

## 衣類用 크롬鞣革의 製造工程에 따르는 抗微生物 效果에 관한 研究

趙升植 · 沈美淑 · 金沄培\*

淑明女子大學校 家政大學 衣類學科  
\*同德女子大學校 自然科學大學 衣類學科  
(1993. 3. 3 접수)

## A Study on the Antibacteria Effect by Manufacturing Processes of Chrome-Tanned Garment Leather

Seung Shick Cho, Mi Sook Sim and Un Bae Kim\*

*Department of Clothing and Textile, College of Home Economics, Sookmyung Women's University*

*\*Department of Clothing and Textile, College of Natural Science, Dongduk Women's University*

(Received March 3, 1993)

**Abstract**—This study was to examine the anti-bacteria effect of chrome-tanned garment leathers by various processes to article from hide. Anti-bacterial test by halo test and shake flask method, and pH value measurement are carried out in this study. The results can be obtained as follows:

1. In the soaking process of chrome-tanned garment leathers, it needs more effective anti-bacterial treatment.
2. pH value of samples by various processes has affected to anti-bacteria effect.
3. Chrome used by the tanning and the neutralization process have been found to be the anti-bacteria activity.
4. The dyeing, the fatliquoring and the finishing process has required anti bacteria treatment.

### 1. 序 論

最近 皮革, 毛皮 등 의류의 天然素材에 대한 수요가 늘어가고 고급화되고 있으며, 특히 天然皮革의 용도가 다양화되고 있다.

국내의 皮革産業은 1970年, 1980年代에는 활발하였지만, 현재에 이르러 여러가지 사회현상으로 인하여 점차 저개발국으로의 기술이전이 이루어지고 있는 한편, 우리나라는 점차 고급화, 차별화 소재 및 고부가가치제품 측면으로 생산하고 있는 추세이며, 그 방안으로 防水加工, 防汚加工, Washable 加工 등의 특수가공을 연구, 개발하여 그 중 일부는 실행화되고 있다.

따라서 점차 衣類用 皮革의 용도가 속옷, 수영복, Brassiere 등 인체에 직접 닿는 범위까지 확대되고 있으므로 수분·땀 등의 微生物 生育에 작용하는 因子에 영향을 받으리라고 사료된다.

天然 被服材料인 皮革은 collagen이라는 蛋白質과 鞣劑와의 복합체로서,<sup>1)</sup> 動物皮 蛋白質인 collagen을 주성분으로 하기 때문에 사용이나 보관 중에 여러가지 理化學的인 변화를 일으킨다.<sup>2-4)</sup>

따라서 皮革에 있어서 주로 製造工程에서 사용되는 防腐劑는 皮革製造의 특성상 중요한 요소가 되며, 皮革 製造工程 중의 防腐處理는 原皮處理時, 水浸時, 加脂 후의 乾燥時 등 細菌, 곰팡이 등의 微生物에 의해 皮革이 손상되는 것을 방지하기 위해 행한다.

이와같이 처리된 防腐劑는 製品 완성 후에도 잔존하여 보관이나 사용 중에도 계속 영향을 미치리라 추측되므로 이에 先行研究<sup>5)</sup>로써 검토한 결과, 防腐處理된 皮革은 製品 완성 후에 어느 정도의 抗微生物效果는 있지만 耐久性이 없음을 확인할 수 있었다.

또한 皮革製造 중에는 先行研究에서의 防腐處理 외에도 크롬을 비롯한 여러가지 化學藥品 處理가 행해지므로 이들이 복합적으로 皮革의 抗微生物性에 작용하리라고 추정된다.

따라서 本 研究에서는 衣類用 크롬鞣革의 原皮로부터 完成工程에 이르기까지의 製造工程을 검토하고, 각 공정별로 시료를 채취하여 定性的 · 定量的 抗微生物 평가방법 및 pH 측정방법을 사용하여 抗微生物 效果를 고찰하고자 하였다.

## 2. 實 驗

### 2.1 試 料

실험에 사용된 原皮는 衣類用 Dairy Cow Hide로서, 原皮로부터 完成工程에 이르기까지의 全 工程을 행한 후 각 공정별로 시료를 채취하여 抗微生物性 시험과 pH 측정시험에 사용하였다.

### 2.2 實驗方法

#### 2.2.1 皮革의 製造工程

국내 皮革 제조업체의 95% 이상이 미국, 유럽 등지로부터 原皮를 수입하여 加工하며, 나머지가 Wet blue(原皮~크롬鞣製까지 加工한 상태)를 수입하여 크롬탄닝 이후의 공정을 시행하므로 본 실험에서는 일반적인 방법을 행하였다.

즉 原皮로부터 完成에 이르기까지의 공정 중, 약품처리가 되는 공정을 검토하여 시행하였으며, 각 공정은 국내의 대표적인 衣類用 크롬鞣革 제조업체에서 표준적인 방법으로 제조하였다

Table 1에 각 공정별로 사용된 약품을 제시하였다.

#### 2.2.2 抗微生物性 試驗

시료에 대하여 각 공정별로 사용된 藥劑의 抗微生物 效能을 살펴보기 위해 抗微生物 시험을 행하였다.

시험방법은 定性的인 방법인 Halo Test와 定量的인 시험방법인 Shake Flask Method를 병행하였다.

**Table 1. Chemical agents used by various manufacturing processes**

Process	Chemical agents	
Soaking	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baymol-A (Interface active agent)</li> <li>• Emuzol-50 (Interface active agent)</li> <li>• Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></li> <li>• Cismollan-BH (Preservative agent)</li> <li>• TB-40 (Preservative agent)</li> <li>• S-A (Enzyme agent)</li> </ul>	
Liming & Unhairing	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vinkol-A (Lime agent)</li> <li>• NaSH</li> <li>• Baymol-A (Interface active agent)</li> <li>• Emuzol-50 (Interface active agent)</li> <li>• FR-62 (Lime agent)</li> <li>• Na<sub>2</sub>S</li> <li>• Ca(OH)<sub>2</sub></li> </ul>	
Deliming & Bating	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NH<sub>4</sub>Cl</li> <li>• (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></li> <li>• NaHSO<sub>3</sub></li> <li>• Baymol-A (Interface active agent)</li> <li>• Emuzol-50 (Interface active agent)</li> <li>• Polyzim 606 (Enzyme agent)</li> </ul>	
Pickling	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NaCl</li> <li>• Baymol-A (Interface active agent)</li> <li>• Fatliquoring agents</li> <li>• HCOOH</li> <li>• H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></li> </ul>	
Chrome Tanning	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diachrome R (Chrome powder)</li> <li>• Fatliquoring agent on inter tanning</li> <li>• NaHCO<sub>3</sub></li> <li>• NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub></li> </ul>	
Neutralization	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Neosyn HL (Chrome powder)</li> <li>• Fatliquoring agents</li> <li>• NaHCO<sub>3</sub></li> <li>• NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub></li> </ul>	
Dyeing & Fatliquoring	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NH<sub>4</sub>OH</li> <li>• Fatliquoring agents</li> <li>• G-F (Leveling agent)</li> <li>• Dyestuff (Acid dyes)</li> </ul>	
Fixation	<ul style="list-style-type: none"> <li>• HCOOH</li> </ul>	
Drying & Toggling (Crust)		
Finishing (Article name)	Buffing (Nubuck)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dyestuff</li> <li>• EC (Penetrating agent)</li> <li>• Wax</li> <li>• H<sub>2</sub>O</li> </ul>
	Coating (Nappa)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Binder</li> <li>• Oil p</li> <li>• Filler 1060 (Auxiliary)</li> <li>• Pigment</li> </ul>

## (1) 定性的 方法

KS K 0692에서 제정한 寒天平板培養法(Halo Test)<sup>6)</sup>에 따라 시험하였고, 試驗菌은 Gram 陽性 細菌인 Staphylococcus aureus 209(ATCC 6538)를 사용하였다.

## (2) 定量的 方法

Shake Flask Method(Dow Corning Test Method)<sup>7,8)</sup>에 따라 시험하였으며, 試驗菌은 Gram 陰性 細菌인 Klebsiella pneumoniae(ATCC 4352)<sup>2,7,9)</sup>를 사용하였다.

## 2.2.3 pH 측정시험

각 제조공정에 따른 시료의 pH값이 抗微生物 효과에 영향을 미치는가를 살펴보기 위하여 KS M 6882<sup>6)</sup> 방법에 준하여 pH를 측정하였다.

단, 시료는 脫脂시료가 아닌, 각 공정별로 채취한 것을 그대로 사용하였다.

## 3. 結果 및 考察

## 3.1 皮革의 各 工程別 處理 및 藥劑에 따른 定性的인 抗微生物性

微生物에 대한 일반적인 殺菌 機構는 다음의 세 가지로 나누어 생각할 수 있다.<sup>7,10)</sup>

첫째, 微生物의 再生産 能力을 파괴, 즉 細胞壁과 細胞膜을 통해 침투하여 DNA에 영향을 준다.

둘째, 微生物의 細胞內 酵素의 代謝機能과 呼吸 機能을 마비, 파괴한다.

셋째, 微生物의 細胞壁을 물리적으로 파괴하여 내용물을 누출시켜 죽게한다.

인체의 피부 표면에는 수많은 微生物이 존재하면서 生物學的 平衡을 유지하고 있는데, 필요이상으로 微生物을 살멸시키면 그 평형이 무너지게 되며, 유익한 균까지도 인체에 해로운 작용을 하는 것으로 알려져 있다.

따라서 藥劑가 微生物의 細胞內에 침입하여 서서히 溶出되어 殺菌作用을 하는 것을 溶出型 또는 공격형이라 하고 微生物의 細胞 속이나 인체에 침투하지 않고 고정되어 있어서 접촉한 微生物만 사멸시키는 약제를 非溶出型 또는 방어형이라 한다.<sup>8)</sup>

定性的인 抗微生物性 평가방법인 Halo Test는 細菌을 접종한 寒天培地 위에 시험편을 놓고 培養하면, 시료에서 抗微生物 藥劑의 용출로 인하여 시

료주위에 細菌阻止帶인 Halo가 형성되며 이것의 발생유무, 크기 등을 감안하여 평가하는 방법으로, 가장 간단하고 널리 쓰이는 방법 중의 하나이다.

그러나 이 방법은 溶出型에는 적합하지만 非溶出型에는 적합치 않다고 알려져 있다.

Table 2는 각 공정별 시료의 Halo Test에 의한 抗微生物 效果를 제시한 것이다.

또한 Fig. 1은 Soaking(水漬), Pickling(浸酸), Tanning(鞣成), Dyeing · Fatliquoring(染色 · 加脂) 공정 후의 시료에 대한 Halo Test 결과를 사진으로 나타낸 것이다.

Table 2와 Fig. 1에 의해 각 공정별 시료의 抗微生物性을 살펴 보면, Soaking(水漬)이란, 原料皮에 부착되어 있는 오물과 혈액, 鹽, 皮 中의 可溶性 蛋白質을 제거하고, 흡수, 軟化시켜 生皮의 상태로 환원시키는 작업으로서,<sup>1)</sup> 細菌의 침식으로 인한 原皮의 손상이 우려되므로 防腐劑도 사용되지만,<sup>11)</sup> Halo Test의 결과 오히려 他菌이 증식한 것을 볼 수 있었다. 이로써 Soaking 공정에 있어서 보다 효과적인 抗微生物 처리가 필요함을 알 수 있었다.

Liming(石灰浸) · Unhairing(脫毛) 공정에서는 약간의 Halo를 관찰할 수 있었다.

Deliming & Bating(脫灰 및 酵解) 공정에서는 阻止帶가 형성되지 않는 것으로 미루어 반응이 없음을 알 수 있었다.

Table 2. Results of anti-bacterial effect on manufacturing process

Process	Anti-bacterial effect	
Soaking	Mixed bacteria increase	
Liming & Unhairing	Good	
Deliming & Bating	Show no reactions	
Pickling	Excellent	
Chrome Tanning	Excellent	
Neutralization	Show no reactions	
Dyeing & Fatliquoring	Dyeing liquid effluence	
Fixation	Dyeing liquid effluence	
Drying & Toggling (Crust)	Dyeing liquid effluence	
Finishing (Article name)	Buffing (Nubuck)	Dyeing liquid effluence
	Coating (Nappa)	Show no reactions

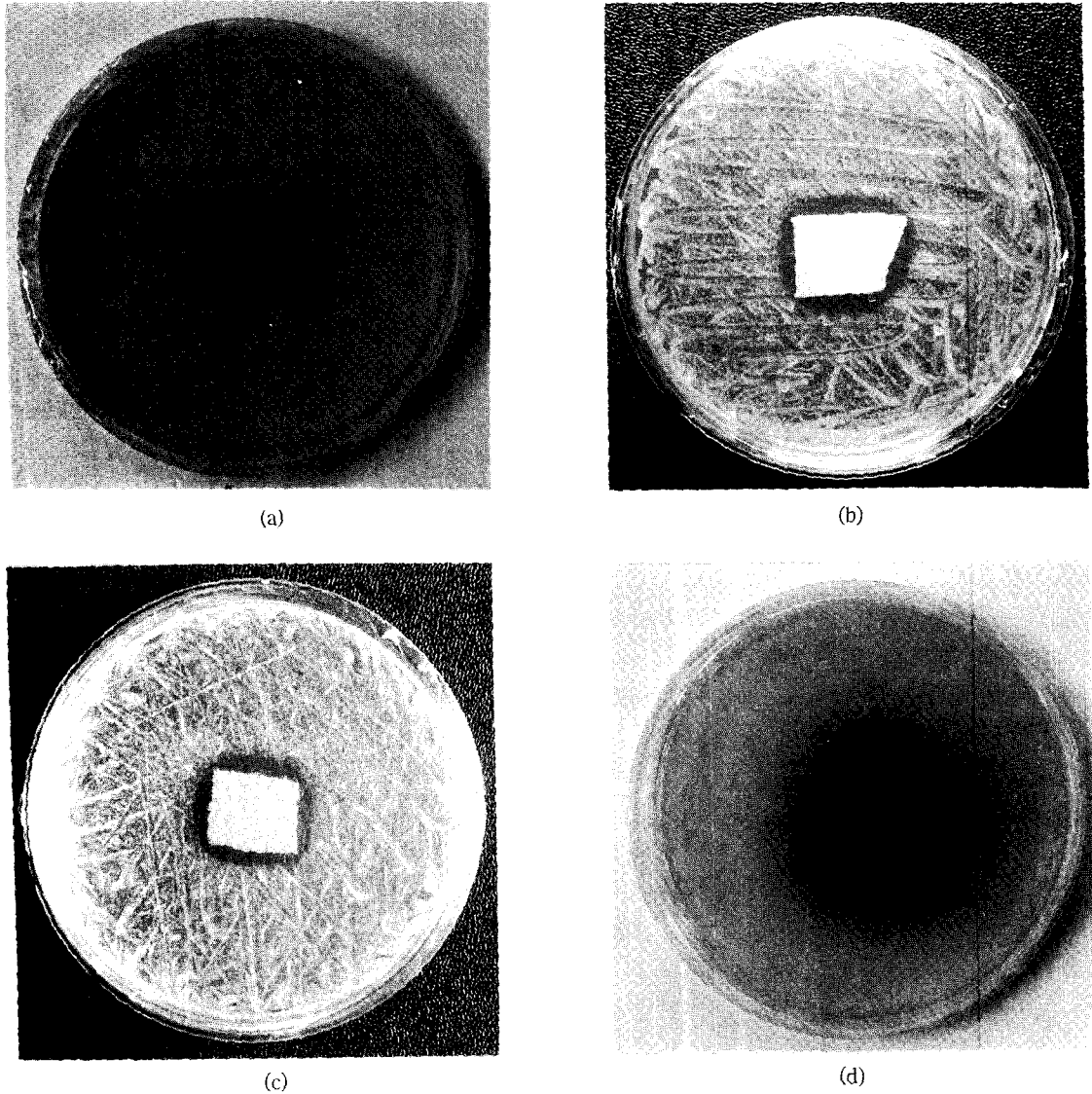


Fig. 1. Results of anti-bacterial effect by the agar plate method on manufacturing process.

(a) Soaking, (b) Pickling, (c) Chrome annig, (d) Dyeing & Fatliquoring.

Pickling(浸酸), Tanning(鞣成) 공정에서는 0.4~1 cm의 Halo를 뚜렷하게 볼 수 있었다.

Neutralization(中和) 공정에서는 반응이 없었으며 Dyeing & Fatliquoring(染色 및 加脂), Fixation(固着), Crust(Drying, Toggling을 끝낸 상태)의 시료에서는 染液이 용출되어 培地를 뒤덮음으로써 판정을 할 수 없었다.

皮革의 분류에 있어서, 제조과정중 Toggling(쟁침)

을 기점으로 하여, Finishing(完成) 공정에 있어서 銀面 혹은 肉面을 Buffing하여 起毛를 살린 상태의 皮革製品을 Nubuck이라 하며, 染色 후 Spray Finishing 처리한 皮革을 Nappa라 칭하는데,<sup>11)</sup> Nubuck 시료에서는 染液이 용출되어 판정을 할 수 없었으며, Nappa의 경우는 Halo가 형성되지 않았다. 이것은 Nappa 시료가 Pigment Coating 되어 寒天培地에 쉽게 확산되지 않기 때문에 溶出型 시험방법인 Halo

Test에 반응하지 않은 것으로 사료된다.

이상이므로, 定性的인 평가방법인 寒天平板培養法에 의해 시험한 결과, Liming·Unhairing에서 사용된 藥劑와, Pickling, Chrome Tanning 공정에서의 시료에 抗微生物 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

**3.2 皮革의 각 工程別 處理 및 藥劑에 따른 定量的인 抗微生物性**

抗微生物性を 평가하는 방법의 한 가지인 Shake Flask Method란, 일정 數의 菌이 함유된 菌液에 試驗片을 넣고 일정시간 振盪, 培養시킨 후, 최초의 接種菌數와 培養 후의 菌數의 增減比率로써, 抗微生物性を 측정하는 방법이다.

이 방법은 非溶出型 藥劑에 널리 쓰이며, 溶出型에서는 희석관계로 부적합한 경우가 있다.<sup>8)</sup>

이 Shake Flask Method에 따른 抗微生物性的 판정에 있어서, 空試驗의 菌減少率이 ±10% 미만이면 시험결과의 신뢰성을 인정한다.<sup>7)</sup>

Table 3은 각 생산공정별로 채취한 시료의 Shake Flask Method에 의한 결과이다.

Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 空試驗의 菌減少率이 ±10% 미만이므로 본 실험은 유효하다고 할 수 있으며, Table 2에서의 Halo Test의 결과와 마찬가지로 Liming·Unhairing 후, Pickling 후, Chrome Tanning 후의 시료가 높은 抗微生物性を 갖는 것을 알 수 있었다.

또한 中和 후의 시료가 81.1%의 菌減少率을 갖는 것은 中和 공정중에 Retanning劑로 사용되는 chrome powder의 영향 때문인 것으로 사료된다.

그러나 中和 이후 染色·加脂 공정으로부터 完成 공정의 시료에 있어서는 극히 낮은 수치를 보임으로써, 皮革의 抗微生物 효과는 耐久性이 없음을 알 수 있었다.

**3.3 皮革의 製造工程에 따르는 pH값의 변화**

皮革의 製造에 있어서, pH는 각 공정에 따라 중요한 역할을 하며, 각기 다른 값이 요구된다.<sup>1,11,12)</sup>

Fig. 2는 각 제조공정에서 필요로 하는 pH와 본 실험에서 처리된 시료의 pH 값을 비교한 것이다.

Fig. 2의 결과로부터 본 실험에서의 처리가 비교적 원만하게 이루어졌음을 알 수 있었다.

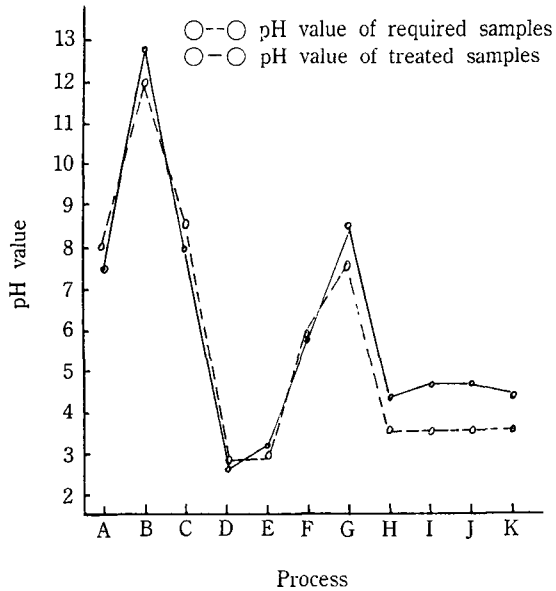
**3.4 皮革의 각 製造工程別 處理 및 藥劑가 抗微生物 효과에 미치는 영향**

微生物 生育에 영향을 주는 요인은<sup>7,10)</sup> 溫度, 水分, pH, 酸素, 無機鹽類, 炭素源·窒素源 등의 영양소이다.

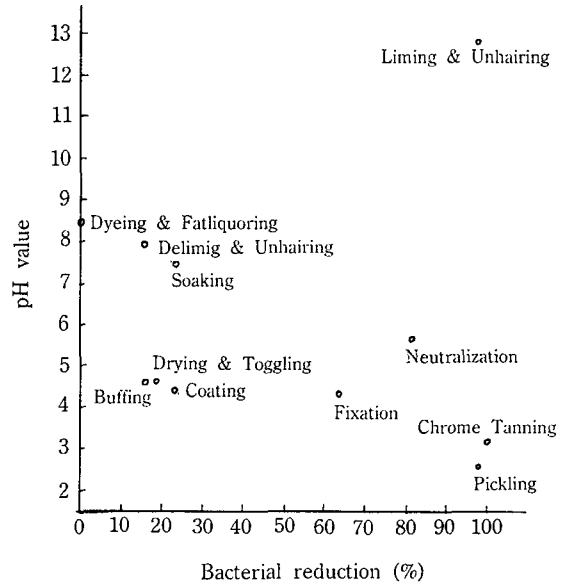
이 중 pH는 微生物의 生育, 代謝機能에 큰 영향을 준다. 微生物에는 각기 최적 pH 영역이 있으며, 일반적인 細菌類의 生育에 적당한 pH는 7 전후의 中性 영역이지만, 生育 가능한 pH 영역은 4.5~9까지 확장된다.

**Table 3. Results of bacterial reduction percentage according to manufacturing process**

Process	Bacterial reduction (%)						
	1	2	3	4	5	Mean value	
Soaking	34.4	9.1	20.4	20.2	33.7	23.6	
Liming & Unhairing	100	100	96.8	100	100	99.4	
Deliming & Bating	21.8	29.8	4.2	6.9	15.1	15.6	
Pickling	99.8	89.6	100	100	100	97.9	
Chrome Tanning	100	100	100	100	100	100	
Neutralization	81.2	83.4	95.3	71.3	74.2	81.1	
Dyeing & Fatliquoring	Mixed bacteria increase						
Fixation	79.8	59.2	53.2	68.3	60.1	64.1	
Drying & Toggling (Crust)	14.4	25.5	19.7	10.7	28.4	19.7	
Finishing (Article name)	Buffing (Nubuck)	9.8	17.1	15.9	9.3	27.8	16.0
	Coating (Nappa)	36.3	12.9	4.8	36.8	27.2	23.6
Blank	+5	+3	+3.9	+4.7	+2.3		



**Fig. 2. Changes of pH value on various processes.**  
 A. Soaking, B. Liming & Unhairing, C. Deliming & Bating, D. Picking, E. Chrome Tanning, F. Neutralization, G. Dyeing & Fatliquoring, H. Fixation, I. Drying & Toggling, J. Buffing, K. Coating.



**Fig. 3. Relation between pH value and anti-bacterial effect on various processes.**

Fig. 3은 각 제조공정에 따른 시료의 pH값과 抗微生物性과의 관계를 나타낸 것이다.

Fig. 3의 결과로부터 pH 12 이상의 强알칼리 性을 보이는 Liming · Unhairing 공정의 시료가 99.4%의 높은 菌減少率을 나타냈고, pH 2~3의 强酸性 영역을 갖는 pickling 공정의 시료가 97.9%의 菌減少率을 보이며, 개미산 固着 후의 시료가 64.1%의 菌減少率을 나타냄으로써 어느 정도의 抗微生物 效과를 갖는 것을 볼 수 있었다.

이로써 pH가 微生物의 生育에 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

또한 Chrome Tanning 공정 시료에 대한 pH 측정 결과, pH 3.5 전후의 强酸性을 나타냈으며, 定性的 · 定量的 抗微生物 평가에 있어서도 높은 抗微生物性을 보인 바, 이로써 Chrome Tanning 공정에서 사용된 약제가 독성을 가짐을 추정할 수 있었다.

또한 Table 2와 3으로써, 본 실험에서 抗微生物 평가방법으로 사용한 定性的인 Halo Test와 定量的인 Shake Flask Method의 결과를 비교해 볼 때에, 抗微生物性을 보이는 공정이 유사하게 나타난 것으

로 미루어, 각 공정별로 사용된 약제가 용출되어 抗微生物 效과를 낼 수 있었다.

#### 4. 結 論

이상으로써 衣類用 크롬鞣革에 있어서 源皮로부터 完成 공정에 이르기까지 각 제조공정별 처리 및 사용된 약제에 대해 定性的 · 定量的 抗微生物性 평가방법과 pH와의 관계로써 抗微生物性을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 衣類用 크롬鞣革의 Soaking(水漬) 공정에 있어서 보다 效과적인 抗微生物 처리가 필요한 것으로 사료되었다.

2. 强알칼리性을 갖는 Liming(石灰浸) · Unhairing(脫毛) 공정의 시료와, 强酸性 영역을 보이는 Pickling(浸酸), Chrome Tanning 공정의 시료가 높은 抗微生物 效과를 나타내는 것으로 미루어 pH가 微生物의 生育에 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

3. Chrome Tanning 공정과 Neutralization(中和) 공정에서 사용된 Chrome 藥劑의 독성을 볼 수 있었다.

4. Dyeing(染色) · Fatliquoring(加脂) 공정에서는 細菌이 증식하므로 抗微生物 처리가 요구되며, 건조

상태의 皮革인 Crust, Nubuck, Nappa 등의 抗菌性이 저하되어 耐久性이 떨어지므로 후처리 공정 및 완제품에 대해서도 抗微生物 처리가 필요함을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. 工業振興廳, 技術教育教材(製革編), (1978).
2. T. L. Vigo, Protection of Textiles from Biological Attack, Handbook of Fiber Science and Technology: Volume II, Part A, (M. Lewin and S. B. Sello Ed.), Dekker, p. 367-426 (1983).
3. 岡村浩, 皮革の保存による性狀の變化, 家庭學雜誌, **28**(5), P. 375-382 (1977).
4. Jean J. Tancous, Skim Hide and Leather Defects, *Leather Industries of America Laboratory University of Cincinnati*, P. 213-217 (1986).
5. 趙升植 外, 衣類用 크롬鞣革의 加工處理에 따른 抗微生物效果 및 特性變化에 관한 研究, 韓國染色加工學會誌, **3**(2), P. 10-15 (1991).
6. 韓國工業標準協會, 韓國工業規格.
7. 弓削治 監修, 抗菌防臭, 纖維社, P. 23-47, P. 181-190 (1989).
8. 白欽吉 外, 纖維製品의 抗菌防臭加工, 韓國纖維加工學會誌, **23**(2), P. 82-87 (1986).
9. Ronald M. Atlas, Microbiology-Fundamentals and Applications-Macmillan, (1984).
10. 한국원사직물시험검사소, 섬유제품의 항균방취가공 및 성능시험방법, (1987).
11. 韓桓洙, 製革技術, (株)東星技術研究所, (1988).
12. 宋啓源 外, 皮革과 毛皮의 科學, 先進文化社, (1991).