan BK.

**Key Words :** Water-soluble cutting fluid, antimicrobial activity, corrosion inhibitor, biocide

#### 서 론

절삭유는 금속의 절삭 또는 연삭 가공 과정에서 윤활성과 냉각, 방청의 목적으로 사용되는 유체를 말하는 것으로, 사용 목적에 따라 크게 수용성 절삭유와 비수용성 절삭유로 구분될 수 있다. 이 중 수용성 절삭유는 사용하기 직전에 물로 10~30배 희석하여 사용함으로써 냉각성의 개선과 고온에서의 마모 방지, 잔열로 인한 뒤틀림 방지 등의 효과를 얻을 수 있다(1). 그러나 수용성 절삭유는 물로 희석하여 사용하며, 광유와 유화제 등 미생물의 영양원이 되는 물질을 많이 함유하고, 또 수용성 절삭유를 사용하는 공정에서 미생물의 혼입을 방지하는 것이 어렵기 때문에 미생물에 쉽게 오염된다. 미생물이 과다번식할 경우 pH의 저하, 점도의 변화, 방청성의 저하 등 수용성 절삭유의 질이 저하되어 수명이 감소될 뿐만 아니라 공구에 손상을 주고, 판을 막음으로써 공정에

지장을 주기도 한다(2-4). 이러한 미생물의 오염을 방지하거나 억제하기 위한 목적으로 방부제를 사용한다.

첨가된 방부제는 내용물 중의 각종 성분들과 상호작용을 일으켜 고유의 항균력이 감소된다고 알려져 있다. 이러한 방부제의 효능저하 요인으로는 유화제의 water-oil 비 및 그에 따르는 방부제의 분배, 유화제 내의 고분자물질인 polyethylene glycol, gum류, cellulose류, polyvinyl pyrrolidone 등과의 복합체 형성, 계면활성제와의 micelle 형성 혹은 수소 결합에 의한 복합체 형성, 무기안료에 의한 흡착 등이 알려져 있다(5). 화장품 분야에서는 비이온 계면활성제가 방부제에 미치는 효과(6)에 대해, 수용성 절삭유에 관한 연구로서는 황환원세균 (sulfate-reducing bacteria)과 곰팡이를 이용하여 방청제와 방부제의 상호작용에 대해 발표된 바 있다(7).

수용성 절삭유의 사용 중 다양한 미생물이 존재할 수 있는데, 크게 분류하면 혐기성 황 환원세균 (anaerobic sulfate reducer), 호기성 세균 (aerobic bacteria), 통성 진균류 (facultative fungi)의 3가지 미생물로 구분한다. 수용성 절삭유에서 발견되는 주요 미생물 중에서 호기성 균인 *Pseudomonas* 종이 가장 흔한 것으로 알려져 있다(8). 이 종은 거의 모든 수용성 절삭유에 존재하기 때문에 화학적인 기준으로 볼 때 수용성 절삭유의 부패를 야기하는 첫번째 원인

† Corresponding Author : Division of Applied Chemical Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

Tel : +82-55-751-5385 Fax : +82-55-753-1806  
E-mail : sb\_kim@nongae.gsnu.ac.kr

균으로 보고 있다. *Pseudomonas* 중에서 특히 *Pseudomonas aeruginosa*는 발생빈도가 아주 높으며 생존력이나 성장력이 뛰어난 뿐만 아니라 대부분의 방부제에 저항성이 강한 것으로 보고되고 있다(9-10).

방부제의 경우 독성에 의한 건강장애와 환경문제로 인해서 그 사용량이 원액의 경우 2% 이하, 희석액의 경우 희석액의 농도에 따라, 방부제의 종류에 따라 차이가 나지만 보통 0.1~0.5% 정도로 규정하고 있다. 이러한 소량의 방부제를 사용하여 미생물의 오염을 최대한 방지하기 위해서는 방부제의 효능에 미치는 인자들을 미리 조사할 필요가 있다. 방부제의 효능에 영향을 미치는 인자로서 작업장의 환경이나 적용시기 등의 외부요인이 있을 수 있겠으나 첨가되는 방청제나, 유화제, 율활제 등의 첨가제에 의한 영향이 가장 클 것으로 생각된다. 그 중에서 부식을 방지하기 위해 첨가되는 방청제는 수용성 절삭유의 필수첨가제로서 그 비율이 3~10% 정도이다. 실제 적용되고 있는 방청제의 종류는 다양하나, 보통 ester나 amide와 같은 고분자물질이 널리 사용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 수용성 절삭유에서 발생빈도가 높고, 생존·성장력이 우수한 *Pseudomonas aeruginosa*를 사용해 대표적인 방부제 (Kathon 886 MW, Triadine 3, Triadine 10, Grotan BK) 4종에 대해 방청제 (CP-E-7, CP-105, MW AMIDE, SS 510, MEA, TEA)가 방부제의 효능에 미치는 영향에 대해 알아보았다.

**재료 및 실험방법**

**방부제**

수용성 절삭유에 사용되는 방부제는 적용시 혼용성이 좋아야 하며, bacteria, fungi, algae 등에 가능한 광범위한 활성을 나타내며 사용 후 수질에 잔류되지 않아야 한다. 이러한 점을 고려하여 현재 시중에서 비교적 사용빈도가 높은 4종을 선택하였으며, Table 1에 나타내었다.

Table 1. The tradename and structure of biocides

No.	Tradename	Chemical name	Structure
1	Kathon 886 MW	5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one (10.9)+2-methyl-4-isothiazolin-3-one(3.6)	
2	Triadine 3	Hexahydro-1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)triazine	
3	Triadine 10	Hexahydro-1,3,5-tris(2-hydroxyethyl) triazine (63.6%)+Sodium-2-pyridinethiol-1-oxide(6.4%)	
4	Grotan BK	Hexahydro-1,3,5-tris(2-hydroxyethyl) triazine	

**방청제**

방청제는 Lubrizol사로부터 사용빈도가 높은 ADDCO CP-E-7 (High boron succinic ester complex), ADDCO CP-105 (Amine carboxylate), ADDCO MW AMIDE (DEA amide, 2 to 1), Sodium Sulfonate-510 (Sodium sulfonate, natural 510 molecular weight)의 4종류를 사용하였으며, MEA (monoethanolamine)와 TEA (triethanolamine)는 공업용을 정제하지 않고 사용하였다.

**시험균주 및 배지**

시험균주는 수용성 절삭유에서 가장 빈번히 발생되며, 생존·성장력이 우수한 *Pseudomonas aeruginosa*의 일종인 *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27835를 사용하였다. 그리고 배지는 TSA (Tryptic Soy Agar, Difco Co.), TSB (Tryptic Soy Broth, Difco Co.)를 사용하였다.

**접종액의 조제**

접종액은 멸균된 100 mL TSB 배지에 냉장보관된 균주를 백금으로 접종한 후 진탕 배양기 (30℃, 150 rpm)에서 12시간 배양하고, 이 균액을 새 TSB 배지 100 mL에 1 mL 재접종하고 3시간 더 배양한 것을 사용하였다. 이 때 균은 지수 성장기에 있으며 생균수는 약 4~8×10<sup>7</sup> cfu/mL이었다(12).

**방청제 고유의 항균력 비교**

방청제 고유의 항균력을 비교하기 위해 300 mL 삼각플라스크에 TSB 배지 100 mL를 정량하여 넣고, 수용성 절삭유의 pH (보통 pH 9±0.5)를 고려하여 1 N NaOH 수용액을 첨가하여 TSB 배지의 pH를 9.0으로 맞추었다. 그리고 autoclave에서 1 kgf/cm<sup>2</sup> gauge, 121℃로 15분간 멸균시킨 후 이 배지에 방청제를 각각 0.5 g과 미리 제조해 둔 접종액을 2 mL 첨가하였다. 이것을 진탕 배양기에서 배양하며 경과일에 따른 생균수의 변화를 측정하였다. 생균수는 한천평판 배지에 도달하는 streak-plate법을 사용하였으며 배양기에서 24시간 배양한 후 형성된 콜로니의 수를 세었다.

**방부제 고유의 항균력 비교**

방부제 고유의 항균력을 비교하기 위한 실험과정은 방청제의 경우와 동일하며, 단지 방부제의 양을 0.2 g, 접종액의 양은 5 mL를 사용하였다. 그리고 5일 경과 후 5 mL 접종액을 재접종하였다.

**방청제가 방부제의 효능에 미치는 영향 비교**

실험방법은 방부제의 경우와 동일하며 시료는 Table 2와 같이 준비하였다.

**결과 및 고찰**

**방청제 고유의 항균력 비교**

수용성 절삭유에 사용되는 첨가제는 방청제, 율활제, 유화제 등 여러 가지가 있으며 이러한 첨가제들을 세부적으로 분류하면 수천, 수만가지에 이른다. 이러한 물질들은 화학물질로서 고유의 항균력을 지니고 있다. 미생물에 대해 저항성을

지거나 미생물이 성장하기 어려운 환경을 조성할 수도 있고 (bioresistant), 미생물의 영양원이 되어 성장을 촉진시킬 수도 있으며 (biosupportive 혹은 biodegradable), 두 경우 모두 해당되지 않을 수도 있다 (biostable). 미생물의 오염을 억제하기 위해서는 첨가제의 선택이 중요하며 같은 방청능력을 지닐 경우 bioresistant한 방청제를 선택하는 것이 미생물 오염을 예방하는데 효과적이다. 따라서 방청제로 사용되는 6종류에 대해 고유의 항균력을 알아본 결과, Fig. 1에 나타난 바와 같이 CP-E-7과 MEA의 경우 균이 전혀 성장할 수 없었으며 (bioresistant), 다른 방청제는 약간의 차이는 보이지만 쉽게 균의 성장을 허락함을 알 수 있다 (biosupportive 혹은 biodegradable). 실제 CP-E-7과 같은 boron을 함유하는 물질이나 MEA와 같은 amine-based 화합물의 경우 bioresistant하다고 알려져 있다(1).

**방부제 고유의 항균력 비교**

방부제로 사용되고 있는 4종류에 대해서도 고유의 항균력을 비교해 보았다. 결과는 Fig. 2에 나타난 것처럼 Grotan BK는 재접종 후 균의 성장을 어느 정도 억제하다가 가장 늦게 균이 자라는 것으로 보아 다른 방부제에 비해 항균력이 우수함을 알 수 있다. 다음으로 Kathon 886 MW, Tradine 3, Triadine 10 순이었다. Triadine 3과 Grotan BK는 조성물질이 Hexahydro-1,3,5-tris(2-hydroxyethyl) triazine으로 동일하나 제조하는 회사가 다르므로 항균성에서도 차이가 나는 것으로 보인다. 그리고 Triadine 10은 박테리아와 곰팡이에 모두 적용이 가능한 방부제로써 박테리아의 성장을 억제하는 Hexahydro-1,3,5-tris(2-hydroxyethyl) triazine과 곰팡이의 성장을 억제하는 Sodium-2-pyridinethiol-1-oxide을 함유한다. 따라서 같은 방부제 양을 사용하였을 때 박테리아용 방부제의 함량이 적어 *Pseudomonas aeruginosa*에는 그 효과가 다소 떨어지는 것으로 생각된다.

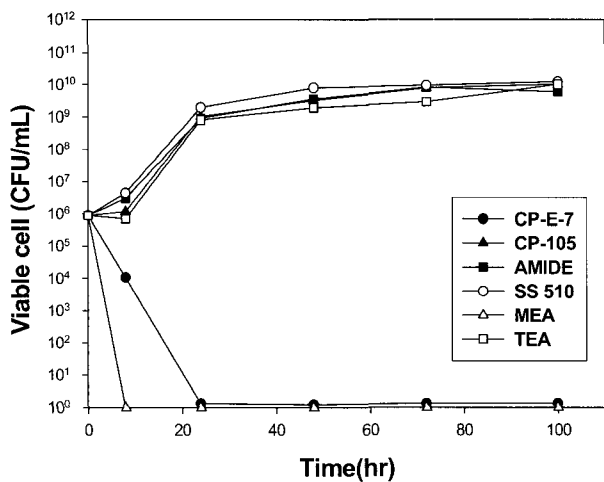


Figure 1. Antimicrobial activities of corrosion inhibitors. Condition: TSB (100 mL)+corrosion inhibitor (0.5 g)+inoculum (5 mL, 7×10<sup>7</sup> CFU/mL)

Table 2. Samples for experiment

Corrosion Inhibitor	Biocide			
	Kathon 886MW	Triadine 3	Triadine 10	Grotan BK
	control-1	control-2	control-3	control-4
CP-E-7	1	7	13	19
CP-105	2	8	14	20
AMIDE	3	9	15	21
SS 510	4	10	16	22
MEA	5	11	17	23
TEA	6	12	18	24

- experiment condition: TSB (100 mL)+biocide (0.2 g)+corrosion inhibitor (0.5 g)
- control: TSB (100 mL)+biocide (0.2 g)
- corrosion inhibitor: CP-E-7 (high boron succinic ester complex)
- CP-105 (amine carboxylate)
- AMIDE (amide, DEA amide 2 to 1)
- SS 510 (Sodium sulfonate, natural 510 molecular weight)
- MEA (monoethanolamine)
- TEA (triethanolamine)

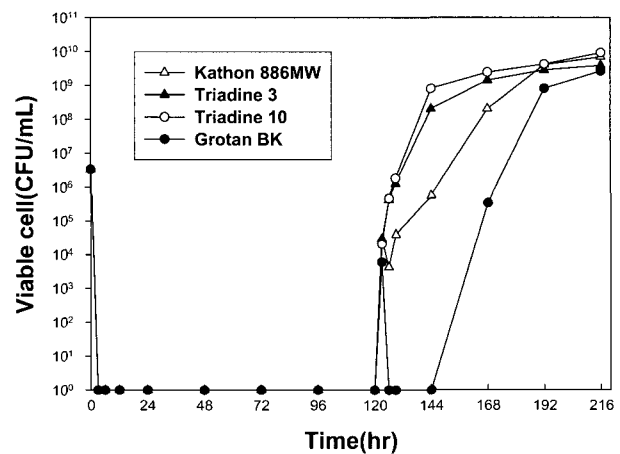


Figure 2. Antimicrobial activity of biocides. Condition: TSB (100 mL)+biocide (0.2 g)+inoculum (5 mL)+re-inoculum (after 5 days, 5 mL)

**방청제가 방부제의 효능에 미치는 영향**

1) Kathon 886 MW에 대한 방청제의 영향

Table 2에 나타난 바와 같이 방부제인 Kathon 886 MW에 6종류의 방청제를 각각 첨가하여 방청제가 방부제의 효능에 미치는 영향을 조사하였다. 결과는 Fig. 3에 나타내었는데, 여기서 control-1은 방청제를 첨가하지 않고 방부제인 Kathon 886 MW 0.2g만을 첨가한 경우를 말한다. control-1에 비해 방청제로서 CP-105를 첨가한 경우 초기에 균이 급격히 성장하는 것을 볼 수 있으며 AMIDE와 TEA도 control-1에 비해 균이 먼저 성장하는 것을 볼 수 있다. 따라서 이 세 방청제는 Kathon 886 MW의 효능을 저하시킴을 알 수 있다. 그에 반해 SS 510이나 MEA의 경우는 균이 전혀 자라지 못했으며 약 15일 경과 후에도 균이 성장하지 못했다. 따라서 SS 510과 MEA는 Kathon 886 MW의 효능을 상승시키는 것으로 생각할 수 있다. CP-E-7은 control-1에 비해 균을 억제하는 효

과가 크기는 하나, 그 차이는 크지가 않은 것으로 보인다.

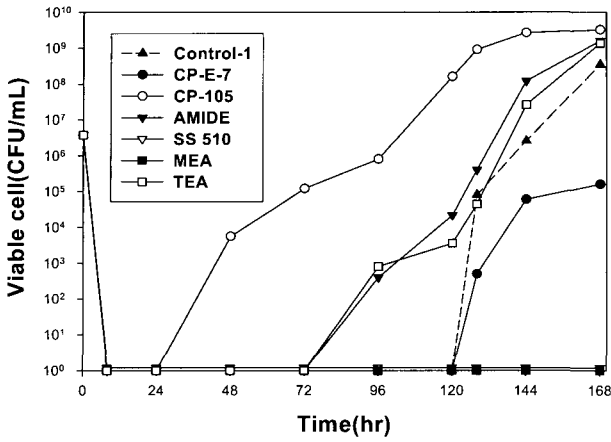


Figure 3. Effects of corrosion inhibitors on antimicrobial activity of Kathon 886 MW. Condition: TSB (100 mL)+biocide (0.2 g)+corrosion inhibitor (0.5 g)+inoculum (5 mL)+reinoculum (after 5 days, 5 mL)

2) Triadine 3에 대한 방청제의 영향

Triadine 3에 각각의 방청제를 첨가한 경우는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 SS 510에 의해 방부제의 효능이 현저히 저하됨을 볼 수 있다. AMIDE와 TEA는 control-2에 비해 조금 더 나은 효능을 보이며, CP-E-7과 CP-105, MEA는 지속적으로 균의 성장을 억제하는 것으로 보아 Triadine 3의 항균력을 증가시킬 수 있다.

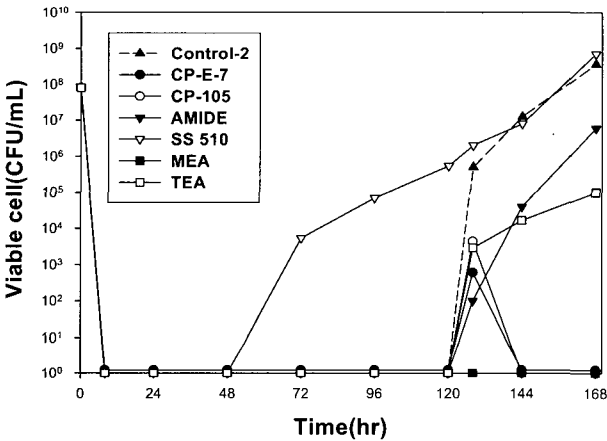


Figure 4. Effects of corrosion inhibitors on antimicrobial activity of Triadine 3. Condition: TSB (100 mL)+biocide (0.2 g)+corrosion inhibitor (0.5 g)+ inoculum (5 mL) +reinoculum (after 5 days, 5 mL)

3) Triadine 10에 대한 방청제의 영향

Triadine 10에 방청제를 첨가한 경우도 정도의 차이는 있지만, Triadine 3의 경우와 동일한 결과를 보였다(Fig. 5). Triadine 10은 SS 510에 의해 쉽게 효능이 저하되며, AMIDE와 TEA는 control-3보다 조금 더 나은 효과를 보인다. 그리고

CP-E-7, CP-105, MEA의 경우 효능이 현저히 상승됨을 볼 수 있다.

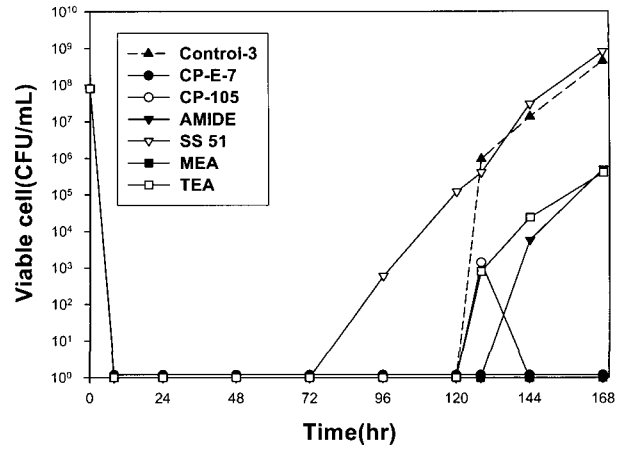


Figure 5. Effects of corrosion inhibitor on antimicrobial activity of Triadine 10. Condition: TSB (100 mL)+biocide (0.2 g)+corrosion inhibitor (0.5 g)+inoculum (5 mL)+reinoculum (after 5 days, 5 mL)

4) Grotan BK에 대한 방청제의 영향

Grotan BK에 방청제를 첨가한 경우는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 SS 510에 의해 가장 쉽게 균의 성장을 허락한다. 그리고 TEA와 AMIDE의 경우도 control-4에 비해 효능이 저하되었음을 알 수 있다. 그러나 CP-105의 경우 약간의 상승효과를, MEA와 CP-E-7의 경우는 뛰어난 상승효과를 보인다.

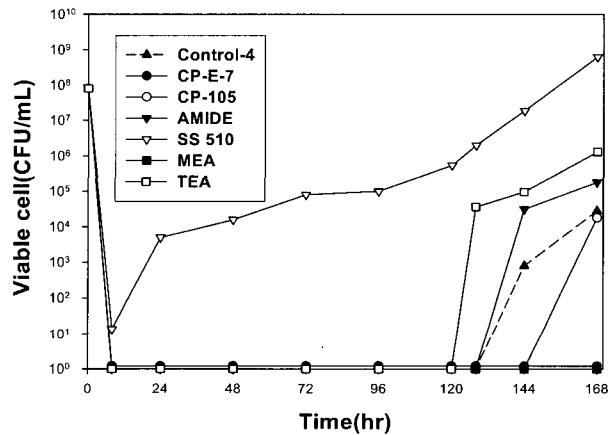


Figure 6. Effects of corrosion inhibitors on antimicrobial activity of Grotan BK. Condition: TSB (100 mL)+biocide (0.2 g)+corrosion inhibitor (0.5 g)+inoculum (5 mL)+reinoculum (after 5 days, 5 mL)

위의 결과를 각각의 방부제에 대해 방청제들의 효과를 상승효과 (S: synergistic effect), 저하효과 (A: antagonistic effect), 효과없음 (N: no effect)으로 구분하여 Table 3에 나타내었다. 가장 상반된 결과를 보이는 것은 CP-105와 SS 510이다. CP-105의 경우 조성물질이 동일한 Triadine 3, Triadine

10, Grotan BK에서는 상승효과를 나타내는데 반해, Kathon 886 MW에서는 저하효과를 보인다. SS 510의 경우는 반대로 Kathon 886 MW에 대해서는 상승효과를 나타내지만 다른 3종의 방부제에 대해서는 저하효과를 보인다. 따라서 실제 수용성 절삭유의 제조 시 방청제로서 CP-105를 사용하고자 하는 경우 방부제로는 Triadine 3, Triadine 10, Grotan BK를 선택하는 것이 균의 성장을 효과적으로 예방할 수 있다. SS 510을 방청제로 사용할 경우는 Kathon 886 MW를 사용하는 것이 방부제의 효능을 높이는데 도움이 될 것이다. 그리고 방청제로서 bioresistant한 MEA는 모든 방부제에 대해 상승효과를 보이며 CP-E-7은 Kathon 886 MW에서는 거의 효과를 보이지 못하나 그 외 3종의 방부제에 대해서는 상승효과를 보이는 것을 알 수 있다. 방부제마다 첨가되는 방청제에 따라 방부제의 효능이 영향을 받으며, 영향을 받는 정도에서도 차이가 있음을 알 수 있다. 따라서 방부제와 방청제의 선택 시 이러한 차이를 고려하여 결정해야 할 것으로 생각된다.

Table 3. Effect of corrosion inhibitor on antimicrobial activity of biocides

Corrosion Inhibitor	Biocide			
	Kathon 886MW	Triadine 3	Triadine	Grotan BK
CP-E-7	N	S	S	S
CP-105	A	S	S	S
AMIDE	A	N	S	N
SS 510	S	A	A	A
MEA	S	S	S	S
TEA	A	N	N	A

- S: synergistic effect, A: antagonistic effect, N: no effect  
 - corrosion inhibitor: CP-E-7 (high boron succinic ester complex)  
 CP-105 (amine carboxylate)  
 AMIDE (amide,DEA amide 2 to 1)  
 SS 510 (Sodium sulfonate, natural 510 molecular weight)  
 MEA (monoethanolamine)  
 TEA (triethanolamine)

요약

수용성 절삭유에서 발생빈도가 높고 생존·성장력이 우수한 *Pseudomonas aeruginosa*를 사용하여 방청제가 방부제(Kathon 886 MW, Triadine 3, Triadine 10 and Grotan BK)의 항균효능에 미치는 영향을 조사하였다. 실험결과 방부제와 방청제를 함께 사용할 경우 방부제의 효능은 첨가되는 방청제에 의해 그 영향을 받았다. Kathon 886 MW 항균효능은 SS 510과 MEA를 각각 첨가하였을 때 증가하였다. Triadine 3, Triadine 10, Grotan BK는 사용된 방청제에 대해 유사한 경향의 항균효능을 보였는데, CP-105, CP-E-7, MEA에 대해서 상승효과를 보였다. 그리고 방청제 고유의 항균력을 비교해 본 결과, CP-E-7과 MEA는 bioresistant 하였으며, 다른 방청제 (CP-105, AMIDE, SS-510, TEA)는 biosupportive하였다. 방부제 고유의 항균력을 비교해본 결과, Triadine 10 < Triadine 3 < Kathon 886 MW < Grotan BK 순으로 항균성이 좋게 나타났다.

감사

본 연구는 제 11차년도 산학연 공동기술개발 컨소시엄 사업 과제 (주관: 중기청)의 일부로 수행되었습니다.

REFERENCES

- Byers J. P. (1994), Metalworking fluids, pp165-189, Marcel Dekker, New York.
- Paik, N. W., D. W. Park, C. S. Yoon, S. W. Kim, S. B. Kim, and K. S. Kim (1998), Control and investigation for hazardous characteristics of metalworking fluids used in Korea -control and hazardous characteristics of soluble MWF, *Korean Ind. Hyg. Assoc. J.* 8(1), 67-75.
- Suliman, S. M. A., M. I. Abubakr, and E. F. Mirghani (1997), Microbial contamination of cutting fluids and associated hazards, *Tribology International* 30(10), 753-757.
- Morton, L. H. G., J. W. Gillatt, E. O. Warrilow, and M. Greenhalgh (2001), A potential method for the recognition of metalworking fluid spoilage organisms, *International Biodeterioration & Biodegradation* 48, 162-166.
- Kim, J. S., H. S. Yoon, and K. S. Jung (1984), The decreased pre-sevative effect exhibited by Talc and TiO<sub>2</sub> for emulsion systems prepared with polyoxyethylene surfactants, *Polymer(Korea)* 8(5), 328-334.
- Lee, J. H. and J. O. Choi (1987), The efficacy of nonionic surfactant on the antimicrobial effect of preservatives, M. S. Thesis, Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul.
- Rossmore, H. W. (1995), Handbook of biocide and preservative use, first edition, pp135-168, Chapman & Hall, London.
- Rossmore, H. W. (1981), Antimicrobial agents for water-based metalworking fluids, *J. of Occupational Medicine* 23(4), 247-254.
- Sondossi, H., H. W. Rossmore, and E. S. Lashen (1999), Influence of biocide treatment regimen on resistance development to methylchloro-/methylisothia-zolone in *Pseudomonas aeruginosa*, *International Biodeterioration & Biodegradation* 43, 85-92.
- American Society for Testing and Materials(ASTM) Designation E 686-91 (1991), in *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 1104, ASTM, Philadelphia.
- McEntee T. (1995), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Industrial Antimicrobial Agents, pp223-253, John Wiley & Sons, Inc.
- Yang, D. S., K. M. Hong, K. W. Chung, and Y. W. Kim (2001), The study on decomposition against microbes of metal-working fluids, *Applied Chemistry* 5(1), 80-83.