

오배자 추출 물질을 이용한 면직물의 항균가공

윤석한·김태경·김미경·임용진*¹·윤남식*·이유순**

한국염색기술연구소 염색연구팀

*경북대학교 공과대학 염색공학과

**경북과학대학 향장산업과

(2003. 10. 14. 접수/2003. 11. 5. 채택)

Antimicrobial Finishing of Cotton Fabrics Using Gallnut Extracts

Seok-Han Yoon, Tae-Kyung Kim, Mi-Kyung Kim,
Yong-Jin Lim *, ¹Nam-Sik Yoon*, and Yu-Sun Lee**

Textile Dyeing Research Team, Korea Dyeing Technology Center, Taegu, Korea

¹Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea

**Division of Cosmetic Kyungpook College of Science, Kyungpook, Korea

(Received October 14, 2003/Accepted November 5, 2003)

Abstract—As a natural antimicrobial agent, gallnut extract was examined. The extract was separated and analyzed by LC/MS to assign the components, gallic acid, digallic acid, trigallic acid, mono-galloyl glucose, penta-galloyl glucose, etc.

Minimum inhibitory concentration of gallnut extract was about 10ppm. Cotton fabrics treated with 10% owf of gallnut extracts had antimicrobial activity showing the reduction of bacteria 99.9% for both *S. taphylococcus aureus* and *Klebsiella pneumoniae*.

Keywords : Gallnut, natural antimicrobial agent, cotton, gallic acid, tannic acid.

1. 서 론

항균가공한 섬유제품은 건강하고 쾌적한 삶에 대한 욕구의 증가로 인해 점차 보편화되어 일반 의류는 물론이고 침구류, 인테리어 제품을 비롯하여 의료용에까지 확대되어 가고 있다¹⁻⁴⁾.

현재 항균가공에 사용되고 있는 항균제는 합성 항균제가 일반적이다. 합성항균제의 경우 기준치 이상의 독성을 가지지는 않지만 거의 대부분 자극성의 화합물로서 잠재적인 유해요인이 될 수 있는 것으로 보고되고 있으며, 또한 제조과정에서도 일

반적인 합성화합물과 마찬가지로 환경오염을 유발하는 문제점도 피할 수 없다⁵⁾. 이러한 관점에서 천연물을 이용한 항균가공이 하나의 대안이 될 수 있으나^{6,7)}, 이들 천연항균물질들이 실용성을 갖기 위해서는 다음과 같은 요건을 갖추어야 한다. 저농도에서도 항균성능이 우수해야 하며, 천연물 내에 항균성분의 함량이 높고 추출이 비교적 용이해야 한다. 또한 얻어진 항균제의 안정성이 우수해야 하며, 쉽게 구할 수 있고 가격이 저렴해야 한다. 기존의 합성염료로 염색한 섬유에 처리하게 되므로 천연물 자체는 색상이 없는 것이 바람직하며, 세탁 등에 대한 내구성이 있어야 한다. 그러나 천연물로서 이러한 요건을 모두 만족시키기는 어려우나, 실용성을 가지기 위해서는 어느 정도의

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-950-5642; Fax.: +82-53-950-6617; e-mail: nsyoon@knu.ac.kr

요건에는 부합할 필요가 있다.

이러한 면에서 본 연구에서는 오배자 추출 성분을 가능성 있는 천연항균 후보물질로 선정하고 이의 적용가능성을 검토하였다. 탄닌이 주성분으로 알려져 있는 오배자는 천연에서 쉽게 많은 양을 얻을 수 있고, 색상이 거의 없으며, 분말화 및 처리가 용이한 다양한 장점을 가진다. 오배자로부터 추출한 물질을 이용하여 추출물내의 항균성분을 분리 분석하고, 이들의 항균특성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료는 표준백면포(KS K 0905)를 사용하였으며 오배자는 한약재상에서 건조된 중국산 제품을 구입하여 사용하였다. 메탄올 등 분석시약은 특급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 오배자 추출

자연 건조된 오배자 400g을 증류수 1.5L를 사용하여 50℃, 10시간 추출하였다. 추출 시 Na_2CO_3 3g을 첨가하여 pH 11로 조정하였다. 추출액을 2 회 여과한 후 증화하고, 농축 및 동결 건조에 의해 분말화하여 오배자 추출 분말 140g을 얻었다.

2.2.2 오배자 추출물의 LC/MS 분석

오배자 추출물의 성분 분석 및 각 성분 분자량별 흡착률을 구하기 위해 LC/MS 분석을 실시하였다. Hewlett Packard사의 HP LC/MS Series 1100을 사용하였으며, 오배자 추출물 소량을 물에 용해시키고, 이를 reverse phase의 column인 HP Eclipse XDB-C18(4.6×150mm, 3.5 μm)을 사용하여 물과 메탄올의 gradient mode로 하여 추출물을 분리하였다. 분리 시 사용된 gradient mode 조건은 Table 1에 나타내었다. MS 조건은 API-ES negative mode로 fragmentor voltage를 120V로 하여 분석하였다.

2.2.3 오배자 추출 성분의 분자량별 흡착률 조사

면직물을 오배자 추출물 10.0% owf를 사용하여 육비 10 : 1 조건으로 60℃에서 60분 간 처리한 후 오배자 추출 성분들의 면직물에 대한 분자량별 흡착률을 LC/MS를 이용하여 조사하였다. 분자량별 흡착률 조사에 앞서 오배자 추출물의 60℃, 60분 간 처리 전후 LC/MS 분석 결과를 비교하여 열안정성을 조사하였다. 분자량별 흡착률 조사시 오배

자 추출 성분 중에서 시약용으로 시판되고 있는 gallic acid의 경우에는 시약을 이용하여 흡착률을 측정하였다. 이때 시약용 tannic acid에 대한 흡착률도 함께 조사하였다.

Table 1. Gradient mode conditions of LC/MS mobile phase

Time (min)	25mM	25mM	Flow rate (ml/min)
	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ / CH_3OH (%)	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ / H_2O (%)	
0	10	90	0.8
5	40	60	0.8
12	40	60	1.2

2.2.4 최소 발육 저지 농도(MIC : Minimum Inhibitory Concentration) 측정⁸⁾

오배자 추출물의 MIC를 측정하기 위해 nutrient broth(사용량 8g/L) 액체 배지를 이용하여 오배자 추출물 희석 용액을 제조한 후, 고온 고압 멸균기에서 121℃, 15분간 멸균한 다음 37℃에서 18시간 정지 배양된 세균을 일정량($10^5 \sim 10^6$ 개/ml)이 되도록 접종하고 37℃에서 24시간 진탕 배양 후 미생물의 증식을 탁도로 판정하여 발육을 저지하는 최소 농도를 측정하였다. 이 때 사용한 균주는 공시균인 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*)이었으며, 시약용 gallic acid, methyl gallate, tannic acid의 경우에도 동일한 방법에 의해 MIC를 측정하였다.

2.2.5 오배자 추출물 처리 면직물의 항균성시험
면직물을 오배자 추출물 1.0, 5.0, 10.0, 50.0% owf를 사용하여 육비 20 : 1 조건으로 60℃, 60분 간 처리한 후 충분히 수세하였다. 오배자 추출물 처리 직물의 항균성을 알아보기 위해 KS K 0693법에 의거 항균성을 시험하였으며 이때 사용한 균주는 공시균인 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*)과 폐렴균(*Klebsiella pneumoniae*)이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 오배자 추출 성분의 분리 분석

동결 건조하여 분말화한 오배자 추출물을 LC/MS를 사용하여 추출성분을 분석하였다. Fig. 1은 C18 column을 사용하여 분리된 각 성분들의 3D spectrum을 나타낸 것으로 retention time(RT) 별로 여러 성분이 분리되어 나타나고 있다. Fig. 1에서 분리된 오배자 각 추출성분들은 380nm이하의 자외선

영역에서만 흡수가 있고 가시광선 범위에서는 흡수가 없음을 알 수 있다. 이로부터 오배자 추출 성분들은 색상을 거의 띄지 않으며 염색한 면직물에 오배자 추출물 처리 시에도 염색물의 색상변화를 최소화할 수 있을 것으로 생각된다.

분리된 각 성분들의 RT별 LC/MS spectrum을 분석한 결과 다수의 성분들이 관찰되었으며, Fig. 2와 3은 LC 분리 성분 중 RT 1.8, 2.7분의 성분이 MS로 도입되면서 분석된 결과들이다. Fig. 2에서 RT 1.8분에서 분리된 성분은 m/z 125.0 과 169.0의 두가지 질량분석 피크가 강하게 나타났다. LC/MS 분석에서 negative mode로 측정할 경우 일반적으로 proton이 하나가 빠진 형태의 molecular ion이 측정되는데 여기에서 m/z 169.0은 exact mass가 170.02인 gallic acid에서 수소원자 하나가 빠진 형태임을 알 수 있다. m/z 169.0보다는 intensity가 낮은 m/z 125.0은 exact mass가 170.02인 gallic acid에서 카르복실기(-COOH, mass : 45)가 빠진 형태이다. Fig. 3에서 RT 2.7분에서 분리된 성분은 m/z 321.0의 강한 질량분석 피크가 나타나고 있으며, 이것은 앞서 gallic acid의 분석 결과와 마찬가지로 negative mode로 측정 시 일반적으로 나타나는 exact mass 322.0의 digallic acid에서 수소원자 하나가 빠진 형태임을 알 수 있다. Fig. 2와 3의 분석 결과를 통해 이 성분들이 gallic acid와 gallic acid 두 분자가

Table 2. Analysis of gallnut extracts separated by LC/MS

RT(min)	m/z	component
1.8	169	Gallic acid
2.7	321	Digallic acid
3.6	331	Mono-galloyl glucose
5.2	473	Trigallic acid
9.3	469	A
9.8	545	B
10.3	621	A+152
11.0	697	B+152
11.8	773	A+152+152
12.8	849	B+152+152
13.5	839	Penta-galloyl glucose

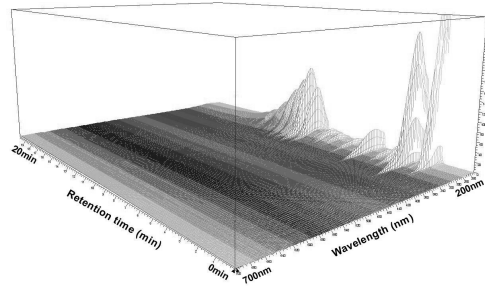
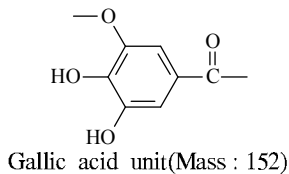


Fig. 1. LC 3D spectrum of gallnut extract.

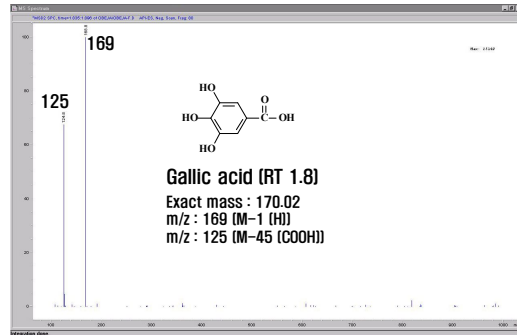


Fig. 2. MS analysis of gallnut extract(RT 1.8min).

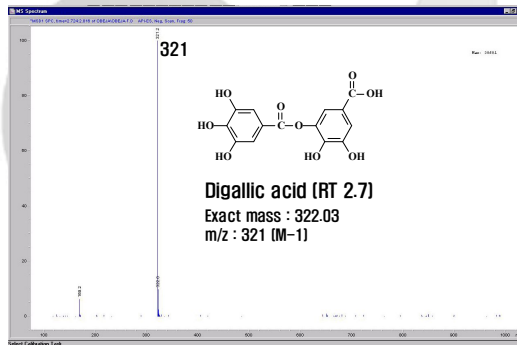


Fig. 3. MS analysis of gallnut extract (RT 2.7min).

축합된 digallic acid임을 확인하였으며, 다른 성분들에 대해서도 동일한 분석을 실시하고 그 결과를 Table 2에 종합하여 나타내었다. 오배자는 주성분이 gallotannin이며 탄닌산 제조에 원료로 많이 사용된다. 오배자에서 얻은 gallotannin을 가수분해하면 gallic acid와 glucose가 생긴다⁹⁾. Table 2의 결과를 보면 오배자 추출물 성분 중 RT 9.3~12.8분 사이에서 분리된 성분들의 구조는 정확하게 분석이 되지 않았다. 오배자 추출 성분 중 RT 9.3, 9.8분에

서 분리된 성분은 m/z가 각각 469와 545로 나타났으며 이후 분리되어 나오는 성분들은 m/z 469와 545에서 mass 152 단위로 증가하는 성분들이 교대로 계속해서 나오고 있는 것을 알 수 있다. mass 152는 gallic acid 하나가 축합될 때 증가하는 양으로 이것은 RT 9.3분에서 12.8 분 사이에서 분리되는 성분들의 정확한 구조를 알 수는 없으나 최소한 gallic acid unit를 하나이상 포함하고 있는 탄닌 계열의 물질임을 알 수 있다.

3.2 오배자 추출 성분의 분자량별 흡착률

오배자 추출 성분의 분자량별 흡착률을 조사하기 위해 먼저 오배자 추출 성분들의 열안정성이 검토되어야 한다. Fig. 4에서 a)는 오배자 추출액의 LC 2D spectrum을 나타낸 것이고, b)는 a)와 동일한 농도의 오배자 추출액을 60℃에서 60분간 방치한 후 측정된 LC 2D spectrum이다. Fig. 4의 a), b) 두 spectrum을 비교하면 서로 간에 차이가 나지 않으며, 이 결과로부터 오배자 추출물은 60℃에서 60분 동안 처리한 경우에는 비교적 열안정성이 우수하여 거의 가수분해되지 않음을 알 수 있다. Fig. 4의 c)는 면직물에 대한 오배자 추출 성분의 분자량별 흡착률을 구하기 위해 Fig. 4의 b)와 동일 농도의 오배자 추출액에 면직물을 넣고 60℃, 60분 처리한 후 LC 분석을 한 결과이다 오배자 추출물의 면직물 흡착 전후(Fig. 4-b, c)의 LC 2D spectrum의 peak 면적을 계산하여 각 RT 별 흡착률을 구하여 Table 3에 나타내었다. 시약용으로 시판되고 있는 gallic acid와 tannic acid의 경우에는 시약을 이용하여 흡착률을 따로 시험하였으며, 그 결과 흡착률이 각각 6.5, 15.8%로 나타났다. Table 3의 결과에 의하면 RT 5.2분에서 15분 사이에서 분리되는 성분들이 많이 흡착되었음을 알 수가 있는데 이 성분들은 오배자 추출 성분들 중에서 약 400~800정도 범위의 분자량을 가진다 Fig. 5는 Table 3의 결과를 분자량별 흡착률 그래프로 나타낸 것으로 400에서 800사이의 분자량을 가지는 성분들이 많이 흡착되었다. 이것은 tannic acid와 같이 상대적으로 분자량이 크면 고분자 내로의 침투

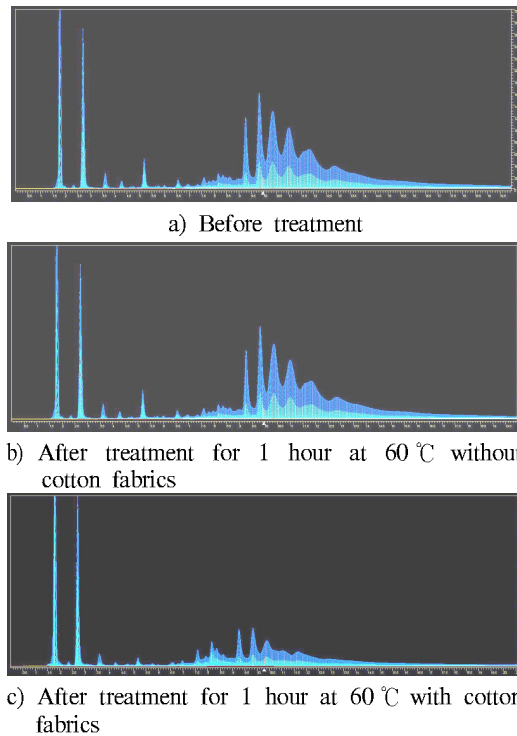


Fig. 4. LC 2D spectrum of gallnut extracts solution.

가 어렵고, gallic acid와 같이 분자량이 너무 작으면 면직물에 안정된 흡착을 이루지 못하기 때문으로 추정된다¹⁰⁾.

3.3 최소 발육 저지 농도 측정 결과

MIC 즉, 최소발육저지농도는 균에 대해 약제가 항균작용을 보이기 위해 필요한 최소 농도를 의미하며, 세균들의 생육이 정지되는 농도를 측정한다. 일반적으로 항균 활성 작용을 가지는 것으로 알려진 함금속 유기계 항균제가 10~100ppm, amine 계 항균제가 1~10ppm, 무기계 항균제가 약 250ppm 정도의 MIC 값을 가지는 것으로 알려져 있다¹¹⁾.

Table 4는 시약용으로 시판되고 있는 몇 가지 페놀류 화합물들과 오배자 추출물의 MIC를 측정

Table 3. Adsorption on cotton fabrics of each components from gallnut

RT(min)	-	3.6	5.2	9.3	9.8	10.3	11.0	11.8	12.8	13.5	-
m/z	170	331	473	469	545	621	697	773	849	939	1,701
Adsorption(%)	6.5	13.8	70.5	43.1	49.1	67.1	53.7	67.9	74.7	61.0	15.8

한 결과를 나타낸 것이다. 상대적으로 분자량이 작은 gallic acid와 methyl gallate의 MIC가 200 ~ 250ppm 수준이며, 분자량이 1,701.2로써 비교적 분자량이 큰 tannic acid는 이보다 조금 낮은 100 ~ 150ppm 정도 수준이었다. 이에 반해 오배자 추출물은 훨씬 낮은 10ppm 정도 수준의 최소발육저지 농도를 가졌다. 오배자 추출물은 추출 성분 내에 gallic acid를 포함한 다양한 gallic acid 유도체들이 포함되어 있다. Gallic acid, methyl gallate, tannic acid의 MIC가 대략 100~250ppm 정도 수준인 것을 감안하면 오배자 추출성분의 MIC 10ppm은 높은 항균작용을 나타내는 것이며 4급 암모늄계의 합성항균제에 버금가는 우수한 항균성을 보이고 있다. 이러한 결과는 오배자 추출물의 성분들 중에서 특히 우수한 항균특성을 가지는 성분이 있음을 의미한다. 분자량별 흡착률과 MIC의 결과를 종합해 보면 오배자 추출 성분 중에서 400~800 정도의 분자량을 가지는 성분들이 높은 항균성을 나타내는데 크게 기여하는 것으로 보인다. 400에서 800 사이의 분자량을 가지는 성분들은 면직물에 효과적으로 흡착하여 수소결합을 형성하여 상대적으로 흡착률도 높을 뿐 아니라 그 자체의 항균성도 높은 것으로 생각된다. 오배자 추출 성분 중 높은 항균성에 기여하는 것으로 추정되는 400에서 800 사이의 분자량을 가지는 성분들이 정확히 어떤 구조를 가지는지에 대해서는 실험이 좀더 진행되어야 할 것이다.

Table 4. MIC results of various polyphenols

Chemicals	MIC (ppm)
Gallic acid	200~250
Methyl gallate	200~250
Tannic acid	100~150
Gallnut extract	8~10

3.4 항균성 시험

Table 5는 오배자 추출물의 농도를 달리하여 60℃, 60분 동안 처리하여 면직물의 항균성 시험 결과를 나타낸 것이다. 오배자 추출물 1% owf의 농도로 처리한 면직물의 경우에는 공시균 중 하나인 황색포도상구균에 대해서는 높은 항균성을 가지나, 폐렴균에 대해서는 항균성이 낮았다. 그러나 5% owf로 처리했을 때 폐렴균에 대한 항균성이

점차 향상되었으며, 10% owf의 농도에서 처리한 경우에는 공시균 두 가지(황색포도상 구균, 폐렴균) 모두에서 99.9%의 정균감소율을 나타내었다. 이 결과는 4급암모늄계 합성항균제에 비해서는 약간 낮은 수치이지만 천연항균제의 이점을 감안하면 그 항균효과는 우수한 것으로 생각된다. 일반적으로 항균성이 있는 것으로 알려진 천연물의 대부분이 항균력을 나타내기 위해서 과량을 처리해야 하므로 실용성이 낮은데 반해 오배자 추출 성분의 경우 5~10% owf 정도의 양으로 처리해도 충분한 항균성을 가지며, 쉽게 많은 양을 추출할 수 있고 추출성분 내에 항균성분의 함량도 높다. 또한 분말화가 가능하며 저장안정성이 매우 우수하여 실용적인 천연항균제로서의 이용이 충분히 가능하다고 여겨진다.

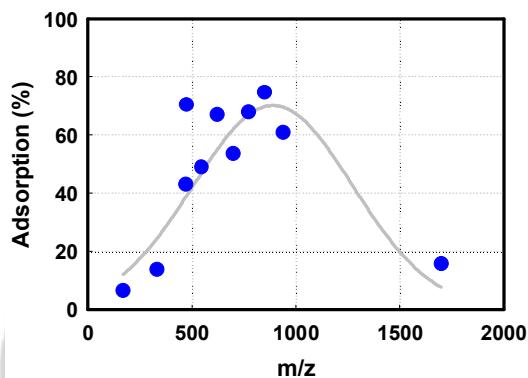


Fig. 5. Adsorption on cotton fabrics of each components from gallnut.

Table 5. Antimicrobial activity of cotton fabrics treated with gallnut extracts

Bacteria	Concentration of gallnut extract (% owf)			
	1.0	5.0	10.0	50.0
Staphylococcus aureus	99.9	99.9	99.9	99.9
Klebsiella pneumoniae	26.5	31.8	99.9	99.9

4. 결 론

합성 항균제의 잠재적인 유해성에 대한 하나의 대안으로 천연 항균물질인 오배자 추출물을 이용

하여 섬유에 처리하여 항균제로서의 가능성을 조사하였다. LC/MS를 이용하여 오배자 추출물을 분리한 후 각 추출성분들을 분석하여 gallic acid, digallic acid, mono-galloyl glucose, trigallic acid, penta-galloyl glucose 등의 성분물질을 확인하였다. 오배자 추출물의 MIC 농도는 10 ppm 정도 수준으로 합성 항균제에 버금가는 높은 항균특성을 나타내었다. 10% owf 농도의 오배자 추출물을 처리한 면직물의 경우 황색 포도상구균과 폐렴균에 대해서 99.9%의 정균감소율을 나타내어 공업적으로도 충분히 사용이 가능할 정도의 우수한 항균성을 가졌으며 추후 세탁 및 일광에 대한 내구성, 가공 시 색상변화, 최적흡착조건 등에 대해 세부적으로 검토할 예정이다.

감사의 글

본 과제는 산업자원부의 출연금 등으로 수행한 지역전략산업 석박사 연구 인력 양성사업의 연구 결과입니다.

참고문헌

1. G. Sun and Y. H. Kim, Durable Antimicrobial Finishing of Nylon Fabrics with Acid Dyes and a Quaternary Ammonium Salt, *Textile Res. J.*, **71**, 318(2001).
2. H. N. Bhargava and P. A. Leonard, Triclosan: Applications and Safety, *Am. J. Infect. Control* **24**, 209(1996).
3. (株)大阪ケミカルマ-ケテイク"センター, "MRSA 制御素材・高品の開発とマ-ケインク", pp. 186~191(1995).
4. S. W. Nam, Dyeing with Natural Dyes, *Fiber Technology and Industry*, **2**, 238(1998).
5. D. J. Hill, Is there a future for natural dyes?, *Rev. Prog. Coloration*, **27**, 18(1997).
6. S. Y. Han and S. C. Choi, Antibacterial Characteristics of the Extracts of Yellow Natural Dyes, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **12**, 315~322(2000).
7. K. J. Yong, I. H. Kim, and S. W. Nam, Antibacterial and Deodorization Activities of Cotton Fabrics by Amur Cork Tree Extracts, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **11**, 9~15(1999).
8. "人にやさしい 繊維と加工", 繊維社, p. 48 (1995).
9. Yong-Jin Lim, "Reproducibility of Natural Dyeing for Dye House Production", Kyungpook National University, Dyeing and Finishing Technology Lab., pp.485~496(2000).
10. SungKyunKwan Uni. College of Pharmacy Homepage, <http://yurim.skku.ac.kr/~opzee>.
11. H. Kourai, "Hitoni Yasasii Sen-i to Kako", Sen-i Sha, Osaka, Japan, p.65(1995).