

최 종
연구보고서

국내 유우의 유방 특성 조사 및 한국형
유두컵과 liner 개발

Survey on the udder characteristics of Korean
Holstein cows and the development of teatcup liner

연구기관

전 남 대 학 교

농 립 부

요 약 문

I. 제 목

국내 유우의 유방 특성 조사 및 한국형 유두컵과 liner 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

유방염은 젖소의 질병중 발생빈도가 가장 높고 많은 경제적 손실과 함께 낙농산업에서 문제시되는 질병이다. 유방염의 발생 원인은 매우 다양하고 복합적이기 때문에 이 질병의 발생을 줄이기 위한 다각적인 노력이 요구되고 있다. 그 중 유방과 유두의 형태 및 크기와 관련된 유전형질들은 유전성을 가지면서 유방염 발생과 관련성이 있다. 이처럼 유방염의 발생은 유방 및 유두의 형태학적 특징과 착유기가 적합하지 않을 때 증가하게 되고 이러한 부적합성으로 인해 유방 및 유두의 형태는 해부학적 변형을 일으켜 결국 유질에 영향을 미치게 된다. 그래서 선진 낙농국가에서는 유방염의 발생을 줄이기 위한 노력으로 유방염에 저항성을 갖는 개체를 유전학적으로 선발하여 번식프로그램에 포함시키고 있다. 그러나 국내 유우의 경우, 유방 및 유두에 대한 형태학적 분류나 유방의 형태와 유방염과의 상관성을 파악하려는 연구는 아직까지 보고되지 않아 이에 대한 종합적인 연구가 필요한 실정이다. 또한 착유기에 기인한 유방염 발생의 중요성이 점점 커지면서 착유기와 유방염 발생의 관련성에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 외국의 경우, 진공압과 맥동비율의 변화 그리고 착유 유니트 및 유두컵 라이너의 디자인을 변화시켜 유방염 발생과의 관련성에 대한 연구 결과를 보고하고 있다. 착유중 진공압이 높으면 teat canal이 손상되고 이어서 방어능력이 저하되고 또한 맥동비가 변하면 유두손상과 함께 유방염의 원인이 된다. 또한 유두컵 라이너의 물리적 성질은 유방염 발생과 관련이 있다. 이처럼 유방염의 발생을 줄이기 위해 착유기와 관련하여 다양한 연구가 수행되고 있지만 국내의 경우, 착유기의 운용 및 착유위생과 유방염 발생의 관련성에 대한 연구가 있을 뿐이다.

이 연구는 착유기 구성 요소 중 수입의존성이 높은 유두컵 라이너의 국산화를 위한 체계적인 연구의 필요성에 의해 먼저 기존 유두컵 라이너의 물리화학적 특성과 착유기 소독제가 라이너 재질에 미치는 화학적 영향 평가를 통해 물성이 향상되고 화학적 소독제에 안전한 유두컵 라이너용 고무조성물의 개발이 요구된다.

III. 연구개발 내용 및 범위

이 연구는 국내 유우의 유방 및 유두의 형태학적 특성을 조사하기 위하여 유방은 6가지 형태로, 유두와 유두 끝의 형태는 각각 4가지 형태로 분류하여 조사하였다. 또한 유두의 직경과 크기, 지면에서 유두 끝까지의 높이, 유우의 체장 그리고 유방의 부착길이를 각각 측정하였다.

유방 및 유두의 형태학적 특성과 유방염과의 상관성을 알아보기 위하여 각 분방별로 원유를 무균적으로 채취하여 체세포수의 측정과 California Mastitis Test (CMT)를 실시한 뒤 유방염의 감염 여부를 판정하였고 그 결과를 각각 분류된 유방 및 유두의 형태와 비교 분석하였다. 또한 유우의 산차 및 산유량을 조사하여 유방의 형태와 상관성을 분석하였다. 원유에 대한 미생물학적 검사는 CMT 양성 유즙과 체세포 수 20만 이상 분방 원유에 대하여 원인균의 동정을 실시하였고 동정된 원인균에 대한 항균제 감수성 시험을 실시하였다.

기존 라이너 재질의 물리화학적 특성을 분석하기 위하여 경도, 피로도, 인장강도 및 신장률과 같은 물리적 특성과 적외선분광광도계, 기체크로마토그래피 및 열중량 분석기를 이용하여 화학적 성질을 조사하였다. 이를 토대로 물성이 향상된 새로운 라이너용 고무조성물을 개발하였고 이 재질의 경도, 인장 특성 및 동적 파괴특성과 같은 물리적 성질을 평가하였다.

착유기 소독제가 기존 유두컵 라이너 재질과 개량된 유두컵 라이너용 고무조성물들에 미치는 화학적 영향을 조사하기 위해 현재 착유기의 소독에 사용되고 있는 염소계와 계면활성계 소독제의 농도조건을 변화시킨 다음 유두컵 라이너와 용출시험을 통해 준비한 재료용액들을 자외선분광광도계, 이온크로마토그래피 그리고 액체크로마토그래피를 이용하여 생성물의 여부를 분석하였다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발 결과

가. 국내 유우의 유방 특성에 관한 연구

나주, 영광, 영암, 및 충남 성환 지역 259두에 대한 유방의 형태학적 특성을 조사한 결과, 국내 유우의 유방형은 착유적합형이 27.4%로 가장 많았고 다음으로 발육부전형이 24.7%, 후방돌출형이 15.1%, 계단형과 둥근형이 각각 11.2% 그리고 대형이 10.4%이었다. 유방형태에 따른 1일 평균 산유량은 대형 유방을 가진 유우에서 30.7 kg으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 둥근형 유방을 가진 유우에서 29.3 kg 이었고 발육부전형 유방을 갖는 유우가 23.5 kg으로 가장 적었다. 그리고 대형 유방과 둥근형 유방을 가진 유우의 산유량은 발육부전형 유방을 가진 유우보다 더 많았다 ($p < 0.001$). 체장은 둥근형 유방을 가진 유우에서 158.2 cm로 가장 길었고, 발육부전형 유방을 가진 유우에서 149.8 cm로 가장 짧았다. 그리고 둥근형 유방을 가진 유우의 체장은 발육부전형 유방을 가진 유우의 체장보다 더 길었다 ($p < 0.05$). 유방의 평균 부착길이는 대형 유방이 53.8 cm로 가장 긴 반면 발육부전형 유방은 50.8 cm로 가장 짧았으며, 대형 유방의 부착길이는 착유적합형, 후방돌출형 및 발육부전형 유방의 부착길이보다 더 길었다 ($p < 0.01$). 유방부착비는 대형 유방을 가진 유우에서 체장의 38.0%로 가장 높았으며, 발육부전형 유방을 가진 유우에서는 체장의 34.1%로 가장 낮았다 ($p < 0.01$). 유두의 형태는 U자형 유두가 53.9%로 가장 많았고 그 다음으로 병형 유두가 22.8%, 서양배모양의 유두가 15.5% 그리고 원뿔형 유두가 7.8%이었고 유방 위치에 따라 차이가 있었다 ($p < 0.05$). 전체 유두의 평균 직경과 길이는 3.11 cm와 4.78 cm이었고 앞쪽과 뒤쪽유방 유두의 평균 길이는 5.17 cm와 4.38 cm로 앞쪽유방에서 더 길었으며 ($p < 0.001$), 직경 또한 3.17 cm와 3.05 cm로 앞쪽유방에서 더 컸다 ($p < 0.05$). 그러나 유방 위치에 따른 지면에서 유두 끝까지의 높이는 차이가 없었다. 유두 끝 모양은 원반형이 53.8%로 가장 많았으며, 그 다음으로 둥근형이 35.2%, 분화구형이 9.3% 그리고 포켓형은 1.7%로 조사되었다. 산차에 따른 1일 산유량은 4산 이상에서 32.1 kg으로 가장 많았고 산차

와 함께 증가하였다 ($p < 0.001$). 체장은 3산에서 158.9 cm로 가장 길었고 유방의 부착길이 또한 3산에서 56.7 cm로 가장 길었으며, 2산 이하와 차이를 보였다 ($p < 0.001$).

나. 유방의 형태와 체세포수의 상관성에 관한 연구

유방, 유두 및 유두 끝의 형태, 유두의 직경과 길이, 지면에서 유두 끝까지의 높이 그리고 체장과 유방의 부착길이와 체세포 수와의 상관성을 조사하였다. 총 1,024 분방의 평균 체세포수는 384,000/ml이었고 유방위치에 따른 평균 체세포수는 뒤쪽유방이 475,000/ml로 앞쪽유방 292,000/ml보다 더 높았다 ($p < 0.05$). 또한 체세포수에 따른 분방수는 20만 미만인 73.1%로 가장 많았고 50만 이상이 12.9%로 가장 적었다. 유방 형태에 따른 체세포 성적은 계단형 유방을 가진 유우에서 5.54로 가장 높았고 그 다음으로 둥근형 유방을 가진 유우이었고 발육부전형 유방을 가진 유우는 4.58로 가장 낮았다. 계단형 및 둥근형 유방을 가진 유우의 체세포 성적은 착유적합형을 제외한 다른 형태를 가진 유우와 차이가 있었다 ($p < 0.01$). 유두 형태에 따른 체세포 성적은 서양배 모양의 유두를 가진 유우에서 4.86으로 가장 높았고 U자형 유두를 가진 유우에서 4.21로 가장 낮았으며, 서양배 모양의 유두를 가진 유우의 체세포 성적은 다른 형태의 유두를 가진 유우보다 더 높았다 ($p < 0.001$). 유두의 길이 및 직경에 따른 체세포 성적은 앞쪽과 뒤쪽 유방 모두에서 평균 길이가 더 작을 때와 평균 직경이 더 클 때 높았다. 특히 지면에서 유두 끝까지의 높이에 따른 체세포 성적은 앞쪽유방 ($p < 0.05$)과 뒤쪽유방 ($p < 0.001$) 모두에서 평균보다 작은 유우에서 각각 더 높았다. 유두 끝 모양에 따른 체세포 성적은 포켓형을 가진 유우에서 가장 높았으며, 원반형을 가진 유우에서 가장 낮았다. 산차에 따른 체세포 성적은 산차와 함께 증가하였으며, 특히 3산 이상은 1산에 비해 훨씬 더 높았다 ($p < 0.001$). 체장 및 유방의 부착길이에 따른 체세포 성적은 평균보다 큰 유우의 체세포 성적이 그렇지 않은 유우보다 더 높았다.

나-1. 유두컵의 무게 및 착유압 측정

시험 대상 목장의 유두컵의 무게와 착유압을 측정한 결과, 유두컵의 무게는 2.

0~3.4 kg으로 제조회사 및 설치 연도에 따라 달랐다. 그리고 착유압은 대체적으로 적정압을 유지하고 있었으나, 그렇지 못한 경우 착유기 문제의 유형을 살펴보면, 착유압이 낮거나 혹은 높은 상태로 착유가 되었고, 각각의 착유 단계마다 착유압, 맥동수 그리고 맥동비율이 달라지는 착유방식의 착유기 경우 전착유압과 본착유압이 모두 높게 유지되고 있었으며, 진공조절기와 진공펌프의 용량이 부족한 경우도 있었고, 오차범위내에서 약간의 limping 현상도 관찰되었다.

다. Holstein 유우의 유즙에서 분리한 유방염 원인균과 항균제감수성

나주, 영광, 영암, 함평 및 충남 성환 지역의 총 Holstein 유우 366두 (1,357분방)에서 유즙을 채취하여 체세포수 20만 이상 또는 CMT 양성인 총 214두 (418분방)에 대한 유방염 원인균의 분리 및 항균제 감수성 시험을 실시하였다.

452개의 분리균주 중 CNS가 34.3%로 가장 많았고 *S. aureus*는 12.2%, *S. hyicus*와 *S. intermedius*가 9.3%, *Streptococcus* spp.가 8.4%이었다. 또한 coliform과 noncoliform은 각각 4.6%와 8.0%이었고 *Micrococcus* spp.는 10.0%, *Corynebacterium* spp.는 4.2%, *Bacillus* spp.는 3.3% 그리고 *L. monocytogenes*는 0.7%이었다. *Staphylococcus* spp.로 동정된 252주중에서 가장 높은 분리율을 나타낸 것은 *S. aureus*로 21.8%이었고 그 다음으로 *S. simulans* 17.9%, *S. hyicus*와 *S. haemolyticus* 각각 9.5%, *S. lentus* 8.7%, *S. auricularis* 7.9%, *S. intermedius* 7.2% 그리고 *S. xylosus* 3.6%순이었다. 또한 *Streptococcus* spp.의 분포는 *S. uberis*가 35.9%로 가장 많았고 *S. agalactiae*와 *S. suis*가 각각 10.2%씩 분리되었다. 그리고 noncoliform (63.2%)이 coliform (36.8%)보다 더 많았으며, coliform중에서는 *E. coli* (24.6%)가, noncoliform 중에서는 *A. lwoffii* (21.0%)가 각각 가장 많이 분리되었다. 유방염 분리균에 대한 항균제 감수성 시험 결과, CNS에 대한 감수성 있는 항균제는 amoxicillin (89.0%)과 cephalothin (88.4%)이었고 *S. aureus*에 대한 감수성 있는 항균제는 cephalothin (94.5%), amoxicillin (92.7%)이었다. *Streptococcus* spp.에 감수성 있는 약제는 amoxicillin (76.3%)이었고 coliform은 amoxicillin (81.0%)과 trimethoprim/sulfamethoxazol (81.0%)가 각각 감수성을 나타냈다. 그밖에 *Bacillus* spp.와 *Enterococcus* spp.에 대한 감수성 있는 항균제는 norfloxacin

(93.3%)이었다. 전체 분리균에 대한 항균제 감수성 시험 결과는 amoxicillin (82.6%)과 cephalothin (74.0%)이 비교적 높은 감수성을 보였고 erythromycin에는 저항성을 보였다.

라. 기존 유두컵 라이너의 물리화학적 특성 조사

라이너의 물리적 특성을 조사하기 위하여 경도, 피로도, 인장강도 및 신장률을 측정하였으며, 화학적 특성 조사는 적외선분광광도계, 기체크로마토그래피 그리고 열중량분석기를 이용하여 분석하였다.

라이너들의 경도는 50~67 정도로서 유두컵 라이너의 특성에 적합한 것으로 판명되었으며, 피로도는 38~1,185 cycle의 값으로 제품에 따라 차이가 많았다. 이들 제품의 인장강도는 약 140 kgf/cm² 그리고 신장률은 약 500%정도의 값을 가짐을 알 수 있었다. 적외선흡수스펙트럼과 기체크로마토그램으로부터 라이너 A는 NR, SBR 및 BR의 고무원료들이 3:1:1로 혼합되어 있었고 라이너 B~G는 모두 NBR의 고무원료로 제조되어 있음을 확인하였다. 그러나 라이너 H는 다른 라이너들과 달리 실리콘고무로 제조되어 있었다. 라이너들의 열중량분석 피크들은 3부분의 온도 영역에서 특징적인 열분해가 일어나고 있음을 보여주었으며, 이들 라이너에는 고무원료 화합물 이외에 유기물과 카본블랙 (carbon black) 또는 실리카 등이 포함되어 있었다.

마. 물성이 향상된 새로운 라이너용 고무조성물 개발

수입 라이너 대비 물성이 향상된 라이너 고무조성물을 개발하여 경도, 인장강도, 신장률, 인장응력 등의 인장특성을 표준조건, 소독제 및 열 노화조건에서 측정하였으며 내 피로특성, 내 균열특성 및 인열에너지도 측정하였다. 새로 개발한 라이너 고무조성물 3종은 수입 라이너에 비하여 표준조건 및 소독제 노화조건에서 인장강도와 신장률이 높게 유지되면서도 물성 노화율은 수입 라이너와 동등한 수준으로 평가되었으며 경도와 인장응력은 수입 라이너 대비 노화에 의한 상승폭이 적어 더 안정적임을 알 수 있었다. 따라서 신개발 라이너 고무조성물이 제품화되어 실제 낙

농가에서 사용될 경우 기존라이너보다 수명이 향상될 것으로 예상된다.

바. 소독제가 기존 라이너 재질에 미치는 화학적 영향 조사

염소계 소독제가 라이너의 재질에 어떠한 화학적 영향을 미치는 가를 조사하기 위하여 소독제의 농도를 변화시킨 다음, 라이너의 용출시험을 통해 준비한 샘플용액들을 자외선분광광도계, 이온크로마토그래피 그리고 액체크로마토그래피를 이용하여 생성물의 여부를 분석하였다.

권장 희석량으로 희석된 마이코존 소독제에 각각 1, 4 그리고 10시간동안 반응시킨 각 라이너들에 대한 흡수스펙트럼에서 흡광도와 흡수피크에 미세한 차이가 관찰되었으나, 타이락스 소독제에서는 차이가 거의 없었다. 그러나 라이너 G를 10시간동안 용출반응시킨 경우에는 흡수피크의 형태 변화가 관찰되었다. 그래서 이러한 차이를 보이는 이유를 알아보기 위하여 이온크로마토그래피를 실시한 결과, 권장 희석량의 마이코존 소독제를 37℃에서 1시간 방치시킨 후 측정할 경우, ClO_2^- , Cl^- 및 ClO^- 에 기인한 3개의 피크만이 생성되었는데, 이는 소독제에서 라이너로부터 어떠한 화합물도 용출되지 않음을 의미하고 이러한 결과는 200배와 100배 희석된 용액에서도 비슷하게 나타났다. 그러나 라이너 B와 G를 소독제에 10시간동안 반응시킨 경우, 이들 3개의 피크 이외에 새로운 화합물의 생성을 의미하는 피크가 하나 더 관찰되었다. 또한 권장 희석량의 타이락스 소독제를 37℃에서 1시간 방치시킨 후 측정할 결과, Cl^- 과 ClO^- 에 기인한 두 개의 피크만 관찰되어 라이너로부터 어떠한 물질도 용출되지 않음을 확인하였다. 한편 액체크로마토그래피에서 기존의 표준물질에서 보이지 않는 피크들이 나타났는데, 특히 라이너 G는 여러 개의 피크들을 확인할 수 있었다. 그러나 염소계 소독제로 소독한 후 다시 산성소독제로 중화시켰을 때는 라이너에서 어떤 물질도 용출되지 않았다.

계면활성제 소독제가 라이너 재질에 어떠한 화학적 영향을 미치는 가를 조사하기 위하여 먼저 권장 희석량과 두배로 희석한 산성 소독제에 라이너를 37℃에서 각각 1시간과 4시간동안 반응시킨 용액을 자외선분광광도계와 이온크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 권장 희석량에서 1시간 동안 반응시킨 용출용액의 흡광도와 흡수피크의 차이는 적었으나 4시간동안 용출반응 시킨 경우에는 흡광도와 흡수

피크형태가 변화하였다. 또한 이들 용출용액의 이온크로마토그래피 결과 산성 소독제에서 얻은 두 개의 피크만이 측정되어 어떠한 이온종도 생성되지 않음을 확인하였다. 또한 알칼리성과 산성 소독제와 라이너를 반응시켜 얻은 3종류의 샘플용액을 제조하여 자외선분광광도계, 이온크로마토그래피 그리고 액체크로마토그래피를 이용하여 생성물의 여부를 확인하였다. 첫 번째 샘플용액의 흡광도나 흡수피크의 형태는 순수 알칼리성 소독제만의 결과와 비교할 때, 형태가 많이 다르게 나타났으나, 이온크로마토그램에서는 순수 알칼리성 소독제에서 나타나는 두 개의 주된 피크만이 측정되었다. 그러나 액체크로마토그램에서는 두 개의 주된 피크이외에 여러 가지 분자성 물질의 생성을 의미하는 새로운 피크가 관찰되었다. 두 번째와 세 번째 샘플용액들의 자외선흡수스펙트럼에서는 첫 번째 용액의 자외선흡수스펙트럼과는 달리 흡광도가 크게 감소되었으며, 일부 라이너 경우 흡수피크의 형태도 약간의 차이를 보였다. 그리고 두 번째와 세 번째 샘플용액들의 이온크로마토그램에서는 권장 희석량의 산성 소독제만을 측정한 이온크로마토그램에서 얻은 두 개의 피크만이 관찰되었다. 특히, 알칼리성 소독제와 반응한 라이너를 산성 소독제를 이용해 소독한 경우에는 첫 번째 샘플용액의 액체크로마토그램에서 관찰된 여러 가지 피크들이 모두 사라지고 산성 소독제에 의해 나타나는 피크만이 측정되어 착유기의 세척은 알칼리성 소독제로 세척한 다음 반드시 산성 소독제로 세척과정을 거쳐야 할 것으로 판단되었다.

사. 소독제가 개량된 라이너 재질에 미치는 화학적 영향

개량된 라이너들이 염소계 소독제와 반응하여 어떠한 화학적 영향을 미치는가를 조사하기 위하여, 기존 라이너와 같은 방법으로 준비한 샘플용액들을 자외선분광광도계, 이온크로마토그래피, 액체크로마토그래피를 이용하여 반응여부를 확인하였다. 그 결과, 자외선흡수스펙트럼에서는 흡광도와 흡수피크의 경향성에 미세한 차이가 관찰되었지만 이온크로마토그래피나 액체크로마토그래피에서는 어떠한 유기적 물질도 용출되지 않았다.

계면활성계 소독제가 개량 라이너의 재질에 어떠한 화학적 영향을 미치는가를 조사하기 위하여 자외선분광광도계, 이온크로마토그래피를 이용하여 생성물의 생성

여부를 확인하였다. 산성 소독제와 반응시킨 개량 라이너들의 흡수피크와 흡광도는 1시간동안 반응시킨 경우 차이가 적었으나, 4시간동안 반응시킨 경우에는 변화가 있음을 알 수 있었다. 또한 이온크로마토그래피 결과 개량 라이너들과 반응하여 얻은 이온크로마토그램의 결과는 산성 소독제만의 결과와 유사하여 어떠한 이온종도 생성되지 않음을 알 수 있었다. 산성과 알칼리성 소독제와 라이너를 반응시켜 얻은 3종류의 샘플용액에 대하여 자외선분광광도계, 이온크로마토그래피 그리고 액체크로마토그래피를 이용하여 생성물의 생성여부를 확인하였다. 첫 번째 재료용액의 흡수스펙트럼에서는 알칼리성 소독제만의 흡수스펙트럼과 흡광도나 흡수피크의 형태가 크게 달랐으나, 이온크로마토그램에서는 순수한 알칼리성 소독제만에 의해 나타나는 두 개의 주된 피크만이 측정되었다. 그러나 액체크로마토그램에서는 순수한 알칼리성 소독제만에 의해 기인하는 두 개의 주된 피크이외에 각 라이너에 3분대의 피크들이 관찰되어, 알칼리성 소독제와 반응하여 여러 가지 분자성 물질이 생성되거나 라이너로부터 용출되었으나, 산성소독제로 세척한 경우는 어떠한 이온종도 생성되지 않았다.

2. 활용에 대한 건의

국내 유우의 유방 및 유두의 형태학적 특성 연구에서 유우의 유방 및 유두의 형태를 수의학적으로 분류하였으며, 이를 산유량 및 유방염 발생과 비교하였다. 이 결과는 착유기 유래 유방염 발생을 포함한 유질 저해 인자간의 상관성을 파악하고 유방염의 원인적 예방수단으로 활용될 수 있다. 또한 낙농관련 정책에 대한 기술 정보 및 유관 기관과 관련 수의학적 임상 응용정보로 활용하는 한편, 유방염에 저항성이 높은 유우를 선발하는 번식프로그램에도 기초 자료로 이용하여 유우 개량 사업에 활용되도록 하고 재질이 향상된 유두컵 라이너는 국제경쟁력 확보와 수입 대체 효과를 가져올 수 있도록 하고, 소독제와 유두컵 라이너의 화학적 영향 평가를 통해 보다 안전한 원유 위생관리에 기여할 수 있도록 하여야 한다.

SUMMARY

Studies on the udder characteristics of Korean Holstein cows

This study was conducted to analyze the relationship between the occurrence of mastitis and the conformation of udders, teats, and teat tips of Holstein cows raised in Korea. Udders, teats, and teat tips were categorized by their conformation and the teat length, teat diameter and the distance from the tip of teat to the ground of 264 cows were measured. The most common shapes of udder, teats and teat tip were key-shaped udder (27.3%), U-shaped teats (53.9%) and disk teat tip (53.8%), respectively. Mean teat length and diameters were 4.78 cm and 3.11 cm, respectively. The length and the diameter of front teats were significantly longer and wider than those of rear teats (5.19 and 3.17 cm, 4.38 vs. 3.05 cm). However, the distance of the tip of teats to the ground was similar between front teats (50.5 cm) and rear teats (50.7 cm). The average daily milk yield was 26.4 kg/day, and the highest milk yield was observed from cows with large udder shape and above 4th lactation.

Studies on the correlation between udder characteristics and somatic cell counts (SCC)

A total of 749 (73.1%) milk samples from 1,024 quarters of 257 cows contained less than 200,000 somatic cells/ml, while 132 (12.9%) quarters contained more than 500,000 somatic cells/ml (mean: 384,000 cells/ml). The mean somatic cell count of milk samples from the front quarters (292,000 cells/ml) was significantly lower than milk samples from the rear quarters (475,000 cells/ml). The highest somatic cell score {SCS, $\log(\text{SCC}/10^3)$ } was observed from cows with the step-shaped udder, the pear-shaped teats, and the

pocket-shaped teat tips, respectively. Increased SCS was observed from cows with large teat diameter, short teat length, short distance between the teat tip to floor ($p < 0.05$) and with increase in lactation numbers, respectively.

Identification and antimicrobial susceptibility of microorganisms isolated from quarter milk of Holstein cows

A total of 418 quarters of 214 Holstein cows were examined. Milk samples with the California Mastitis Test (CMT) positive and the somatic cell counts above 200,000 cells/ml were subjected to bacteriological examination and antimicrobial susceptibility test. Major pathogens responsible for mastitis included coagulase-negative staphylococci (34.3%) *Staphylococcus aureus* (12.2%), gram-negative rod (coliforms and noncoliforms: 12.6%) and *Streptococcus* spp. (8.4%). These strains were tested with 13 antimicrobial agents by the Kirby and Bauer standardized disc diffusion method. The isolated pathogens were mostly susceptible to amoxicillin and cephalothin, but were resistant to erythromycin.

Physical and chemical properties of teat cup liners

The hardness and fatigue to failure of the liners were found to be 50~67 values and 38~1,185 cycles, respectively. The elongation and tensile strength of these liners were about 140 kgf/cm² and 500%, respectively. The infrared spectrum and the gas chromatogram revealed that the liner A was consisted of NR, SBR, and BR, with a composition ratio of 3:1:1(w/w). The raw rubber materials of liners B to G, on the other hand, were made of NBR only. However, the liner H was made of silicon rubber. The thermogravimetric analysis showed that the liners tested in this study contained raw rubber material, carbon black, organic compounds, and metallic compounds.

Development of liner compounds with improved physical property

The liner compounds with improved physical property were developed using tri-polymer blend, and changes in the physical properties of the compounds were measured under standard (initial) aging, thermal aging, and acidic and basic antiseptic solution aging conditions. The new liner compounds exhibited higher initial and aged physical properties including tensile strength and elongation than the imported liner compounds. In contrast, it was also found that the hardness and modulus of new liner compounds were more stable than those of imported liner compounds under various aged conditions. Consequently, the new liner compounds would give prolonged life cycle as a liner product.

Chemical effect of an aqueous antiseptic solution on the liner materials

To investigate the effect of an aqueous antiseptic solution on the commercially available liner materials, an aliquot of liner was kept in the various concentration of aqueous antiseptic solutions at 37°C for 1 hour, 4 hours and 10 hours, respectively. We selected two groups of antiseptic solution, chlorine dioxide antiseptic solution such as Micozone (Uni Chem Co.) and Tirax (Green Chem Co.) and surfactant antiseptic solution (acidic and alkalic alphaclean top, SeoulNaknongsa Co.). The samples prepared were then analyzed by ultra-violet (UV) spectrophotometer, ion chromatography and liquid chromatography, respectively. Each sample treated by Micozon and Tirox revealed very similar peak shape of UV spectra regardless its reaction time except for liner G, although their absorbances were changed depending on the reaction time. However, the peak shape of liner G was changed when the liner material when reacted for 10 hours. No products were detected by ion chromatography in all of the liner materials. By liquid chromatography, some small peaks were observed, particularly in the reaction of liner material G with the chlorine dioxide antiseptic solution. Beside, these peaks disappeared by

cleaning the liner material again with an acidic aqueous antiseptic solution after treatment with aqueous chlorine dioxide.

In the case of the surfactant antiseptic solution such as acidic and alkalic alphaclean top, we carried out mainly two experimental procedures; one was the investigations of the acidic and basic alphaclean top themselves at 37°C and the other was the investigation using the single phase clean in place (CIP) process. In this process, we prepared three kinds of sample solutions as a function of reaction time as well as a function of the concentration of antiseptic solution. The treatment of acidic and alkalic alphaclean top influenced very similar peak shape to each sample. However, their UV peak shapes were changed when the liner materials were reacted with the surfactant antiseptic solution such as acidic and basic alphaclean top for about 4 hours. No products were detected by ion chromatography in any of the liner materials by this treatment. When the liner materials were treated only with alkalic alphaclean top, some peaks were observed by liquid chromatography indicating the deposition of the material on the liner. However, these peaks disappeared by cleaning the liner material again with the acidic alphaclean top solution after the treatment with the alkalic alphaclean top. The cleaning effect was more efficient, if the cleaning with acidic alphaclean top was repeated.

Chemical effect of an aqueous antiseptic solution on the new liner compounds

The purpose of this study was investigated the effect of the liner materials developed newly on some aqueous antiseptic solutions. An aliquot of the each new liner material was kept in the aqueous antiseptic solution for the various reaction time 1 hours, 4 hours and 10 hours, respectively. We selected two groups of antiseptic solution, chlorine dioxide antiseptic solution (Micozone and Tirax) and surfactant antiseptic solution (acidic and alkalic alphaclean top). The samples prepared were then analyzed by ultra-violet spectrophotometer, ion

chromatography and liquid chromatography. Each sample treated by Micozone and Tirax revealed very similar peak shape of UV spectra regardless its reaction time, although their absorbances changed depending on the reaction time. No products were detected by ion chromatography as well by liquid chromatography in any of the liner materials tested. In the case of the surfactant antiseptic solution such as acidic and alkalic alphaclean top, we carried out mainly two experimental procedures; first experiment was to analyze the acidic and basic alphaclean top themselves at 37°C and the second experiment was the analysis using the single phase CIP process. In this process, we prepared three kinds of sample solutions as a function of reaction time as well as a function of the concentration of antiseptic solution. In the case of the as acidic alphaclean top as a surfactant antiseptic solution, UV spectra of the each sample were shown very similar peak shape regardless its reaction time, even so their UV absorbance were changed depending on the reaction time. However, in the case of the alkalic alphaclean top as a surfactant antiseptic solution, their peak shapes were changed. Same results were obtained in the analysis of the samples using ion chromatography as well as liquid chromatography. In the single phase CIP process, the UV spectra of the sample 1 and 2 were shown very similar experimental results as compared with the use of the acidic alphaclean top. However, in the case of the alkalic alphaclean top, the UV spectra shape of the sample 3 was changed. No products were detected by ion chromatography in all of the liner materials developed newly. In the analysis using liquid chromatography, no products was formed in the liner 1 and 2. But, a small amount of some of the products was detected only in the liquid chromatographic analysis of the liner 3, when it was cleaned again by acidic alphaclean top after treatment with the alkalic alphaclean top. We found that the newly developed liner 1 and 2 were as stable as the liner materials that is commercially available for the antiseptic solution such as chlorine dioxide antiseptic solution and surfactant antiseptic solution.

CONTENTS

Chapter 1. Outlines of research	21
1. Objectives of research	21
2. Necessities of research	22
3. Scopes of research	24
Chapter 2. Status of the current research development in domestic and overseas	25
Chapter 3. Contents and result of research	29
Section 1. Studies on the udder characteristics of Korean Holstein cows	29
1. Introduction	29
2. Materials and methods	30
3. Results	34
4. Discussions	38
5. Conclusions	42
Section 2. Studies on the correlation between udder characteristics and somatic cell counts	44
1. Introduction	44
2. Materials and methods	45
3. Results	46
4. Discussions	54
5. Conclusions	57
Section 3. Identification and antimicrobial susceptibility of microorganisms isolated from quarter milk of Holstein cows	59
1. Introduction	59
2. Materials and methods	60
3. Results	61
4. Discussions	68
5. Conclusions	71
Section 4. Physical and chemical properties of teat cup liners	72
1. Introduction	72
2. Materials and methods	73

3. Results	76
4. Discussions	93
5. Conclusions	97
Section 5. Development of liner compounds with improved physical property ...	98
1. Introduction	98
2. Materials and methods	99
3. Results	104
4. Discussions	123
5. Conclusions	126
Section 6. Chemical effect of an aqueous antiseptic solution on the liner materials	127
1. Introduction	127
Section 6-1 Chemical effect of a chlorine dioxide antiseptic solution on the liner materials	128
1. Introduction	128
2. Materials and methods	130
3. Results and discussions	131
4. Conclusions	152
Section 6-2 Chemical effect of a surfactant antiseptic solution on the liner materials	153
1. Introduction	153
2. Materials and methods	153
3. Results and discussions	155
4. Conclusions	187
Section 7. Chemical effect of an aqueous antiseptic solution on the new liner compounds	188
1. Introduction	188
2. Materials and methods	188
3. Results and discussions	189
4. Conclusions	216
Chapter 4. achievement of objectives and contributions	217
Chapter 5. Application plan of research	219
Chapter 6. References	220

목 차

제출문	1
요약문	2
SUMMARY	11
제 1 장 연구개발과제의 개요	21
제 1 절 연구개발의 목적	21
제 2 절 연구개발의 필요성	22
제 3 절 연구개발의 범위	24
제 2 장 국내외 기술개발 현황	25
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	29
제 1 절 국내 유우의 유방 특성에 관한 연구	29
1 서론	29
2 재료 및 방법	30
3 결과	34
4 고찰	38
5 결론	42
제 2 절 유방의 형태와 체세포수의 상관성에 관한 연구	44
1 서론	44
2 재료 및 방법	45
3 결과	46
4 고찰	54
5 결론	57

제 3 절 Holstein 유우의 유즙에서 분리한 유방염 원인균과 항균제감수성	59
1 서론	59
2 재료 및 방법	60
3 결과	61
4 고찰	68
5 결론	71
제 4 절 기존 유두컵 라이너의 물리화학적 특성 조사	72
1 서론	72
2 재료 및 방법	73
3 결과	76
4 고찰	93
5 결론	97
제 5 절 물성이 향상된 새로운 라이너용 고무조성물 개발	98
1 서론	98
2 재료 및 방법	99
3 결과	104
4 고찰	123
5 결론	126
제 6 절 소독제가 기존 라이너 재질에 미치는 화학적 영향 조사	127
1 서론	127
제 6-1 절 염소계 소독제가 라이너 재질에 미치는 화학적 영향	128
1 서론	128
2 재료 및 방법	130
3 결과 및 고찰	131
5 결론	152

제 6-2 절	계면활성계 소독제가 라이너 재질에 미치는 화학적 영향	153
1 서론		153
2 재료 및 방법		153
3 결과 및 고찰		155
5 결론		187
제 7 절	소독제가 개량된 라이너 재질에 미치는 화학적 영향	188
1 서론		188
2 재료 및 방법		188
3 결과 및 고찰		189
5 결론		216
제 4 장	목표달성도 및 관련분야에의 기여도	217
제 5 장	연구개발결과의 활용계획	219
제 6 장	참고문헌	220

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

유방염은 젖소의 질병중 발생빈도가 가장 높고 경제적 손실 또한 막대하다. 그리고 발생 원인이 매우 다양하기 때문에 이 질병의 진단에는 많은 기술적 지원이 필요하다. 그 이유는 유방염 발생의 25%가 착유기와 관련이 있으며, 나머지 75%가 유방의 감염성 질병인데다 대부분의 발생양상이 잠재성으로 진행되어 임상정보보다 15~40배 가량 발생빈도가 높은 데 있다. 특히 착유기에 기인된 유방염의 발생은 착유압이나 맥동기 그리고 유두캡 라이너 등 착유기 자체의 문제 뿐만아니라 착유기와 유방 혹은 유두의 형태학적 부적합성에 의해 일어나기도 한다. 또한 착유기의 구성 요소중 유두캡 라이너는 사용기간, 재질 그리고 열탕이나 소독제 등이 유절저하의 원인이 될 수 있기 때문에 우수한 물리화학적 특성을 갖는 라이너의 개발이 요구된다. 이 연구에서는 유방의 해부학적 특성과 유방염과의 상관성을 알아보기 위하여 첫째, 국내 유우의 유방, 유두 및 유두 끝 형태, 유두 크기와 지면에서 유두 끝까지 높이와 같은 유방 및 유두의 특성을 형태학적으로 분류하였고 체장 및 유방부착길이와 산차 및 산유량과의 상관성을 조사하였다. 둘째, 조사된 유방 및 유두의 해부학적 특성과 체세포수와 상관성 그리고 분방유즙으로부터 유방염 원인균의 분포 양상 및 항균제 감수성 검사를 실시하였다. 셋째, 라이너의 물리화학적 성질을 향상시키기 위하여 기존 라이너 재질의 경도, 피로도, 인장강도 및 신장률과 같은 물리적 특성과 적외선분광광도계, 기체크로마토그래피 그리고 열중량분석기를 이용하여 화학적 특성을 조사하여 그 결과를 바탕으로 질적으로 향상된 라이너용 고무조성물을 개발하였다. 넷째, 착유기의 세척에 사용되는 염소계 및 계면활성제 소독제가 기존 유두캡 라이너 재질 및 개량된 유두캡 라이너용 고무조성물에 미치는 화학적 영향을 조사하기 위하여 소독제의 농도조건을 변화시킨 다음, 라이너와의 용출시험을 통해 준비한 용액들을 자외선분광광도계, 이온크로마토그래피 그리고 액체크로마토그래피를 이용하여 생성물의 존재 여부를 확인하였다.

제 2 절 연구 개발의 필요성

고도의 산업사회화와 더불어 빠른 경제성장은 우리의 식생활 양식에도 많은 변화를 주었다. 두드러진 변화는 축산식품의 소비급증인데, 그 중 우유는 생활필수품이 되었다. WTO 체제 출범에 따른 무역 개방과 IMF 당시 국내 축산업계는 환율 상승으로 인한 사료용 곡물 도입 및 배합사료 가격의 급등, 동물 의약품, 축산 기자재 등의 가격 인상에 따른 어려움을 겪고 있다. 또한 국내 낙농산업의 실태는 사육농가 수는 줄면서 호당 사육두수는 증가되는 전업 형태로 변하고 있으며, 우유의 소비둔화와 생산과잉으로 인한 원유의 수급불균형은 낙농산업을 더욱 어렵게 만들어 국제 경쟁력 제고를 위한 낙농가의 노력이 한층 더 요구되고 있는 시점에서 고품질의 우유를 생산하기 위한 다각적인 노력이 이루어지고 있다. 우유의 품질과 산유량에 가장 큰 영향을 미치는 유방염은 생산성 저하를 일으켜 축산농가에 막대한 경제적 손실을 일으킨다. 실제 유방염과 관련된 손실액은 비유기의 소 한 마리당 161~344 달러에 달하며, 그중 우유 생산량의 감소는 34~55%이다. 이처럼 유방염은 낙농산업에서 중요한 부분을 차지하고 있어 이 질병에 대한 광범위한 연구가 수행되고 있다.

유방염의 발생은 원인 균종, 착유기, 착유절차, 유우의 면역상태 및 사양관리 등과 같은 다양한 요인과 관련되며, 이중 착유기에 기인된 유방염의 원인을 살펴보면 착유기 자체의 문제인 진공압이나 맥동의 잘못, 유두캡의 무게, 유두캡 라이너의 문제 또는 착유기의 잘못된 사용인 착유기 사용 수칙을 지키지 않은 경우와 착유기 위생관리 불량 등이 있다.

200여년 전에 손착유 방법을 대체하기 위한 첫 번째 노력이 시작된 이후 진공을 이용한 착유기의 등장은 약 100여년 전이며, 현재의 착유기 개량은 기술적인 측면 뿐만 아니라 유방의 건강과 좋은 유질을 유지시키기 위한 방향으로 나아가고 있다. 착유기는 일반적으로 유방의 건강 상태에 영향을 미치는데, 그 기전은 유두 피부의 오염, 유두 상태의 변화, 유두관을 통한 세균의 침입 그리고 분방내 세균의 증식 등이다. 그중 유두의 오염과 상태의 변화는 진공압이 중요한 역할을 한다. 이와 같이 착유기에 의한 유방염의 감염은 덴마크에서는 6.6%로 알려져 있으며, 국내에서는 20~30%로 추정되고 있다. 높은 진공압은 유두 끝 모양의 변화를 일으키며, 유두 크기의 변화를 가져오고 전신 및 국소 방어체계의 손상을 일으킴으로써 유방내

미생물의 증식이 증가하게 된다. 착유압은 착유중에 라이너가 유두에 장착될 수 있게 유지하는 힘이다. 그러나 착유압이 낮을 때 또는 라이너와 유두의 직경이 맞지 않을 때 라이너의 미끄러짐 현상 (liner slip)이 일어나는데, 이때 세균을 포함한 우유입자가 유두관을 통해 유방내로 침입하게 되어 새로운 감염이 일어나며, 이로 인해 체세포수가 증가하게 된다. 체세포수는 연령, 스트레스, 온도와 습도, 착유위생 및 유전요소 등에 의해 영향을 받는다. 특히 유방 및 유두의 형태학적 특징이 착유기와 맞지 않을 때 체세포수가 증가하게 된다. 이와같이 현재 착유기와 관련된 유방염의 중요성이 증가하고 있고 특히 당대의 유전형질이 다음 대에 나타나는 유방과 유두의 형태 등은 유방염 발생과 관련성이 많고 착유기와 맞지 않는 형태들이 많을 때 유방염에 대한 감수성은 증가하게 된다. 그래서 먼저 국내 유우들의 유방 및 유두의 형태학적 특성과 유방염과의 상관성에 대한 연구가 수행되어야 한다.

착유기의 구성 요소중 유두캡 라이너는 유두에 직접 접촉하고 있으면서 원료 고무 재질이나 착유 전후 세척과정 중에서 생기는 열과 화학적 소독제로 인해 사용기간에 따른 권장 수명보다 더 짧아지게 되고 신축성과 균열과 같은 물리적 손상이 일어난 유두캡 라이너의 사용은 올바른 착유과정이 수행되지 못하여 유방염의 발생을 증가시켜 유질 저하의 원인이 된다. 실제 낙농현장에서 유두캡 라이너는 소모성 제품으로 정기적인 교체를 통해 착유 효율을 높이고 있으며, 유두캡 라이너에 균열이 있거나 유석과 같은 불순물로 표면이 매끄럽지 못할 때 유방염 발생 원인이 된다. 이처럼 유방염과 관련성 있는 유두캡 라이너의 재질을 향상시키기 위해서는 다양한 물리화학적 성질을 갖고 있는 기존 유두캡 라이너 재질에 대한 연구와 유두캡 라이너의 재질에 미치는 소독제의 화학적 영향에 대한 연구가 필요하며, 이는 화학적으로 안정되고 물리적으로 향상된 재질을 개발하기 위한 기초 자료가 될 것이다.

결론적으로 유방염의 발생을 줄이기 위해서 위생적인 착유환경 및 사양관리도 중요하지만 보다 근본적으로 유우가 갖는 유방 및 유두의 형태와 같은 유전적 요인과 유방염과의 관련성에 대한 연구가 필요하며, 착유기의 구성 요소중 유두캡 라이너의 재질을 향상시켜 착유기와 관련된 유방염의 발생을 줄여야 한다.

제 3 절 연구 개발의 범위

국내 유우의 유방 특성을 조사하고자 유방과 유두의 형태 및 유두 끝 모양을 분류 기준에 따라 조사하였으며, 유두의 크기, 지면에서 유두 끝까지의 높이, 유우의 체장과 유방의 부착길이를 각각 측정하였다. 이러한 유방 및 유두의 형태학적 특성을 유방염의 발생 및 산유량과 연관지어 그 관련성을 조사하였다. 또한 유질에 대한 연구는 먼저 California mastitis test (CMT)와 체세포 수를 측정하여 유방염 감염 여부를 판정하였고, CMT 양성 유즙과 체세포 수 20만 이상은 모두 미생물학적 검사를 통해 원인균의 분리동정과 원인균에 대한 항균제 감수성 시험을 실시하였다.

기존 라이너 재질의 물리화학적 특성을 분석하기 위하여 경도, 피로도, 인장강도 및 신장률을 측정하였고 적외선분광광도계, 기체크로마토그래피 및 열중량분석기를 이용하여 조사하였다. 이를 토대로 물성이 향상된 새로운 라이너용 고무조성물을 개발하였고 이 재질의 물리적 성질을 평가하였다. 또한 소독제가 기존 유두캡 라이너 재질과 개량된 유두캡 라이너용 고무조성물에 어떠한 화학적 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 자외선분광광도계, 이온크로마토그래피 그리고 액체크로마토그래피를 이용하여 조사하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

선진 낙농국가에서는 유방염의 발생을 줄이기 위한 노력으로 유방염에 저항성을 갖는 개체를 유전학적으로 선발하는 번식프로그램을 통해 유방의 건강 상태를 향상시키고 있다. 유전성을 갖는 유방 및 유두의 특성에는 유방과 유두의 형태, 유두의 길이 및 직경, 그리고 유두 끝 모양 등이 있다.

이상적인 유방의 형태는 각각의 유두와 유방의 크기가 비슷하고 착유기에 적합한 것이어야 하지만 염소 유방처럼 생긴 것이나, 뒤쪽분방이 앞쪽분방보다 높이가 낮은 계단형 유방 모양은 바람직하지 못하다. 또한 유방의 높이는 높고, 강하게 부착되어있는 유방 형태를 갖는 유우에서 체세포수가 낮고 반대로 유방의 높이가 낮은 형태를 갖는 유우에서 유방염의 발생이 높다.

유두의 직경과 길이는 유방염과 관련되는데, 유두가 지나치게 길면 유두가 밟힐 수 있는 외상 위험성이 증가되고 직경이 큰 유두는 상대적으로 큰 유두공을 갖기 때문에 유방염에 대한 감수성이 증가한다. 그리고 유두의 모양은 깔때기 모양, 원통 모양 그리고 병모양과 같이 3가지로 분류되며 대부분의 유우는 원통모양을 갖는다.

유두 끝 모양은 pointed, round, flat, disk 또는 plate 그리고 inverted 모양으로 분류되는데, 원반형 형태의 유두는 착유기에 의해 생기며, inverted 모양은 유방염에 이환되기 쉬운 소인을 갖는다. 이와 같은 유방의 특성은 강한 유전력을 갖고 있기 때문에 당대의 형질은 다음 세대에서 재현될 수 있다. 현재 낙농산업은 육우의 경우와는 달리 우유생산 등을 위하여 자가에서 송아지를 생산한다. 만약 유방염에 감수성이 높은 유전형질을 가지고 있는 유우들이 계속해서 송아지를 생산한다면 자연적으로 농가의 유방염 감염률은 증가할 수 있고 이러한 감염률의 증가 원인은 유두컵 라이너와 유방 및 유두의 형태학적 부적합성에서 기인한다. 그래서 외국의 경우는 이러한 부적합성에 대한 연구가 수행되고 있다.

유질은 세균수, 체세포수 및 유지율 등으로 표현된다. 이중 세균은 다시 병원성과 비병원성으로 구분할 수 있는데, 병원성 미생물이 유선조직에 침입하여 염증이 일어난 상태를 유방염이라 하며, 유방염 원인균들에 의해 유선의 염증이 생기면 유량은 감소되고 유질은 저하되는데, 유지방 등과 같은 원유 성분이 변화되고 체세포수가 증가하게 된다. 이와 같이 유방내 감염은 우군이나 집합유에서 체세포수를 증가시키기 때문에 정기적인 체세포수의 측정은 신속하게 유질을 평가할 수 있는 방법이며, 특히 준임상형 유방염을 확인할 수 있어 선진 낙농 국가에서 유방염의 진단법으로 널리 응용되고 있다. 또한 체세포수의 측정은 유방염 진단뿐만 아니라 원유위생 등급 및 유대 지불의 기준이 되고 있다. 그래서 격려금 및 벌과금 제도는 결국 체세포수의 감소를 가져와 유질을 향상시킬 수 있었다. 실제 1993년 6월 원유 위생등급제가 실시된 이후 점점 유질이 많이 향상되고 있으나 세계 다른 나라의 연간 평균 체세포수와 비교해 볼 때, 국내 원유의 성적은 아직 유질 개선을 위한 노력이 더 필요하고 체세포수를 감소시키기 위한 종합적이고 체계적인 대책이 필요하다.

국내에 홀스타인 유우가 본격적으로 도입된 지 약 30년이 지난 지금, 국내 유방염에 대한 연구의 대부분은 유방염의 원인균 및 항균제 감수성 검사를 실시한 결과를 비롯하여 착유기의 운용 및 착유 위생관리에 관한 연구가 대부분을 차지하고 있다. 그리고 최근 유방염에 대한 감수성 우군과 저항성 우군에서 유전면역학적 방법을 이용한 연구 결과가 보고되었지만 선진 낙농국가에서처럼 자국에서 사육되는 유우의 유방 및 유두의 형태학적 분류나 유방의 형태와 유방염과의 상관성을 파악하려는 연구는 아직까지 보고되지 않았다.

착유기는 송아지가 어미젖을 빠는 것과 같은 동작을 기계로 하여금 대행하도록 고안된 것으로 국내에 수입 착유기가 보급된 시기는 유우의 수입이 본격화된 1970년대 초반이다. 약 30년의 긴 세월이 흐르는 동안 도입 1세대 유우는 사라지고 다음 세대의 유우가 국내의 환경 및 여건에 적응하다 보니 도입 당시 유우의 체형보다 작아져 한국형 유우로 변모하였다. 그러나 착유기는 큰 변화없이 지금까지 사용되고 있는 실정이다. 그 결과 유두컵 자체의 무게나 유두의 크기에 맞지 않는 유두컵 라이너 등은 유질 저하 및 유방염 발생의 원인이 되고 있다. 또

한 유방염의 다양한 원인 중 착유기에 기인한 유방염이 약 25% 정도 차지하고 있어 착유기와 관련된 종합적인 연구가 필요한 실정이다.

착유기의 기능중 유방염과 관계가 있는 것은 부적절한 진공압, 맥동기의 불량, 유두캡 라이너의 탄력성 상실 및 균열 등이다. 이중 유두캡 라이너는 착유기의 중요한 구성요소로서 유두에 직접 접촉하고 있고 진공압과 대기압에 의해 개방과 폐쇄가 반복되는데, 이를 통해 우유가 배출된다. 그래서 라이너는 두께, 고무재질의 경도, 크기와 같은 물리적 성질과 열탕과 소독수와의 반응에서 생기는 화학적 생성 물질과 같은 물리화학적 특성이 유방의 건강 상태와 유질에 영향을 미칠 수 있다.

라이너의 제조에 이용된 고무원료는 라이너의 수명을 결정한다. 그리고 라이너는 빛, 오존, 유지방 및 염소계 소독제에 의해 손상을 받게 된다. 결국 고무의 시효현상 (aging)에 의해 라이너의 사용 횟수가 증가함에 따라 신축성과 반응력이 감소하게 되고 라이너 재질의 균열이 생기기 때문에 노후된 라이너의 정기적인 교체는 효율적인 착유를 통해 우유의 생산성을 증가시키고 유질을 향상시킬 수 있다. 그런데 농가에서는 노후된 유두캡 라이너의 사용으로 유방염 발생의 원인이 되고 있으며, 유두캡 라이너의 대부분을 선진 낙농국가로부터 수입하고 있고 국내 제품에 대한 신뢰도는 매우 낮은 실정이다. 그래서 수입제품에 비해 재질면에서 우수하고 가격면에서는 저렴한 유두캡 라이너의 개발이 필요하다. 새로운 유두캡 라이너의 재질을 개발하기 위해서는 먼저 기존 제품에 대한 물리화학적 성질을 조사해야 하고 이 결과를 토대로 보다 나은 물리적 성질을 갖는 원료 고무를 개발해야 한다.

양질의 원유를 생산하기 위해서는 착유 전·후에 착유기 소독을 실시함으로써 착유중 라이너를 통한 유방염 원인균의 전파를 예방할 수 있다. 라이너를 소독하는 방법 중에는 착유후 높은 온도의 물과 화학소독제를 이용하여 세척해줌으로써 착유기를 통한 미생물의 전파를 최소화시킬 수 있다. 그러나 이러한 소독제들은 라이너를 손상시키고 이로 인해 라이너의 수명이 단축된다. 그래서 화학적 소독

제로부터 영향을 최소로 받는 재질을 개발하기 위해 기존 제품에 대한 소독제의 화학적 영향 평가를 먼저 조사하고 역시 그 결과를 토대로 새로운 유두컵 라이너용 고무조성물의 개발을 위한 종합적인 연구가 요구된다. 그러나 국내에서는 이러한 연구가 미비한 실정이다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 국내 유우의 유방 특성에 관한 연구

1. 서 론

유방의 형태와 특성은 유방염의 발생과 밀접하게 관련된다. 그리고 유방염의 발생 인자 중에 중요한 것은 병원성 원인균의 유방 내 침투 정도이다. 유방염의 원인균들이 유선조직에 감염을 일으키는 주요한 경로는 유두관인데, 유두관은 세균의 침입과 유선 내 감염에 대한 1차적인 방어작용을 한다 (Grindal and Hillerton 1991; Capuco *et al.* 1994). 그러나 유두관의 확장과 같은 해부학적 변화가 일어나면 세균의 침투가 보다 쉬워져서 (Oliver and Sordillo 1988) 유방염의 발생이 증가하게 된다.

유방염의 발생률은 목장의 위생상태 및 착유 방법의 개선 등을 통하여 줄일 수는 있지만 근절시키기는 매우 어렵다 (Natzke 1981). 그래서 유방염의 발생을 줄이기 위한 시도 중의 하나는 유방염에 저항성을 갖는 개체를 유전학적으로 선발하는 번식프로그램을 활용하여 유방의 건강상태를 향상시키는 방법이다. 그러한 저항성을 가진 유우의 선발에 중요한 유전인자는 유방과 유두의 형태이며, 이러한 특성들은 매우 강한 유전력을 가지고 있다 (Seykora and McDainel 1986; Rogers and Spencer 1991).

유방 및 유두의 형태뿐만 아니라, 유두의 길이와 직경 그리고 유두 끝 모양 등은 유방염 발생과 관련된 유전인자들이다 (Rathore 1976; 1977a, b; Seykora and McDaniel 1985a, b; Monardes *et al.* 1990; Rogers and Hargrove 1993; Chrystal *et al.* 1999; Hodgson and Murdock 1980). 따라서 유방 및 유두의 형태학적 특징과 유방염 발생과의 상관성을 파악하기 위해서는 먼저 유방 및 유두의 형태학적 분류가 선행되어야 한다.

우리 나라에 홀스타인 유우가 본격적으로 도입된 지는 약 30년이 지났다. 그동안 국내에서 수행된 유방염에 관한 연구를 보면 유방염이 발생한 분방에서 원인균

을 분리한 다음 그 병원균들에 대한 항균제 감수성 시험을 실시한 연구를 비롯하여 착유기의 운용 및 착유 위생관리에 관한 연구들이 대부분을 차지하고 있다 (김 1988; 김 1989; 고와 김 1991; 김 등 1992; 구 등 1997; 문 등 1997; 이 등 1997). 최근에 주 (2000)는 유전면역학적 방법을 이용하여 유방염 감수성 우군과 저항성 우군에서 면역세포들에 대한 연구를 수행하여 보고하였다. 그러나 유방의 형태학적 분류나 유방의 형태와 유방염과의 상관성을 파악하려는 연구는 아직까지 보고되지 않았다.

이러한 실정을 고려하여 이 연구에서는 우리나라에서 사육되는 유우의 유방 및 유두를 형태학적으로 분류하고자 실시하였다.

2. 재료 및 방법

가. 실험목장 및 실험동물

전라남도의 나주, 영암 및 영광, 그리고 충청남도의 성환에 있는 6개 목장에서 착유 중인 홀스타인 유우 259두를 선정하였고 소의 연령은 2~12세이었다.

나. 유방, 유두 및 유두 끝의 형태

유방, 유두 및 유두 끝의 형태는 Rosenberger (1979)의 분류기준을 따랐으나 조사결과 단 하나도 나타나지 않은 형태는 분류에서 제외하였다. 유방의 형태는 착유에 적합한 착유기형 (일명 열쇠형), 복부밀착 발육부전형, 정상보다 큰 대형, 유방의 중심이 후지 사이에 위치한 후방돌출형, 구형, 앞쪽유방이 뒤쪽유방보다 높은 계단형 등 6가지로 분류하였고 (Fig 1-1), 유두의 형태는 U자형, 병모양, 서양배모양, 원뿔형 등 4가지로 분류하였으며 (Fig 1-2), 유두 끝의 형태는 둥근형, 원반형, 분화구형, 포켓형 등 4가지로 분류하였다 (Fig 1-3).

다. 유두의 길이 및 직경과 지면에서 유두 끝까지의 높이

유두의 길이와 직경은 착유 전에 각각의 유두에 indicator를 부착하여 촬영한 뒤 이미지분석기 (analySIS 3.0, Soft Imaging System GmbH, Germany)를 이용하여 측정하였다. 먼저 유두의 길이는 근위단에서 원위단까지를, 직경은 근위단에서 각각 측정하였다. 그리고 지면에서 유두 끝까지의 높이는 줄자로 측정하였다.

라. 체장과 유방부착길이

유우의 체장은 견갑결절 전단으로부터 좌골단 후단까지의 직선 길이를 측정하였으며, 유방부착길이는 앞쪽유방이 시작되는 데서부터 뒤쪽유방이 끝나는 데까지의 직선 길이를 측정하였다. 체장 대 유방부착길이의 비는 유방부착길이를 체장으로 나누어 백분율로 환산하였다.

마. 통계처리

유방 형태 및 산차에 따른 유량, 체장, 유방의 부착길이에 대한 유의성 검정은 분산분석 (ANOVA)을 이용하였고, 유두의 직경, 길이 및 지면에서 유두 끝까지의 높이에 대한 유의성 검정은 *t*-test를 실시하였으며, 유두모양과 유두 끝 모양에 대한 유의성 검정은 Chi-square test를 이용하였으며, 모든 실험결과는 Mean±SD로 표시하였다.

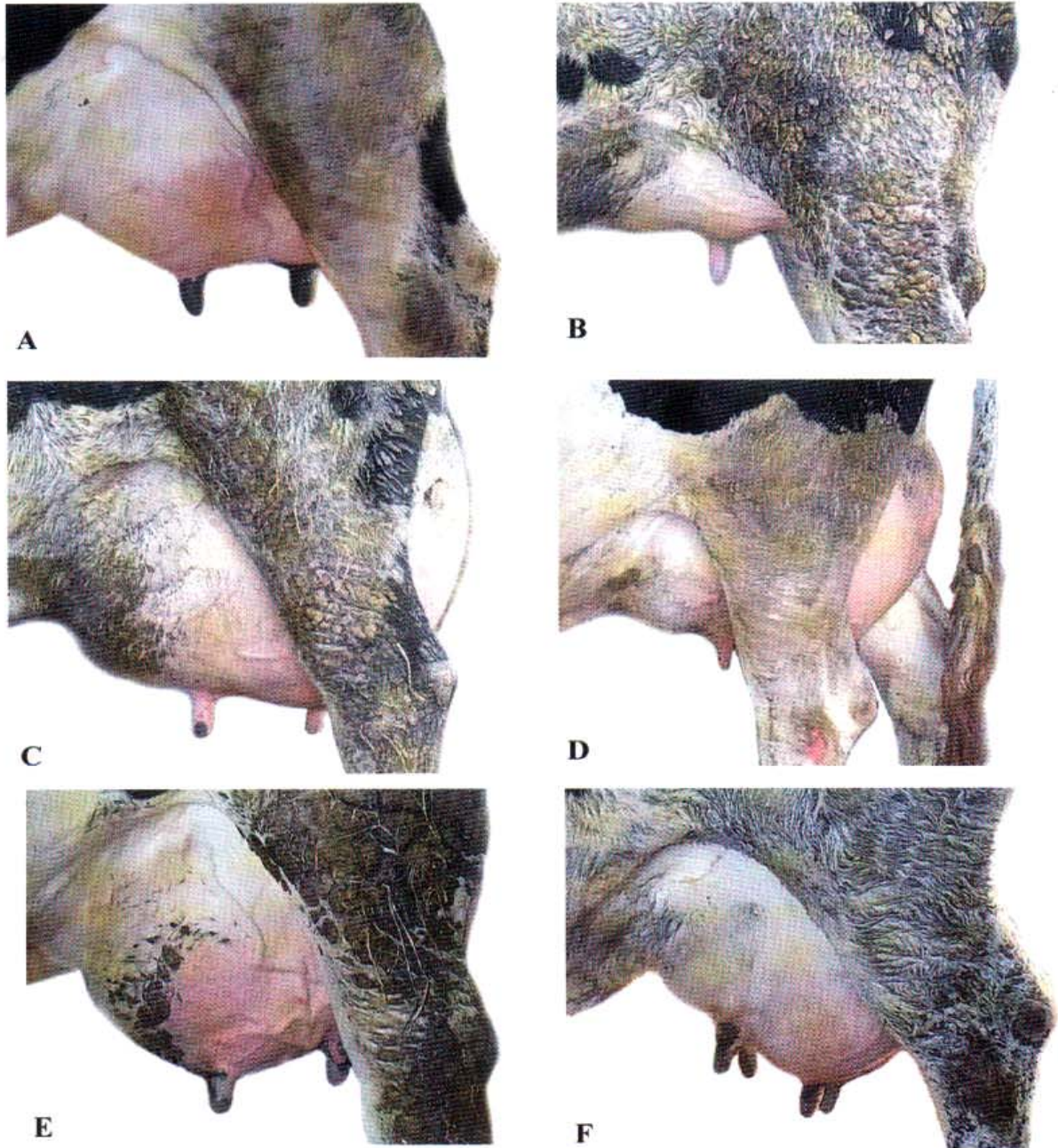


Fig 1-1. Udder shapes of Holstein cows. A, milking machine udder; B, abdominal and primitive udder; C, large udder; D, udder in the thighs; E, round udder; F, stepped udder.

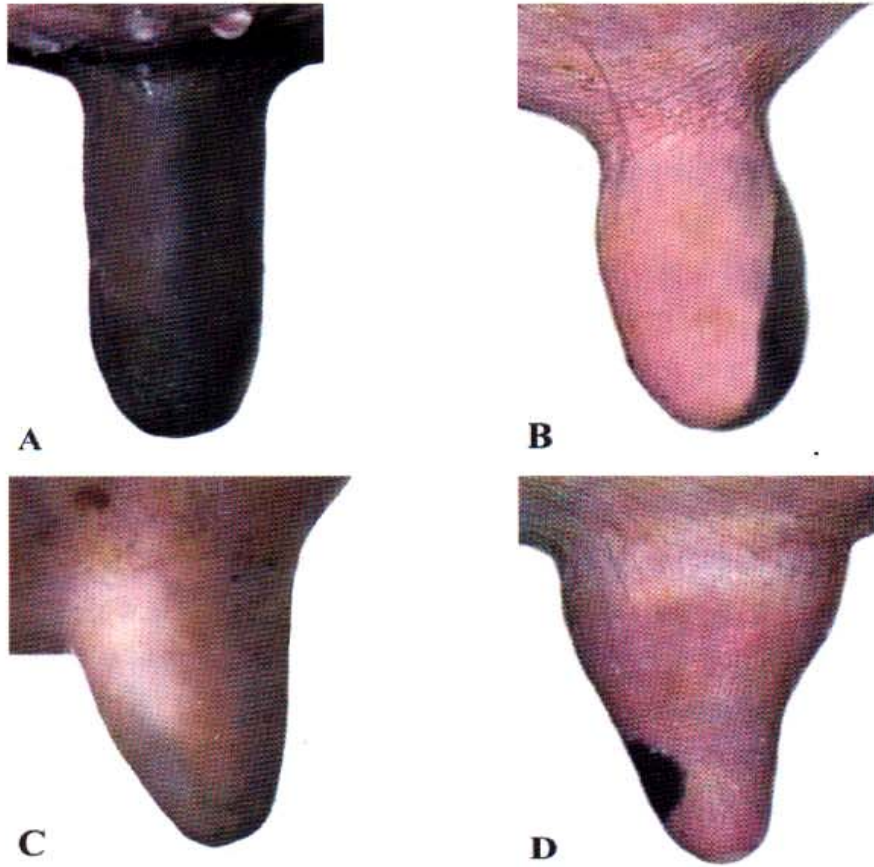


Fig 1-2. Teat shapes of Holstein cows. A, U-shaped; B, bottle-shaped; C, conical; D, pear-shaped.

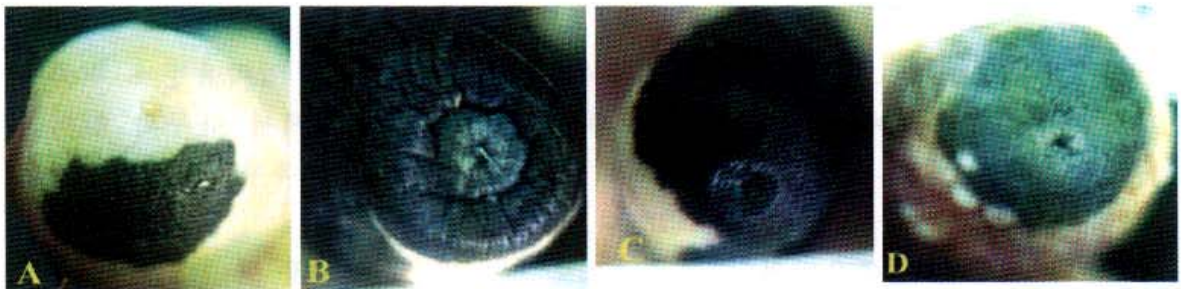


Fig 1-3. Teat-tip shapes of Holstein cows. A, round; B, disk; C, crater; D, pocket.

3. 결 과

착유우 259두를 대상으로 유방, 유두 및 유두 끝의 형태, 유두의 직경과 길이, 지면에서 유두 끝까지의 높이 그리고 체장과 유방의 부착길이를 각각 조사하였다.

산차, 산유량, 체장 및 유방의 부착길이를 유방의 형태와 연관시켰다 (Table 1-1). 우리나라에서 사육되고 있는 착유우가 가지고 있는 유방의 형태는 착유적합형이 가장 많았으며 (약 27%), 그 다음은 발육부전형 (24%)이었다. 여타의 대형, 후방돌출형, 둥근형 그리고 계단형 등의 유방을 가지고 있는 유우는 모두 10~15%이었다. 평균 산유량은 대형 유방을 가진 유우에서 가장 많았고 그 다음은 둥근형을 가진 유우였다. 대형 유방과 둥근형 유방을 가진 유우의 평균 산유량은 발육부전형 유방을 가진 유우보다 더 많았다 ($p<0.001$). 둥근형 유방을 가진 유우의 체장이 가장 길었고, 발육부전형 유방을 가진 유우의 체장이 가장 짧았다. 둥근형 유방을 가진 유우의 체장은 발육부전형 유방을 가진 유우의 체장보다 더 길었다 ($p<0.05$). 유방의 부착길이는 대형 유방에서 가장 길었고, 발육부전형 유방에서 가장 짧았다. 대형 유방의 부착길이는 착유적합형, 후방돌출형 및 발육부전형 유방의 부착길이보다 더 길었다 ($p<0.01$). 유방부착길이는 모든 유우에서 체장의 34~38%이었으며, 그중 대형 유방을 가진 유우는 발육부전형 유방을 가진 유우보다 더 높았다 ($p<0.01$).

유두의 형태를 앞쪽유방과 뒤쪽유방으로 나누어 표 1-2에 나타내었다. 총 1,024개의 유두 중에 U자형이 가장 많았고 ($p<0.01$), 그 다음으로 병형, 서양배모양 그리고 원뿔형의 순이었다. 서양배모양의 유두만 뒤쪽유방보다 앞쪽유방에서 더 많았다 ($p<0.05$).

유두의 길이와 직경 그리고 지면에서 유두 끝까지의 높이를 앞쪽유방과 뒤쪽유방으로 나누어 표 1-3에 나타내었다. 뒤쪽유두보다 앞쪽유두에서 유두의 길이는 더 길었으며 ($p<0.001$), 직경 또한 더 컸다 ($p<0.05$). 지면에서 유두 끝까지의 높이는 앞쪽유방과 뒤쪽유방에서 차이가 없었다.

유두 끝의 모양을 앞쪽유방과 뒤쪽유방으로 나누어 표 1-4에 나타내었다. 유두 끝 모양은 원반형이 가장 많았으며, 그 다음으로 둥근형, 분화구형 및 포켓형의 순이었다. 그러나 위치에 따른 유두 끝 모양의 차이는 없었다.

산유량, 체장 및 유방부착길이를 산차와 연관시켰다 (Table 1-5). 평균 산유량은 산차와 함께 증가하였다 ($p < 0.001$). 3산인 소의 체장이 가장 길었고 그 다음으로 4산 이상, 2산, 1산의 순이었다. 3산인 소의 체장은 2산 이하 소의 체장보다 월등하게 길었다 ($p < 0.001$). 또한 유방의 부착길이는 3산과 4산 이상 사이에는 큰 차이는 없었지만 3산에서 유방의 부착길이는 2산 이하에서보다 더 길었다 ($p < 0.001$). 체장에 대한 유방의 부착 비율은 산차와 함께 증가하는 경향을 보였다.

Table 1-1. Lactation number, milk yield, body length, and udder length in relation to the udder shapes in 259 Holstein cows

	Udder shapes						Average
	A	B	C	D	E	F	
No. of cows	71	64	27	39	29	29	
(%)	(27.4)	(24.7)	(10.4)	(15.1)	(11.2)	(11.2)	
Mean lactation no.	2.0	1.3	3.3	1.7	3.3	3.1	2.2
	± 1.2	± 0.6	± 1.5	± 1.1	± 1.5	± 1.4	± 1.4
Milk yield (kg/day)	25.4	23.5	30.7*	26.6	29.3*	28.4	26.4
	± 6.7	± 6.1	± 8.5	± 6.1	± 9.5	± 8.4	± 7.5
Body length (cm)	150.7	149.8	154.8	150.9	158.2**	156.7	152.5
	± 9.9	± 11.7	± 9.7	± 11.9	± 10.6	± 9.5	± 11.0
Udder length (cm)	53.4	50.8	58.8***	53.1	54.9	55.9	53.7
	± 5.7	± 4.7	± 5.9	± 5.8	± 5.6	± 5.7	± 5.9
Body: udder length ratio(%)	35.5	34.1	38.0	35.3	34.8	35.6	35.3
	± 4.0	± 3.9	± 3.8	± 3.8	± 4.1	± 3.7	± 4.0

A, milking machine udder; B, abdominal and primitive udder; C, large udder; D, udder in the thighs; E, round udder; F, stepped udder.

Body: udder length, body length/udder length $\times 100$

* There were significantly different from B udder type ($p < 0.001$).

** There were significantly different from B udder type ($p < 0.05$).

*** There were significantly different from A, B and D udder type ($p < 0.01$).

Table 1-2. Teat shapes in front and rear udders of 259 Holstein cows

Teat shapes	Front udders (%)	Rear udders (%)	Total (%)
<i>No. of teats</i>	<i>511</i>	<i>513</i>	<i>1024</i>
U-shaped*	261 (51.1)	291 (56.7)	552 (53.9)
Bottle-shaped	113 (22.1)	120 (23.4)	233 (22.8)
Pear-shaped	100 (19.5)	59 (11.5)	160 (15.5)
Conical	37 (7.2)	43 (8.4)	80 (7.8)

* There were significantly more U-shaped teats than the other type of teats ($p < 0.01$).

Table 1-3. Teat diameter, teat length and teat-tip-to-ground distance in 259 Holstein cows (mean \pm SD)

	Front udders	Rear udders	Average
<i>No. of teats</i>	<i>511</i>	<i>513</i>	
Teat diameter (cm)	3.17 \pm 0.90	3.05 \pm 0.67	3.11 \pm 0.79
Teat length (cm)	5.17 \pm 1.23	4.38 \pm 0.94	4.78 \pm 1.16
Teat-tip-to-ground distance (cm)	50.5 \pm 7.51	50.7 \pm 8.83	50.6 \pm 8.19

The differences in the teat diameter ($p < 0.05$) and teat length ($p < 0.001$) between the front and rear udders were significant.

Table 1-4. Teat-tip shape in front and rear udders of 259 Holstein cows

Teat-tip shape	Front udders (%)	Rear udders (%)	Total (%)
<i>No. of teats</i>	<i>511</i>	<i>513</i>	<i>1024</i>
Round	170 (33.3)	191 (37.2)	361 (35.2)
Disk	293 (57.3)	258 (50.3)	553 (53.8)
Crater	41 (8.0)	54 (10.5)	95 (9.3)
Pocket	7 (1.4)	10 (1.9)	17 (1.7)

Table 1-5. Milk yield, body length, udder length in relation to lactation number in 259 Holstein cows (mean \pm SD)

	Lactation number			
	1	2	3	≥ 4
<i>No. of cows</i>	<i>111</i>	<i>62</i>	<i>44</i>	<i>42</i>
Milk yield (kg/day)	24.2 \pm 5.3	25.0 \pm 7.2	28.7 \pm 8.2	32.1* \pm 9.1
Body length (cm)	147.8 \pm 10.3	153.4 \pm 9.7	158.9** \pm 8.9	156.9 \pm 11.7
Udder length (cm)	51.3 \pm 4.9	54.1 \pm 5.7	56.7** \pm 5.9	56.0 \pm 6.3
Body: udder length ratio(%)	34.9 \pm 3.8	35.4 \pm 4.0	35.7 \pm 3.9	35.8 \pm 4.5

Body: udder length, udder length/body length \times 100.

* There were significantly increased with increasing lactation numbers ($p < 0.001$).

** There were significantly different from under 2 year age groups ($p < 0.001$).

4. 고 찰

유방 및 유두의 형태와 관련된 유전형질들은 중간정도에서 높은 유전성을 가지면서 유방염의 발생과 관련성이 있다. 이처럼 유방염의 발생은 유방 및 유두의 형태학적 특징과 착유기가 적합하지 않을 때 증가하게 되고 이러한 부적합성으로 인해 유방 및 유두의 형태는 해부학적 변형을 일으켜 결국 유질에 영향을 미치게 된다.

이 연구에서는 국내 유우의 유방 및 유두의 형태학적 특징을 조사하기 위하여 현재 비유단계에 있는 259두를 대상으로 유방, 유두 및 유두 끝 모양, 유두의 직경과 길이, 지면에서 유두 끝까지의 높이 그리고 체장과 유방부착넓이를 조사하였다.

국내 유우의 유방 형태중에서 가장 많았던 것은 착유적합형 유방이었고 그 다음은 발육부전형 유방이었다. 유방의 형태는 4분방이 비슷하게 발달되어 있고 높이는 높고 매달려 있는 형태보다 강하게 부착되어 있는 것이 이상적이다 (Rosenberger 1979, Rogers and Hargrove 1993). 그러나 앞쪽유방보다 뒤쪽유방이 더 낮은 계단형 유방과 같은 비대칭성은 임상형 유방염의 위험인자로서 유방염에 대한 감수성을 증가시킨다. 이러한 형태의 유방은 착유중에 라이너의 미끄러짐 현상이 잘 일어나기 때문에 이로 인해 새로운 유방내 감염의 중요한 원인으로 작용한다 (Sekora and McDaniel 1986; Rogers and Spencer 1991; Slettbakk *et al.* 1995). 그래서 이러한 유방의 형태를 갖는 유우들은 착유 방법의 개선을 통해 유방염의 발생을 줄이기 위한 많은 노력이 필요하다 (Thomas *et al.* 1984). 이 연구결과 국내 유우 유방의 대부분이 착유에 적합하고 높이가 높은 형태이었고 계단형 유방이나 유방의 높이가 낮고 매달려 있는 등근형 유방과 같은 유방염에 대한 감수성이 높은 형태는 적어 유방 형태와 관련된 유방염의 발생은 다른 원인에 비해 적으리라 생각된다.

유방 형태에 따른 1일 산유량은 대형 유방을 가진 유우가 가장 많았고 발육부전형의 유방을 가진 유우가 가장 적었는데, 이는 trough 또는 bowl 형태의 유방에서 우유 생산이 많았던 반면 유방의 높이는 평균이하였다는 Bakken (1981)의 보고와 유사하였다. 또한 유방의 부착길이는 대형 유방이 가장 길었으며, 발육부전형 유방이 가장 짧았는데, 이는 유방의 형태학적 특성에서 나타난 바와 같이 유방구조의 특징에 의한 것으로 생각된다.

유두 형태에 대한 분류는 보고자들마다 기준이 다르지만 일반적으로 유두는 깔때기형, 원통형, 병형 등과 같이 3가지로 분류하는데 원통형 유두가 대다수를 차지한다고 알려져 있다. Seykora와 McDaniel (1985a)은 Holstein 898두의 유두 형태 조사 결과 90%가 원통형이었고 깔때기 또는 병형은 드물었다고 하였고, Rønningen과 Reitan (1990)은 깔때기형이 24% 그리고 원통형이 76%이었다고 하였다. 이 연구 결과 1,024개 유두중 U자형 유두가 53.9%로 가장 많았으며, 그 다음으로 병형, 서양배 모양 그리고 원뿔형 순이었다. 유두의 분류 형태는 대상동물의 품종이나 연구자의 분류 기준에 따라 조금씩 다르기 때문에 다른 연구 결과와 절대적인 비교는 어렵지만 이 연구의 분류 기준상 이상적인 형태의 유두가 많이 조사된 점은 착유기와 관련된 유방염의 발생을 줄일 수 있다는 점에서 좋은 결과이지만 착유에 이상적이지 못한 병형 유두와 서양배모양의 유두가 많은 점은 한국형 젖소의 유두가 이상적인 형태로 개량되어져야 함을 시사하는 것이라 생각된다.

라이너의 미끄러짐 현상은 착유중에 발생하는 새로운 유방염의 원인으로 착유기 내의 진공압이 소실되면 유두관 주위에 존재하는 병원성 균이 유방내로 침입하게 된다 (Spencer 1989). 실제 라이너의 미끄러짐 현상은 낮은 유방의 형태, 앞쪽유방보다 뒤쪽유방 그리고 직경이 큰 유두에서 잘 일어난다 (Rogers and Spencer 1991; Rogers and Hargrove 1993). 이러한 점에서 유두의 길이와 직경은 유방염 발생과 관련이 있는데, 유두의 길이가 너무 짧으면 라이너의 미끄러짐 현상이 잘 일어나고, 너무 길면 자신의 발에 의해 쉽게 상처가 생길 수 있다. 또한 유두의 직경이 커질수록 유두관도 커지기 때문에 유방염에 대한 감수성이 더 증가하게 된다 (Chrystal *et al.* 1999). 이 연구에서 유두의 평균 직경과 길이는 각각 3.11 cm와 4.78 cm로 조사되었다. Seykora와 McDaniel (1985a)은 Holstein 유두의 평균 직경과 길이를 2.1 cm와 5 cm라 하여 동일 품종임을 감안할 때 길이는 비슷하였으나 직경에서 많은 차이를 보였다. 이는 유두의 근위단에서 측정된 이 연구결과와 달리 유두의 중간부위에서 직경을 측정된 결과로서 측정부위의 차이에 의한 것으로 생각된다. 또한 Rathore (1977a)는 144마리의 영국 Friesian에서 뒤쪽유두의 평균 직경이 2.78 cm라 하였는데, 이 연구결과 뒤쪽유두의 직경 (3.05 cm)보다 작았다. 이와 같은 결과의 차이는 품종, 측정 방법 및 연구수행 연대의 차이에 의한 것으로 생각된다.

Rogers와 Spencer (1991)는 Holstein 98두에서 앞쪽과 뒤쪽유두의 길이는 5.87

cm와 4.92 cm이었고 직경은 2.5 cm와 2.58 cm이었다고 하였고, Rasmussen 등 (1998)은 Danish Holstein의 첫 번째 산차의 경우 4.5 cm와 4 cm이었고 나이가 든 유우는 약 10 mm정도 더 길었으며, 직경은 1.9~2.4 cm이었다고 하였다. 또한 Rønningen과 Reitan (1990)은 Norwegian Red cattle 90두의 평균 유두 길이는 5.4 cm와 4.8 cm이었다고 하였다. 이 연구 결과 앞쪽과 뒤쪽유두의 평균 길이는 5.17 cm와 4.38 cm로서 뒤쪽유두가 더 짧았고 ($p < 0.001$), 직경 또한 3.17 cm와 3.05 cm로 차이가 있었다 ($p < 0.05$). 이러한 연구 결과와 비교해 볼 때 유두의 직경 및 유두 전체 길이에서는 각각 차이를 보였지만 앞쪽과 뒤쪽유두 길이의 차이에서 뒤쪽유두가 더 짧았다는 점에서 모두 일치하였다. 한편 도축한우의 앞쪽과 뒤쪽유두의 길이와 직경을 조사한 결과, 길이는 3.0 cm와 2.9 cm이었고 직경은 각각 1.7 cm로 (미발표자료) 이 연구결과와 비교해 볼 때 한우의 전체적인 길이는 유우보다 더 짧았고 직경 또한 훨씬 더 작았지만, 앞쪽 및 뒤쪽유두의 크기에서 유의성 있는 차이는 없었다. 이와 같은 결과는 품종간, 비유생리 등의 차이로 생각된다.

지면에서 유두 끝까지의 높이는 체세포수 및 임상형 유방염의 발생과 유의성 있는 관련성이 인정되므로 선발 항목에 포함시켜야 한다 (Slettbakk *et al.* 1995). Seykora와 McDaniel (1985a)은 Holstein의 평균 유방 높이는 53.0 cm이었다고 하였고 Rogers와 Spencer (1991)는 앞쪽과 뒤쪽 유방의 높이는 각각 51.5 cm와 49.6 cm라 하여 뒤쪽유방의 높이가 더 낮았다고 하였다. 그러나 이 연구 결과 앞쪽과 뒤쪽유방의 지면에서 유두 끝까지의 높이에서 유의한 차이는 인정되지 않았다. 지면에서 유두 끝까지의 높이가 낮아지면 착유기의 미끄러짐 현상이나 유두의 외상 등으로 인한 유방염 발생이 증가될 수 있기 때문에 유우의 선발기준에서 지면에서 유두 끝까지의 높이는 중요한 유방염 저항성 유전인자라 생각되며, 유방개량에 반영되어야 할 항목으로 고려되어야 할 것이다.

유두 끝의 형태학적 특징은 유두관에 침입할 수 있는 미생물의 집락화에 영향을 미치는데, 특히 유두 끝은 유전적인 방어인자로서 중요한 역할을 한다 (Shook 1989; Chrystal *et al.* 1999). 유두 끝 모양을 분류하는 기준은 4~5가지 혹은 그 이상으로 분류할 수 있는데, 분류 단계가 적으면 그 만큼 유두 끝 모양의 다양성을 충분히 특성화시킬 수 없게 되기 때문이다. 일반적으로 유두 끝 모양과 유방염의 저항성과의 관련성은 다른 유두 끝 모양보다 유두관이 더 확장되어 있는 함몰형 혹은 원반형 유두 끝 모양이 유방염에 대한 감수성이 더 높다 (Seykora and

McDaniel 1985b). 실제 유두 끝 모양에 관한 조사 결과를 보면 Bakken (1981)은 둥근형이 가장 많았다고 하였고, Seykora와 McDaniel (1985a) 역시 둥근형이 가장 많았고 inverted형이 가장 적었는데, 둥근형이 가장 이상적이었다고 하였다. 또한 Rønningen과 Reitan (1990)은 편평한 유두 끝 모양이 23%, 둥근형이 77% 그리고 inverted형이 15%이었다고 하였고 Neijenhuis 등 (2000)은 둥근형이 43%로 가장 많았고 끝이 뾰족한 모양이 31%, 그리고 편평한 모양과 inverted형이 13%이었다고 하여 대부분의 연구자들은 둥근형이 많았다고 하였다. 그러나 이 연구에서는 원반형이 가장 많았고 그 다음으로 둥근형으로 조사되었다. 이와 같은 차이는 품종, 유두의 형태학적 특징, 착유 등에 의한 차이 때문으로 생각된다. 원반형 유두 끝 모양은 보통 과착유의 결과로서 발생하는데 (Rathore 1977b), 유두의 크기에 비해 라이너의 직경이 너무 큰 것을 사용할 때 유두는 과진공압을 받게 되어 유두 끝의 병리적 변화가 일어나고 결국 전신 및 국소 방어체계의 손상을 가져온다 (Hamann *et al.* 1993). 실제 높은 착유압이 국내 착유기 운용상 가장 큰 문제점 중에 하나였다는 연구 결과 (문 등 1996)를 감안할 때 이 연구결과는 착유기의 정기적인 점검을 통한 올바른 착유기의 사용으로 착유기와 관련된 유방염의 감수성 인자를 배제해야 함을 시사하는 것으로 생각된다.

유우의 1일 평균 산유량은 26.4 kg으로 조사되었는데, 이는 약 23 kg (Rasmussen *et al.* 1998)의 결과와 1일 2회 착유한다는 점에서 1회 착유 때 10.7 kg의 결과 (Seykora and McDaniel 1985a)보다는 많았으나 14.4 kg의 결과 (Rogers and Spencer 1991)보다는 적었는데, 이는 조사연대나 지역, 사료의 종류나 성분 등 사양관리 및 유전적 소인에 의한 것으로 생각되며, 과거에 비하여 유량이 증가한 것은 유우의 번식 개량 사업의 결과로 생각된다. 또한 1일 평균 산유량이 4산 이상에서 32.1 kg로 가장 많았고 산차가 많아지면서 증가하였다. 또한 가장 길었던 체장과 유방의 부착길이는 3산으로 2산이하와 차이를 보였는데 ($p < 0.001$), 이는 Rogers와 Spencer (1991)가 1일 평균 산유량이 5산차를 제외하고 산차가 많아지면서 증가하였다는 연구결과와 유사하였다.

낮은 유방의 높이, 유두 크기, 편평한 유두 끝 모양 등과 같은 다양한 유방의 특성들은 유방염의 발생을 증가시킬 수 있다 (Seykora and McDaniel 1985b; 1986; Monardes *et al.* 1990). 이러한 유방의 특성들은 유두가 손상될 수 있는 기회가 많아지고 이로 인해 환경성 세균에 노출될 위험성이 증가되기 때문에 중요하다

(Roger and Spencer 1991). 특히 유방 및 유두의 형태학적 특징은 산유량과 착유기와 관련된 유방염 발생과 밀접한 관계가 있으며, 이는 유두의 모양과 구조가 유방염의 저항성에 영향을 미치고 이러한 유전인자는 유두의 해부학적 구조에 영향을 주기 때문에 젖소의 유방개량에서 고려되어야 될 것으로 사료된다.

5. 결 론

국내 유우의 유방의 형태학적 특성을 조사하기 위하여 비유단계에 있는 259두를 대상으로 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

국내 유우의 유방형은 착유적합형이 27.4%로 가장 많았고 다음으로 발육부전형이 24.7%, 후방돌출형이 15.1%, 계단형과 둥근형이 각각 11.2% 그리고 대형이 10.4%이었다. 유방형태에 따른 1일 평균 산유량은 대형 유방을 가진 유우에서 30.7 kg으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 둥근형 유방을 가진 유우에서 29.3 kg이었고 발육부전형 유방을 갖는 유우가 23.5 kg으로 가장 적었다. 그리고 대형 유방과 둥근형 유방을 가진 유우의 산유량은 발육부전형 유방을 가진 유우보다 더 많았다 ($p < 0.001$). 체장은 둥근형 유방을 가진 유우에서 158.2 cm로 가장 길었고, 발육부전형 유방을 가진 유우에서 149.8 cm로 가장 짧았다. 그리고 둥근형 유방을 가진 유우의 체장은 발육부전형 유방을 가진 유우의 체장보다 더 길었다 ($p < 0.05$). 유방의 평균 부착길이는 대형 유방이 58.8 cm로 가장 긴 반면 발육부전형 유방은 50.8 cm로 가장 짧았으며, 대형 유방의 부착길이는 착유적합형, 후방돌출형 및 발육부전형 유방의 부착길이보다 더 길었다 ($p < 0.01$). 유방부착비는 대형 유방을 가진 유우에서 체장의 38.0%로 가장 높았으며, 발육부전형 유방을 가진 유우에서는 체장의 34.1%로 가장 낮았다 ($p < 0.01$). 유두의 형태는 U자형 유두가 53.9%로 가장 많았고 그 다음으로 병형 유두가 22.8%, 서양배모양의 유두가 15.5% 그리고 원뿔형 유두가 7.8%이었고 유방 위치에 따라 차이가 있었다 ($p < 0.05$). 전체 유두의 평균 직경과 길이는 3.11 cm와 4.78 cm이었고 앞쪽과 뒤쪽유방 유두의 평균 길이는 5.17 cm와 4.38 cm로 앞쪽유방에서 더 길었으며 ($p < 0.001$), 직경 또한 3.17 cm와 3.05 cm로 앞쪽유방에서 더 컸다 ($p < 0.05$). 그러나 유방 위치에 따른 지면에서 유두 끝까지의 높이는 차이가 없었다. 유두 끝 모양은 원반형이 53.8%로 가장 많았

으며, 그 다음으로 등근형이 35.2%, 분화구형이 9.3% 그리고 포켓형은 1.7%로 조사되었다. 산차에 따른 1일 산유량은 4산 이상에서 32.1 kg으로 가장 많았고 산차와 함께 증가하였다 ($p<0.001$). 체장은 3산에서 158.9 cm로 가장 길었고 유방의 부착길이 또한 3산에서 56.7 cm로 가장 길었으며, 2산 이하와 차이를 보였다 ($p<0.001$).

제 2 절 유방의 형태와 체세포수의 상관성에 관한 연구

1. 서 론

유방염이란 *Staphylococcus* spp., *Streptococcus* spp. 및 장내세균류와 같은 미생물들이 유선조직에 침입하여 염증을 일으킨 것을 말하며 (Schalm *et al.* 1971; Jain 1979), 이러한 유방염 원인균들에 의한 유선의 염증은 유량 감소, 원유 성분의 변화 그리고 체세포수의 증가 등을 일으켜서 원유의 품질을 저하시키기 때문에 유방염은 낙농산업에서 경제적 손실이 가장 큰 질병이다.

우유 중에 존재하는 체세포는 유선 상피세포와 호중구 등과 같은 혈액유래 세포로 구성되는데, 보통 건강한 젖소의 유즙내 체세포는 상피세포가 많지만 유방염 병원체가 유방내에 침입하여 증식하게 되면 세포들의 구성과 숫자가 급격히 변하며, 특히 호중구가 증가하게 되어 전체 체세포의 95%를 차지하면서 체세포수가 증가한다 (Harmon 1994; Kehri and shuster 1994). 그래서 원유중 체세포수의 증가는 전염성 및 환경성 유방염 원인균의 증식과 관련되기 때문에 원유중 체세포수의 측정은 신속하게 유질을 평가할 수 있는 방법이며, 특히 준임상형 유방염을 확인할 수 있어 유방염의 진단법으로 널리 응용되고 있다 (박 1995; 손 1998). 또한 체세포수의 측정은 유방염 진단뿐만 아니라 원유위생 등급 및 유대 지분의 기준이 되고 있어 세균수와 체세포수에 따라 격려금 및 벌과금 제도를 통하여 체세포수를 감소시킬 수 있었다 (강 등 1999).

국내 원유의 평균 체세포수는 경기, 강원, 충청도의 일반 목장을 대상으로 실시한 결과 476,000~511,000/ml (강 등 1999)와 620,000/ml (유 등 1996)로서 1994년 영국, 오스트리아 및 덴마크 등의 선진 낙농국의 연간 평균 체세포수는 160,000~283,000/ml (손 1998)와 비교해 볼 때 아직도 선진 낙농 국가에 비해 체세포수가 높다. 그래서 체세포수를 줄이기 위해서는 위생적인 착유와 사양관리도 중요하지만 유방의 형태학적 특성에 대한 연구 또한 중요하다.

체세포수에 영향을 미치는 인자들은 산차, 유두 끝 모양, 유방의 높이 및 유두의 모양 및 크기 등이 있다. 즉 유방의 높이가 낮아질수록, 산차가 증가할수록, 유두 끝의 모양이 비정상적일 때 체세포수가 더 높았다 또한 유두의 크기 및 형태가

착유기와 맞지 않을 때 체세포수는 높아지게 된다. 그래서 이러한 특성들은 유방염에 대한 저항성을 높이기 위한 젖소의 선발기준에 활용되고 있다 (Rathore 1977b; Bakken 1981; Seykora and McDaniel 1985a, b; Deluyker *et al.* 1993; Sletbakk *et al.* 1995). 이렇게 체세포수와 유방의 형태 및 특성은 관련성이 많지만 국내 젖소에 대한 유방의 해부학적 특성과 유방염 발생과의 상관성에 관한 연구는 미미한 실정이다.

이 연구에서는 유방의 해부학적 특성과 유방염과의 상관성을 조사하여 유방염에 감수성이 낮은 유전적 특성을 갖는 젖소 개량의 방향제시를 위한 기초자료를 얻고자 실시하였다

2. 재료 및 방법

1. 실험 목장 및 실험 동물

2000년 1월부터 2002년 11월 사이에 나주, 영광, 영암 및 충남 성환 지역의 총 259두를 대상으로 실시하였다.

2. 체세포수의 측정

분방별 유즙의 체세포수는 Fossomatic 300 (Foss Electric Co, Denmark) 기기를 이용하여 측정하였다.

3. 유방과 유두의 형태 및 크기 측정

유방, 유두 및 유두 끝의 형태 조사 그리고 유두의 길이 및 직경, 지면에서 유두 끝까지의 높이, 체장과 유방부착길이의 측정은 제2절에서와 동일한 방법으로 실시하였다.

4. 유두컵의 무게 및 착유압 측정

시험 목장 착유 유니트의 무게는 휴대용 저울 (1~5 kg, 대화계기)을 이용하여 측정하였으며, 착유압은 vaccum tester (Boumatic milking system, Netherlands)를 이용하여 측정하였다.

5. 통계처리

유방 및 유두의 형태학적 특징과 체세포수의 비교는 먼저 체세포수를 log 값으로 변환한 다음 분산분석 (ANOVA), t -test 및 Chi-square test를 이용하여 유의성 검정을 실시하였으며, 모든 실험결과는 $\text{mean} \pm \text{SD}$ 으로 표시하였다.

3. 결 과

총 259두 (1,024 분방)를 대상으로 체세포수를 조사한 결과는 표 2-1에 나타내었다. 전체 평균 체세포수는 384,000/ml이었고 유방위치에 따른 평균 체세포수는 뒤쪽유방이 앞쪽유방보다 더 높았다 ($p < 0.05$). 또한 체세포수가 20만 미만 분방이 가장 많았고 그 다음으로 20~50만 사이 그리고 50만 이상 순이었다.

유방 형태에 따른 체세포 성적은 표 2-2에 나타내었다. 계단형 유방을 가진 유우에서 가장 높았고 그 다음으로 둥근형 유방을 가진 유우이었고 발육부전형 유방을 가진 유우에서 가장 낮았다. 계단형 및 둥근형 유방을 가진 유우의 체세포 성적은 발육부전형, 대형 및 후방돌출형 유방을 가진 유우보다 더 높았다 ($p < 0.01$).

유두 형태에 따른 체세포 성적은 표 2-3에 나타내었다. 서양배 모양의 유두를 가진 유우에서 가장 높았고 ($p < 0.001$), 원뿔형, 병형 그리고 U자형의 유두를 가진 유우순이었다.

유두의 길이 및 직경, 지면에서 유두 끝까지의 높이에 따른 체세포 성적은 표 2-4에 나타내었다. 유두의 평균 직경에 따른 체세포 성적은 앞쪽과 뒤쪽유방에서 평균보다 큰 유두를 가진 유우에서 더 높았으며, 길이에 따른 체세포 성적은 평균보다 작은 유두를 가진 유우에서 더 높았다. 특히 지면에서 유두 끝까지의 높이에 따른 체세포 성적은 앞쪽유방 ($p < 0.05$)과 뒤쪽유방 ($p < 0.001$) 모두에서 평균보다 작은 유우에서 각각 더 높았다.

유두 끝 모양에 따른 체세포 성적은 표 2-5와 같다. 유두 끝 모양이 포켓형을 가진 유우에서 가장 높았으며, 원반형을 가진 유우에서 가장 낮았다.

산차에 따른 체세포 성적은 표 2-6과 같다. 체세포 성적은 산차와 함께 증가하였다. 특히 3산 이상은 1산에 비해 훨씬 더 높았다 ($p < 0.001$).

체장 및 유방의 부착길이에 따른 체세포 성적은 표 2-7에 나타내었다. 유우의

체장 및 유방의 부착길이에서 평균보다 큰 유우의 체세포 성적이 그렇지 않은 유우보다 더 높았으나 유의적인 차이는 없었다.

시험 대상 목장의 유두컵의 무게와 착유압을 측정한 결과 유두컵의 무게는 2.0~3.4 kg으로 제조회사 및 설치 연도에 따라 달랐다. 또한 착유압은 대체적으로 적정압을 유지하고 있었는데, 착유기에 문제가 있었던 목장의 유형을 살펴보면, 먼저 A 목장의 경우, 착유 유니트에서 측정한 착유압이 37.4 kpa로 낮은 상태로 착유가 되고 있었다. B 목장의 경우, 오히려 착유압이 50.4 kpa로 적정 착유압보다 높았고 진공펌프의 용량도 부족하였다. 또한 C 목장에서 사용하고 있는 텐덤 방식의 착유기는 전착유, 본착유 그리고 후착유 단계로 착유가 이루어지는데, 각각의 착유 단계마다 착유압, 맥동수 그리고 맥동비율이 달라진다. 전착유시 착유압은 약 27 kpa, 맥동수는 50.4 P/M 그리고 맥동비는 70:30으로 유지되다가 본착유에 들어가게 되면 착유압은 약 42 kpa, 맥동수는 60.4 그리고 맥동비는 65:35로 유지되고 후착유 때에는 전착유와 반대로 된다. 그러나 이 목장의 경우 전착유압과 본착유압이 모두 약 42.4~43.0 kpa로 높게 유지되고 있었으며, 진공조절기와 진공펌프의 용량이 부족하였고 오차범위내에서 약간의 limping 현상이 관찰되었다.

Table 2-1. Result of somatic cell count (SCC) and somatic cell scores (SCS) on quarter milk samples of 259 Holstein cows

Udders	Mean SCC (cells/ml)	SCS [†] (Mean ± SD)	No. of quarters (%)			
			Low	Medium	High	Total
Front	292,000	4.25 ± 1.57	378 (74.0)	73 (14.3)	60 (11.7)	511
Rear	475,000*	4.44 ± 1.71	371 (72.3)	70 (13.6)	72 (14.0)	513
Total	384,000	4.35 ± 1.65	749 (73.1)	143 (14.0)	132 (12.9)	1,024

Low, SCC < 200,000/ml; Medium, SCC 200,000 ~ 500,000/ml; High, SCC > 500,000/ml.

[†] SCS = $\log (SCC/10^3)$

* There was significantly difference between front and rear udders ($p < 0.05$).

Table 2-2. Result of somatic cell scores (SCS) of 259 Holstein cows by udder shape

Udder shape	SCS [†] (Mean±SD)	No. of udders (%) [*]		
		≤250,000/ml	>250,000/ml	Total
Milking machine udder	4.96±1.46	47 (26.4)	24 (28.9)	71 (27.4)
Abdominal and primitive udder	4.58±1.21 ^b	50 (28.1)	14 (16.9)	64 (24.7)
Large udder	4.62±1.30 ^b	21 (12.3)	6 (7.2)	27 (10.4)
Udder in the thighs	4.76±1.34 ^b	29 (16.3)	10 (12.0)	39 (15.1)
Round udder	5.50±1.62 ^a	13 (7.3)	16 (19.3)	29 (11.2)
Stepped udder	5.54±1.15 ^a	16 (9.0)	13 (15.7)	29 (11.2)
Total		176	83	259

[†] SCS = log (SCC/10³)

^{*} Chi-square was significantly (p<0.05).

^{a,b} Means within a column with different superscripts differ (p<0.01).

Table 2-3. Result of somatic cell scores (SCS) on quarter milk samples of 259 Holstein cows by teat shape

Teat shapes	SCS [†] (Mean±SD)	No. of teats (%) [*]			
		Low	Medium	High	Total
U-shaped	4.21±1.61	420 (56.1)	72 (50.3)	60 (45.5)	552 (53.9)
Bottle-shaped	4.29±1.49	179 (23.9)	24 (16.8)	30 (22.7)	233 (22.8)
Pear-shaped	4.86±1.74 ^a	99 (13.2)	32 (22.4)	28 (21.2)	159 (15.5)
Conical	4.40±1.93	51 (6.8)	15 (10.5)	14 (10.6)	80 (7.8)
Total		749	143	132	1,024

Low, SCC<200,000/ml; Medium, SCC 200,000~500,000/ml; High, SCC >500,000/ml.

[†] SCS = log (SCC/10³).

^{*} Chi-square was significantly (p<0.01).

^a There was significantly difference between pear-shaped teats and the other type of teats (p<0.001).

Table 2-4. Result of somatic cell scores (SCS) on quarter milk samples of 259 Holstein cows by teat diameter, teat length and teat-tip-to-round distance

SCS [†] (Mean ± SD)	Teat diameter (cm)		Teat length (cm)		Teat-tip-to-ground distance (cm) ^a	
	<3.11	≥3.11	<4.78	≥4.78	<50.6	≥50.6
<i>No. of teats</i>	622	402	597	427	458	546
Front	4.16 ±1.54	4.38 ±1.61	4.26 ±1.60	4.24 ±1.55	4.47* ±1.63	4.12 ±1.50
Rear	4.43 ±1.66	4.46 ±1.80	4.46 ±1.67	4.40 ±1.82	4.75** ±1.90	4.21 ±1.52

[†] SCS = log (SCC/10³).

^a There was significantly difference between <50.6 cm and ≥50.6 cm (*p<0.05, **p<0.001).

Table 2-5. Result of somatic cell scores (SCS) on quarter milk samples of 259 Holstein cows by teat-tip shape

Teat shapes	SCS [†] (Mean±SD)	No. of teats (%)			
		Low	Medium	High	Total
Round	4.47±1.72	245 (32.7)	58 (40.6)	58 (43.9)	361 (35.3)
Disk	4.24±1.63	418 (55.8)	66 (46.2)	67 (50.8)	551 (53.8)
Crater	4.44±1.50	73 (9.7)	16 (11.2)	6 (4.5)	95 (9.3)
Pocket	4.50±1.27	13 (1.7)	3 (2.1)	1 (0.8)	17 (1.7)
Total		749	143	132	1,024

Low, SCC<200,000/ml; Medium, SCC 200,000~500,000/ml; High, SCC >500,000/ml.

[†] SCS = log (SCC/10³).

Table 2-6. Result of somatic cell scores (SCS) of 259 Holstein cows by lactation number

Lactation number	No. of cows	SCS [†] (Mean ± SD)
1	111	4.56 ± 1.18 ^b
2	62	4.94 ± 1.43
3	44	5.40 ± 1.52 ^a
≥4	42	5.45 ± 1.39 ^a

[†] SCS = log (SCC/10³).

^{a,b} Means within a column with different superscripts differ (p<0.001).

Table 2-7. Result of somatic cell scores (SCS) of 259 Holstein cows by body length and udder length

	Body length (cm)		Udder length (cm)	
	<152.4	≥152.4	<53.7	≥53.7
No. of cows	133	126	133	126
SCS [†] (Mean ± SD)	4.77 ± 1.29	5.11 ± 1.47	4.89 ± 1.36	4.99 ± 1.43

[†] SCS = log (SCC/10³).

4. 고 찰

유선의 염증 반응은 유량의 감소뿐만 아니라 체세포수의 증가로 인해 원유의 품질을 저하시킨다. 원유내에 정상적으로 존재하는 체세포는 건강한 유선에서는 대부분 상피세포로 구성되어 있지만 전염성 및 환경성 유방염 원인균들이 증식하게 되면 원유내 혈액유래 체세포가 증가하게 되고 그 결과 개체 및 집합유의 체세포수가 증가한다. 따라서 원유중 체세포수는 유방의 건강상태 여부를 측정하는 가장 일반적인 기준이다 (박 1995). 그래서 이 연구에서는 유방과 유두의 형태 그리고 유두의 크기와 체세포 수의 상관성을 알아보고 유우 개량의 기초자료로 활용하고 젖소의 개량의 기초자료로 활용하고자 실시하였다.

Adkinson 등 (1993)은 1962년부터 1991년까지 Holstein 1,630두에 대한 분방별 임상형 유방염 발생 상황을 조사한 결과 산차와 무관하게 뒤쪽유방이 앞쪽유방보다 유방염 발생이 더 높았다고 하였고, Shpigel 등 (1998)은 뒤쪽유방의 임상형 유방염 발생이 64.7%로 앞쪽유방보다 더 많았다고 하였다. 또한 Singh 등 (1994)은 준임상형 유방염의 발생이 앞쪽유방보다 뒤쪽유방에서 더 높았다고 하였다. 이 연구 결과 앞쪽유방의 평균 체세포수는 292,000/ml이었고 뒤쪽유방은 475,000/ml로 뒤쪽유방에서 더 높았다 ($p < 0.05$). 이와 같이 분방 위치에 따른 체세포수의 차이는 개체차이보다 연령이 증가함에 따라 유두 끝 외상으로 인해 생기는 앞쪽과 뒤쪽유방의 불균형 때문이며 (Adkinson *et al.* 1993), 유방염이 앞쪽유방보다 뒤쪽유방에서 더 많이 발생한다는 다른 연구자의 결과와 일치하였다. 유방의 생리적인 특성중 뒤쪽유방에서 총 우유생산량의 60%를 그리고 앞쪽유방은 40%를 각각 생산한다 (Neijenhuis *et al.* 2000). 그러나 착유에 소요된 시간은 동일하기 때문에 맥동비율이 뒤쪽유방에 더 높게 고안되어있고 그 비율도 50:50, 60:40 그리고 70:30 등으로 다양하다. 그러나 유우 개체의 생리적인 특성과 맥동비율이 맞지 않거나 또는 농가에서 착유기 관리에 있어 맥동기의 정기적인 점검이 되지 않은 경우에 착유중 유두조직의 충혈 및 부종과 함께 체세포수의 증가를 일으킬 수 있다. 실제 파이프라 인식 착유 시설에서 맥동기의 이상은 목장 체세포수를 증가시키는 주된 이유였다는 보고 (문 등 1996)에서와 같이 착유기는 유방염 또는 체세포수와 밀접한 관계가 있다 (Wilson *et al.* 2000). 그러므로 앞쪽과 뒤쪽유방의 착유원리에 따른 음압 및 맥동비 등 착유기와 분방별 체세포 수와의 관계는 더 많은 연구가 수행되어야

할 것으로 사료된다.

분방 유즙에 대한 평균 체세포수는 384,000/ml이었는데, 이는 최 등 (1992)의 558,000/ml, 이 등 (1994)이 인천지역 목장유에서 조사한 647,000/ml 그리고 강 등 (1999)이 경기, 충청도 및 강원도의 일반 목장에서 검사한 476,000~511,000/ml보다 낮았지만 미국의 경우 평균 체세포수가 310,000~334,634/ml의 결과 (Norman *et al.* 2000; Ruegg and Tabone 2000)와 비교해 볼 때 체세포수 감소를 위한 착유 위생관리를 더욱 철저히 해야 될 것으로 사료된다. 또한 1,024개 분방중에서 20만 미만인 749개 (73.1%) 그리고 50만 이상 132개 (12.9%)이었다. 분방 유즙의 체세포수에 관한 보고는 20만 미만이 52.9% (최 등 1992), 20.8% (문 등 1997)와 50만 이상이 26.7% (최 등 1992), 29.1% (김 등 1992) 그리고 38.8% (문 등 1997)의 결과와 비교해 볼 때 20만 미만의 분방수는 훨씬 많았고, 50만 이상의 분방수는 적어 실험 대상 목장의 유질 상태가 비교적 양호한 것으로 생각된다.

유방 모양에 따른 체세포 성적은 계단형과 둥근형 유방을 가진 유우에서 높았는데, 이들 형태를 가진 유우는 후방돌출형, 대형 및 발육부전형 유방을 가진 유우와 차이가 인정되었다 ($p < 0.01$). 유방염의 발생은 유방의 높이가 낮거나 유방이 강하게 부착되어 있지 않고 매달려 있는 형태의 유방에서 더 많고 계단형과 같은 유방의 형태는 임상형 유방염 발생의 위험인자로서 라이너의 미끄러짐 현상이 다른 유방 형태보다 더 잘 일어나기 때문에 유방염에 대한 감수성을 증가시킨다 (Sekora and McDaniel, 1986; Slettbakk *et al.* 1995). 이 연구결과 체세포수가 높았던 계단형 및 둥근형 유방과 체세포수가 가장 낮았던 발육부전형의 높은 유방과 같은 유방의 형태학적 특징은 유방염의 발생과 관련될 수 있음을 암시해 준다.

유두는 착유기에 직접 장착되는 부분으로 유두의 형태 및 크기가 라이너와 맞지 않을 때 유방염의 발생은 증가한다. 특히 착유중 발생하는 라이너의 미끄러짐 현상은 직경이 크고 짧은 길이의 유두와 유방의 높이가 낮을 때 더 잘 일어난다 (Rogers and Spencer 1991; Rogers and Hargrove 1993; Chrystal *et al.* 1999). 이 연구 결과 유두 모양에 따른 체세포 성적은 서양배모양의 유두에서 가장 높게 나타났는데, 이는 다른 형태의 유두와 차이가 있었다 ($p < 0.05$). 보통 서양배 모양의 유두는 착유기내로 유두가 충분히 장착되지 않기 때문에 착유가 어렵고 (Ruban and Vard 1991) 착유 중 라이너의 미끄러짐 현상과 유방염의 감수성을 증가시킴으로써 체세포수를 증가시킬 수 있다. 이 연구결과 유두의 직경에 따른 체세포 성적

은 평균보다 더 클 때 그리고 길이는 평균보다 더 작을 때 더 높았다. 특히 지면에서 유두 끝까지의 높이에 따른 체세포 성적은 평균보다 더 작을 때 더 높았다 ($p < 0.001$). 이는 지면에서 유두 끝까지의 높이가 낮아지면 상대적으로 유방의 높이가 낮아지게 된다. 따라서 유두가 발에 밟히어 생기는 외상으로 인해 유방 주변에 있는 유방염 원인균에 더 쉽게 오염됨으로써 체세포수가 증가할 수 있다.

유두 끝은 유방염의 발생을 줄일 수 있는 유전적인 방어인자로서 중요한 역할을 하며 (Shook 1989; Chrystal *et al.* 1999), 일반적으로 함몰형 혹은 원반형 유두 끝 모양이 다른 유두 끝 모양보다 유방염에 대한 감수성이 더 높다 (Seykora and McDaniel 1985b). Natzke 등 (1978)은 등근형에서 체세포수가 비교적 낮았다고 하였고 Hodgson과 Murdock (1980)은 유두 끝의 모양에 따른 평균 체세포수를 조사한 결과 등근형이 118,000/ml이었던데 비해 편평형이 420,000/ml이었고 원반형이 377,000/ml이었다고 하였다. 또한 Seykora와 McDaniel (1985a)은 등근형의 유두 끝 모양이 원반형보다 체세포수가 183,000/ml정도 적었다고 하였다. 한편 Chrystal 등 (1999)은 유두 끝 모양에 의해 체세포수는 영향을 받지 않는다고 하여 연구자들마다 상이한 결과를 보였는데, 이 연구결과 유두 끝 모양이 포켓형 유두에서 체세포수가 가장 높았고 원반형 유두에서 가장 낮게 조사되어 위의 연구자들의 결과와 차이가 있었다. 이러한 결과는 착유기, 유전적 소인, 사양관리 및 위생 등과 관련되므로 이에 대한 더 많은 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

일반적으로 체세포 수는 산차와 함께 증가하는데, 이는 과거 유방염에 이환된 병력이나 면역력의 저하 등에 의한다 (Harmon 1994; 박 1995; 손 1998). 이 연구결과 체세포 성적은 Bodoh 등 (1989) 그리고 Kennedy 등 (1982)의 결과에 나타난 바와 같이 산차가 많아짐에 따라 증가하였다. 특히, 3산 이상은 1산보다 훨씬 더 높았다 ($p < 0.001$).

착유기의 관리가 잘 되지 않으면 오히려 착유기를 통한 유방염 원인균의 기계적인 전파, 유방 및 유두의 해부학적 변형 등과 같이 유방염의 발생을 증가시키게 된다. 이 연구결과 유두캡의 무게는 제조회사 및 설치연도에 따라 2.0~3.4 kg으로 차이를 보였는데, 송아지의 흡유와 비 흡유때 발생하는 힘을 무게화하는 것이 바람직하다고 생각되며, 이에 대한 연구는 송아지 구강생리에 알맞은 물리화학적 측면으로 방향이 제시되어야 하겠다. 착유기의 잘못된 운용중에 하나인 적정 착유압이 유지되지 않을 때 국소 방어체계의 손상으로 인한 유방내 미생물이 증식하여 유질

저하의 원인이 된다. 이 연구에서 시험목장의 착유장에서 가해지는 진공압을 각각의 유우에 장착되는 착유기에서 측정하여 비교한 결과, 착유압이 낮거나 혹은 높게 설정된 채, 착유가 되고 있었다. 착유압이 낮으면 유두관이 완전하게 개방이 되지 않기 때문에 우유의 흐름이 줄어들게 되고 유두의 마사지도 충분하게 이루어지지 않게 되며, 무엇보다도 중요한 것은 착유도중 라이너의 미끄러짐 현상이 일어나 착유기를 통한 새로운 유방염 발생 원인이 된다 (Baxter *et al.* 1992). 그리고 높은 착유압은 착유중 착유 유니트가 유방쪽으로 치켜 올라가게 되어 우유의 흐름을 방해할 뿐만 아니라 유두끝이 원반형으로 변하는 해부학적인 변화를 초래하게 되어 유방염에 대한 감수성을 증가시키게 된다. 또한 진공펌프의 용량은 진공펌프 자체적인 결함 뿐만 아니라 착유 유니트 연결부위가 좋지 않은 경우, 또한 진공조절기에 문제가 생기게 되면 진공용량이 떨어져 적절한 착유압을 유지할 수 없게 된다. 그래서 유방의 형태와 크기에 따른 유두캡 라이너가 필요하며, 철저한 착유기의 점검이 요구된다 하겠다.

착유기와 관련되어 발생하는 유방염을 감시하기 위해서 체세포는 혈액유래세포와 상피세포로 구분하여 그 유래가 파악되어야 유방염 방제대책에 응용할 수 있다. 그리고 이 연구결과 국내 유우의 유방 및 유두의 형태학적 특징 또한 유방염 발생에 직접적인 영향을 줄 수 있음을 시사하고 있으므로 유두캡 라이너 개발에 응용할 수 있고 유방염에 대한 저항성을 가진 젖소를 개량하는데도 이 결과가 기초자료로 활용되어 번식프로그램에 응용될 수 있으리라 생각된다.

5. 결 론

나주, 영광, 영암, 및 충남 성환 지역 259두를 대상으로 유방, 유두 및 유두 끝의 형태, 유두의 직경과 길이, 지면에서 유두 끝까지의 높이 그리고 체장과 유방의 부착길이와 체세포 수와의 상관성을 조사하였다.

총 1,024 분방의 평균 체세포수는 384,000/ml이었고 유방위치에 따른 평균 체세포수는 뒤쪽유방이 475,000/ml로 앞쪽유방 292,000/ml보다 더 높았다 ($p < 0.05$). 또한 체세포수에 따른 분방수는 20만 미만이 73.1%로 가장 많았고 50만 이상이 12.9%로 가장 적었다. 유방 형태에 따른 체세포 성적은 계단형 유방을 가진 유우

에서 5.54로 가장 높았고 그 다음으로 둥근형 유방을 가진 유우이었고 발육부전형 유방을 가진 유우는 4.58로 가장 낮았다. 계단형 및 둥근형 유방을 가진 유우의 체세포 성적은 착유적합형을 제외한 다른 형태를 가진 유우와 차이가 있었다 ($p < 0.01$). 유두 형태에 따른 체세포 성적은 서양배 모양의 유두를 가진 유우에서 4.86으로 가장 높았고 U자형 유두를 가진 유우에서 4.21로 가장 낮았으며, 서양배 모양의 유두를 가진 유우의 체세포 성적은 다른 형태의 유두를 가진 유우보다 더 높았다 ($p < 0.001$). 유두의 길이 및 직경에 따른 체세포 성적은 앞쪽과 뒤쪽 유방 모두에서 평균 길이가 더 작을 때와 평균 직경이 더 클 때 높았다. 특히 지면에서 유두 끝까지의 높이에 따른 체세포 성적은 앞쪽유방 ($p < 0.05$)과 뒤쪽유방 ($p < 0.001$) 모두에서 평균보다 작은 유우에서 각각 더 높았다. 유두 끝 모양에 따른 체세포 성적은 포켓형을 가진 유우에서 가장 높았으며, 원반형을 가진 유우에서 가장 낮았다. 산차에 따른 체세포 성적은 산차와 함께 증가하였으며, 특히 3산 이상은 1산에 비해 훨씬 더 높았다 ($p < 0.001$). 체장 및 유방의 부착길이에 따른 체세포 성적은 평균보다 큰 유우의 체세포 성적이 그렇지 않은 유우보다 더 높았다.

시험 대상 목장의 유두캡의 무게와 착유압을 측정한 결과, 유두캡의 무게는 2.0~3.4 kg으로 제조회사 및 설치 연도에 따라 달랐다. 그리고 착유압은 대체적으로 적정압을 유지하고 있었으나, 그렇지 못한 경우 착유기 문제의 유형을 살펴보면, 착유압이 낮거나 혹은 높은 상태로 착유가 되었고, 각각의 착유 단계마다 착유압, 맥동수 그리고 맥동비율이 달라지는 착유방식의 착유기 경우 전착유압과 본착유압이 모두 높게 유지되고 있었으며, 진공조절기와 진공펌프의 용량이 부족한 경우도 있었고, 오차범위내에서 약간의 limping 현상도 관찰되었다.

제 3 절 Holstein 유우의 유즙에서 분리한 유방염 원인균과 항균제감수성

1. 서 론

유방염은 국내 뿐만 아니라 외국의 낙농산업에서 중요한 질병중의 하나이며, 이로 인한 우유생산량의 감소, 유방염 원유의 폐기, 유방염 감염우의 조기 도태 및 치료비 등으로 인한 막대한 경제적 손실과 함께 공중보건학적으로도 매우 중요한 질병이다. 유방염을 일으키는 원인균은 *Staphylococcus*속 균과 *Streptococcus*속 균에 의한 것이 많은 것으로 알려져 있으며 (Jain 1979; Bramley and Dood 1984; Radostitis *et al.* 1994; Britten 1998), 특히 *S. aureus*와 *S. agalactiae*는 대부분의 유방내 감염의 원인체 (Smith 1983)로서 감염된 분방을 통해 전 우군에 착유를 통해 전파되고 (McDonald 1975; Peeler *et al.* 2000) 주로 준임상형 및 만성 유방염을 일으킨다 (Jain 1979). 그밖의 coagulase-negative staphylococci (CNS), 환경유래 streptococci, *Corynebacterium bovis* 그리고 장내세균류는 토양, 분변 및 생식기 분비물, 깔짚, 유방 및 유두, 그리고 착유기 세척에 사용되는 오염된 물을 통해 유선조직에 침입하여 임상형 유방염을 일으킨다 (McDonald 1977; Harmon 1994; Radostitis *et al.* 1994; Watts *et al.* 2000). 특히 이중 특별한 임상증상이 나타나지 않는 준임상형 유방염은 보이지 않는 경제적 손실이 크기 때문에 우군내에서 조기에 발견하여 격리 치료하는 것이 매우 중요하다.

유방염 원인균들에 의해 유방내 감염이 일어나면, 유우의 개체분방이나 집합유에서 체세포수가 증가하게 된다. 유선상피세포와 백혈구로 구성된 체세포 중에서 유선 감염에 의한 면역반응의 일환으로 호중구와 같은 백혈구들이 증가하여 결국 유즙의 체세포수가 증가되는 것이다. 그래서 체세포 수의 측정은 신속하게 유질을 평가할 수 있는 방법으로 유방의 감염 여부를 판단하는데 널리 사용된다. 실제로 체세포수 검사 또는 California Mastitis Test (CMT)를 실시한 후 분방별, 개체별 그리고 집합유의 원유에 대한 유방염 원인균의 종류와 항균제 감수성 시험 결과는 여러 연구자들에 의해 보고되었다 (석 등 1981; 강 등 1986; 최 등 1986; 김 1989; 김 등 1992; 이 등 1997; 고와 김 1991; 구 등 1997; 김 등 1998; 강 등 2001). 그러

나 조사시기, 지역, 계절, 목장의 사양관리 및 검사방법에 따라 원인균의 종류 및 항균제감수성 결과가 달라질 수 있다. 그러므로 이 연구에서는 전남 및 충남 성환 지역에서 사육하고 있는 유우를 대상으로 유방염 원인균의 분포 상황을 조사하고, 이들 분리균주에 대한 항균제의 감수성 양상을 조사하여 유방염의 치료 및 예방대책의 기초자료를 얻고자 실시하였다.

2. 재료 및 방법

1. 실험 목장 및 실험 동물

2000년 1월부터 2002년 11월 사이에 나주, 영광, 영암, 함평 및 충남 성환 지역의 총 366두 Holstein 유우 (1,357분방)로부터 착유 전에 원유를 채취하였다. 그 중 체세포수와 CMT를 통해 체세포수가 20만 이상인 것과 CMT 검사 결과 양성인 총 214두 (418 분방)의 분방 유즙을 대상으로 하였다.

2. 체세포수의 측정 및 CMT 검사

분방별 유즙의 체세포수는 Fossomatic 300 (Foss Electric Co, Denmark) 기기를 이용하여 측정하였고 CMT 검사는 유즙과 동량의 CMT 시약을 백색검사판에 혼합하여 그 반응도를 판정기준표에 따라 판정하였다.

3. 원유의 미생물학적 검사

원유의 미생물학적 검사는 먼저 채취한 유즙이 잘 섞이도록 균질화시킨 후 멸균 면봉에 적셔 5% 면양혈액이 첨가된 혈액천배지에 도말하였다. 원유를 도말한 배지는 37°C에서 24시간 배양한 후 형성된 집락의 형태에 따라 새로운 배지에 계대 배양하였다. 순수배양된 집락은 집락의 성상 및 용혈성의 유무를 기록하고 그람 염색과 catalase, oxidase 실험을 통하여 그람양성 구균과 간균 및 그람음성 구균과 간균으로 1차 분류한 뒤 coagulase, MacConkey agar growth, motility, salicin, trehalose, Voges-Proskauer 시험, Oxidation-Fermentation 시험, 당분해 시험 및 균동정기 (BBL CrystalTM, USA)를 이용하여 동정하였다.

4. 분리균의 항균제 감수성 시험

분리된 각각의 세균에 대한 항균제 감수성 검사는 Kirby-Bauer 디스크 확산법 (Bauer *et al.* 1966)을 이용하여 실시하였다. 분리균을 Mueller-Hinton 한천배지에 도말하여 37°C에서 배양한 후 억제대의 크기를 판독하였다. 항균제 감수성 검사에는 Sensi-Disc™ (BBL, USA)로 amoxicillin, ampicillin, cephalothin, cefazolin, erythromycin, gentamicin, kanamycin, penicillin, norfloxacin, trimethoprim/sulfamethoxazol (SXT), tetracyclin, neomycin, enrofloxacin 등 13종의 항균제를 사용하였으며, 결과의 판독은 항균제 디스크 제작회사의 판정기준에 따라 감수성, 중등도, 내성의 3단계로 구분하였다.

3. 결 과

체세포수 20만 이상 또는 CMT 양성인 총 418 분방에서 분리된 유방염 원인균은 표 3-1과 같다. 452개의 분리균주 중 CNS가 155주 (34.3%)로 가장 많았다. *S. aureus*는 55주 (12.2%), *S. hyicus*와 *S. intermedius*는 42주 (9.3%)이었고 *Streptococcus* spp.는 38주 (8.4%)로서 주된 유방염 원인균인 *Staphylococcus* spp.와 *Streptococcus* spp.의 분리율은 64.2%로 조사되었다. 또한 그람 음성균 중 coliform과 noncoliform의 수는 각각 21주 (4.6%)와 36주 (8.0%)이었다. 또한 *Micrococcus* spp.는 45주 (10.0%)이었고 *Corynebacterium* spp.는 19주 (4.2%), *Bacillus* spp.는 15주 (3.3%) 그리고 *Listeria monocytogenes*는 3주 (0.7%)이었다. 그밖에 *Aerococcus viridans*는 2주, *Gemella morbillorum*, *Leuconostoc citreum* 그리고 *Pediococcus* spp.가 각각 1주씩 분리되었다.

분방 유즙에서 분리된 *Staphylococcus* spp.의 분포는 표 3-2와 같다. *Staphylococcus* spp.로 동정된 252주중에서 가장 높은 분리율을 나타낸 것은 *S. aureus*로 55주 (21.8%)이었고 그 다음으로 *S. simulans* 45주 (17.9%), *S. hyicus*와 *S. haemolyticus* 각각 24주 (9.5%), *S. lentus* 22주 (8.7%), *S. auricularis* 20주 (7.9%), *S. intermedius* 18주 (7.2%) 그리고 *S. xylosus* 9주 (3.6%)순이었다.

분방 유즙에서 분리된 *Streptococcus* spp.의 분포는 표 3-3과 같다. 총 39주의 분리균 중에서 *S. uberis*가 14주 (35.9%)로 가장 많았고 그 다음으로 *S. agalactiae*

와 *S. suis*가 4주 (10.2%)씩 분리되었다.

분방 유즙에서 분리된 그람 음성 간균중 coliform과 noncoliform의 분포는 표 3-4와 같다. Noncoliform (63.2%)이 coliform (36.8%)보다 더 많았다. Coliform중에서 가장 많이 분리된 균은 *Escherichia coli*로 14주 (24.6%)이었고 그 다음은 *Enterobacter* spp.로 5주 (8.8%)이었다. Noncoliform은 *Acinetobacter lwoffii* 12주 (21.0%), *Shigella* spp. 4주 (7.0%) 그리고 *Pseudomonas* spp. 3주 (5.2%) 순으로 각각 분리되었다.

분방 유즙에서 분리된 *Streptococcus* spp.의 분포는 표 3-3과 같다. 총 39주의 분리균 중에서 *S. uberis*가 14주 (35.9%)로 가장 많았고 그 다음으로 *S. agalactiae* 와 *S. suis*가 4주 (10.2%)씩 분리되었다.

분방 유즙에서 분리된 그람 음성 간균중 coliform과 noncoliform의 분포는 표 3-4와 같다. Noncoliform (63.2%)이 coliform (36.8%)보다 더 많았다. Coliform중에서 가장 많이 분리된 균은 *Escherichia coli*로 14주 (24.6%)이었고 그 다음은 *Enterobacter* spp.로 5주 (8.8%)이었다. Noncoliform은 *Acinetobacter lwoffii* 12주 (21.0%), *Shigella* spp. 4주 (7.0%) 그리고 *Pseudomonas* spp. 3주 (5.2%) 순으로 각각 분리되었다.

유방염 분리균에 대한 항균제 감수성 시험 결과는 표 3-5와 같다. CNS에 감수성 있는 항균제는 amoxicillin (89.0%), cephalothin (88.4%) 그리고 cefazolin (82.2%)이었고 *S. aureus*에 감수성 있는 항균제는 cephalothin (94.5%), amoxicillin (92.7%) 그리고 cefazolin, gentamicin, norfloxacin이었다. *Streptococcus* spp.에 감수성 있는 약제 amoxicillin (76.3%)이었고 coliform은 amoxicillin과 SXT가 각각 81.0%의 감수성을 나타냈다. 그밖에 *Bacillus* spp.와 *Enterococcus* spp.에 감수성 있는 항균제는 norfloxacin (93.3%)과 ampicillin (75.0%)이었다.

전체 분리균에 대한 항균제 감수성 시험 결과는 amoxicillin (82.6%)과 cephalothin (74.0%)이 비교적 높은 감수성을 보였고 erythromycin에는 저항성을 보였다.

Table 3-1. Distribution of microorganisms isolated from 418 quarter milk samples of 214 Holstein cows

Microorganisms	No of isolates (%)	
Cogulase-negative staphylococci	155	(34.3)
<i>Staphylococcus aureus</i>	55	(12.2)
<i>Staphylococcus hyicus</i>	24	(5.3)
<i>Staphylococcus intermedius</i>	18	(4.0)
<i>Streptococcus</i> spp.	38	(8.4)
<i>Enterococcus</i> spp.*	12	(2.7)
Coliforms	21	(4.6)
Noncoliforms	36	(8.0)
<i>Micrococcus</i> spp.	45	(10.0)
<i>Corynebacterium</i> spp.	19	(4.2)
<i>Bacillus</i> spp.	15	(3.3)
<i>Listeria monocytogenes</i>	3	(0.7)
<i>Lactococcus</i> spp.**	6	(1.3)
<i>Aerococcus viridans</i>	2	(0.4)
<i>Gemella morbillorum</i>	1	(0.2)
<i>Leuconostoc citreum</i>	1	(0.2)
<i>Pediococcus</i> spp.	1	(0.2)
Total	452	(100.0)

* *Enterococcus faecium* (7), *Enterococcus faecalis* (2), *Enterococcus durans* (1), *Enterococcus avium* (1), *Enterococcus amnigenus* (1).

** *Lactococcus lactis* spp. *hordniae* (5), *Lactococcus lactis* spp. *lactis* (1).

Table 3-2. Distribution of *Staphylococcus* spp. isolated from 418 quarter milk samples of 214 Holstein cows

Microorganisms	No of isolates (%)	
<i>Staphylococcus aureus</i>	55	(21.8)
<i>Staphylococcus hyicus</i>	24	(9.5)
<i>Staphylococcus intermedius</i>	18	(7.2)
<i>Staphylococcus simulans</i>	45	(17.9)
<i>Staphylococcus haemolyticus</i>	24	(9.5)
<i>Staphylococcus lentus</i>	22	(8.7)
<i>Staphylococcus auricularis</i>	20	(7.9)
<i>Staphylococcus xylosus</i>	9	(3.6)
<i>Staphylococcus hominis</i>	3	(1.2)
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	2	(0.8)
<i>Staphylococcus saccharolyticus</i>	2	(0.8)
<i>Staphylococcus saprophyticus</i>	2	(0.8)
<i>Staphylococcus gallinarum</i>	1	(0.4)
<i>Staphylococcus lugdunensis</i>	1	(0.4)
<i>Staphylococcus warneri</i>	1	(0.4)
Other Staphylococci	23	(9.1)
Total	252	(100.0)

Table 3-3. Distribution of *Streptococcus* spp. isolated from 418 quarter milk samples of 214 Holstein cows

Microorganisms	No of isolates (%)	
<i>Streptococcus agalactiae</i>	4	(10.2)
<i>Streptococcus uberis</i>	14	(35.9)
<i>Streptococcus suis</i>	4	(10.2)
<i>Streptococcus dysagalactiae</i>	3	(7.7)
<i>Streptococcus porcinus</i>	3	(7.7)
<i>Streptococcus mutans</i>	3	(7.7)
<i>Streptococcus equi</i>	1	(2.6)
<i>Streptococcus pyogenes</i>	1	(2.6)
<i>Streptococcus salivarius</i>	1	(2.6)
Other streptococci	5	(12.8)
Total	39	(100.0)

Table 3-4. Distribution of gram negative rod isolated from 418 quarter milk samples of 214 Holstein cows

Microorganisms		No of isolates (%)	
Coliforms	<i>Escherichia coli</i>	14	(24.6)
	<i>Enterobacter</i> spp.	5	(8.8)
	<i>Klebsiella</i> spp	2	(3.5)
	subtotal	21	(36.8)
Noncoliforms	<i>Acinetobacter lwoffii</i>	12	(21.0)
	<i>Pseudomonas</i> spp.	3	(5.2)
	<i>Shigella</i> spp.	4	(7.0)
	<i>Serratia marcescens</i>	2	(3.5)
	<i>Yersinia pestis</i>	2	(3.5)
	<i>Yersinia enterocolitica</i>	1	(1.8)
	<i>Brevundimonas vesicularis</i>	1	(1.8)
	<i>Burkholderia pseudomallei</i>	1	(1.8)
	<i>Kluyvera cryocrescens</i>	1	(1.8)
	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	1	(1.8)
	Other gram-negative rods	8	(14.0)
	subtotal	36	(63.2)

Table 3-5. Antimicrobial susceptibility of microorganisms isolated from 418 quarter milk samples of 214 Holstein cows

Microorganisms	No. of isolates	No. of susceptible isolates (%)												
		AM	AMC	CF	CZ	E	ENO	GM	K	N	NOR	P	SXT	Te
<i>S. aureus</i>	55	44 (80.0)	51 (92.7)	52 (94.5)	48 (87.3)	4 (7.3)	43 (78.2)	48 (87.3)	40 (72.7)	41 (74.5)	48 (87.3)	41 (74.5)	44 (80.0)	41 (74.5)
CNS	155	92 (59.4)	138 (89.0)	137 (88.4)	128 (82.6)	74 (47.7)	82 (52.9)	115 (74.2)	97 (62.6)	87 (56.1)	117 (75.5)	81 (52.3)	111 (71.6)	93 (60.0)
Other staphylococci*	42	26 (61.9)	39 (92.9)	37 (88.1)	37 (88.1)	23 (54.8)	26 (61.9)	30 (71.4)	28 (66.7)	26 (61.9)	30 (71.4)	23 (54.8)	35 (83.3)	16 (38.1)
<i>Streptococcus</i> spp.	38	19 (50.0)	29 (76.3)	17 (44.7)	21 (55.3)	7 (18.4)	17 (44.7)	24 (63.2)	16 (42.1)	16 (42.1)	21 (55.3)	16 (42.1)	17 (44.7)	14 (36.8)
Coliforms	21	8 (38.1)	17 (81.0)	11 (52.4)	16 (76.2)	2 (9.5)	12 (57.1)	18 (85.7)	12 (57.1)	11 (52.4)	18 (85.7)	3 (14.3)	17 (81.0)	6 (28.6)
Noncoliforms	36	10 (27.8)	23 (63.9)	14 (38.9)	17 (47.2)	4 (11.1)	14 (38.9)	23 (63.9)	22 (61.1)	14 (38.9)	21 (58.3)	14 (38.9)	19 (52.8)	18 (50.0)
<i>Micrococcus</i> spp.	45	26 (57.8)	31 (68.9)	28 (62.2)	20 (44.4)	14 (31.1)	11 (24.4)	19 (42.2)	11 (24.4)	9 (20.0)	17 (37.8)	31 (68.9)	15 (33.3)	18 (40.0)
<i>Corynebacterium</i> spp.	19	6 (31.6)	13 (68.4)	12 (63.2)	6 (31.6)	3 (15.8)	4 (21.1)	9 (47.4)	7 (36.8)	6 (31.6)	7 (36.8)	6 (31.6)	4 (21.1)	4 (21.1)
<i>Bacillus</i> spp.	15	8 (53.3)	13 (86.7)	12 (80.0)	12 (80.0)	3 (20.0)	8 (53.3)	13 (86.7)	8 (53.3)	11 (73.3)	14 (93.3)	7 (46.7)	13 (86.7)	9 (60.0)
<i>Enterococcus</i> spp.	12	9 (75.0)	8 (66.7)	4 (33.3)	4 (33.3)	1 (8.3)	3 (25.0)	6 (50.0)	3 (25.0)	3 (25.0)	5 (41.7)	7 (58.3)	5 (41.7)	4 (33.3)
<i>Lactococcus</i> spp.	6	6 (100.0)	5 (83.3)	6 (100.0)	5 (83.3)	0 (0.0)	3 (50.0)	4 (66.7)	1 (16.7)	1 (16.7)	3 (50.0)	4 (66.7)	3 (50.0)	1 (16.7)
<i>Listeria</i> spp.	3	2 (66.7)	2 (66.7)	1 (33.3)	2 (66.7)	1 (33.3)	0 (0.0)	2 (66.7)	0 (0.0)	0 (0.0)	2 (66.7)	2 (66.7)	2 (66.7)	1 (33.3)
Total	447	256 (57.3)	369 (82.6)	331 (74.0)	316 (70.7)	136 (30.4)	223 (49.9)	311 (69.6)	245 (54.8)	225 (50.3)	303 (67.8)	235 (52.6)	285 (63.8)	225 (50.3)

CNS, coagulase-negative staphylococci.

* *S. hyicus* (24), *S. intermedium* (18).

AM, ampicillin; AMC, amoxicillin; CF, cephalothin; CZ, cefazolin; E, erythromycin; ENO, enrofloxacin; GM, gentamicin; K, kanamycin; NEO, neomycin; NOR, norfloxacin; P, penicillin; SXT, trimethoprim/sulfamethoxazole; Te, tetracycline.

4. 고 찰

유방내 감염을 일으키는 많은 원인균들 중에서 *Staphylococcus* spp.와 *Streptococcus* spp.에 의해 일어나는 유방염이 많은 것으로 알려져 있다 (Jain 1979; Bramley and Dood 1984; Radostitis *et al.* 1994; Britten 1998).

*Staphylococcus*속에 의한 유방염 원인균 중에서 *S. aureus*는 *S. agalactiae*와 같이 가장 흔한 유방내 감염의 원인체 (Smith 1983)로서 세계적으로 낙농산업에 막대한 경제적 손실을 일으킨다 (Twomey *et al.* 2000). 높은 전염성을 갖는 이 세균은 유선조직에 침입하여 독소를 생산하고 준임상형 및 만성유방염을 일으킨다. 또한 이 균은 분만 전·후에 일어나는 임상형 유방염의 주요 원인균이다 (Nickerson *et al.* 1995). 이 균의 감염원은 감염된 분방이며, 착유를 통해 전 우군에 전파된다. 그밖에 CNS, *S. hyicus* 그리고 *S. epidermidis* 균들은 유두와 착유자의 손과 주위 환경에 존재하면서 숙주 면역능이 저하될 때 기회감염을 일으킨다 (Jain 1979; Radostitis *et al.* 1994; 김 등 1998). 최근 미국에서의 연구 결과를 보면 *S. aureus*와 다른 포도상구균들은 채취된 원유의 20.4%에서 분리되었고 분리된 원인체 중 42%를 차지한다 (Williamson *et al.* 1997).

*Streptococcus*속에 속하는 균 중에서 유방염 유증에서 많이 분리되는 균은 *S. agalactiae*, *S. dysagalactiae* 그리고 *S. uberis* 등이다 (Harmon 1994). 그중 *S. agalactiae*는 우유와 상피세포에서 증식하여 아급성 및 만성 유방염을 일으키고 이 환된 유선조직은 우유 생산이 감소되고 무유증이 될 수 있다 (Jain 1979). *S. dysagalactiae*와 *S. uberis*는 유두의 피부와 집합유에서 쉽게 발견되며 감염된 분방과 관련되어 증가한다 (Britten 1998). 또한 이 균들은 피부상처, 토양, 분변 및 생식기 분비물에 존재하다가 유선내로 침입하여 유방염을 일으키는데 (McDonald 1977), 환경유래연쇄상구균 감염증의 50%가 임상증상을 나타낸다 (Harmon 1994).

국내 유방염 원인균 중 *Staphylococcus* spp.와 *Streptococcus* spp.에 대한 분리 결과는 서울근교지역에서 11.7%와 36.3% (정 등 1970), 성환지역에서 50.4%와 3.5% (석 등 1981), 경기지역에서 50.0%와 18.0% (김 1988), 서울 경기 일원에서 53.2%와 4.9% (김 1989), 강원지역에서 50.9%와 39.4% (고와 김 1991), 경기 및 강원도에서 56.1%와 14.8% (김 등 1992), 경기, 충청, 전라도 지역에서 46.6%와 16.2% (문 등 1997) 그리고 제주지역에서 54.1%와 18.9% (강 등 2001)이었다. 이

연구결과 *Staphylococcus* spp.와 *Streptococcus* spp.의 분리율은 55.8%와 8.4%로서 이들 주 유방염 원인균의 분리율은 64.2%로 조사되었다. 또한 *Staphylococcus* spp. 중에서 전염성 유방염 원인균으로 중요한 *S. aureus*의 분리율은 12.2%로 조사되었는데, 이 결과는 강 등 (1986)의 20.6%보다는 월등히 낮았으며, 석 등 (1981)의 18.3%, 고와 김 (1991)의 14.4%보다는 낮아 분리율이 점차 감소되고 있음을 알 수 있다. 이는 농가에서 유방염 감염우의 지속적인 감시와 예방으로 그 발생률을 줄인 결과 나타난 현상으로 사료된다. 그러나 유두와 착유 환경에 존재하면서 기회감염을 일으키는 (Jain 1979; Smith 1983) CNS는 34.3%로서 유방염 원인균중 가장 많이 분리되었고 이는 다른 연구자 (석 등 1981; 강 등 1986; 구 등 1997; 문 등 1997)의 연구결과인 15.2~39.5%와 비교해 볼 때 차이가 있었다. CNS 중에서 Chaffer 등 (1999)은 *S. chromogenes*와 *S. haemolyticus*가 가장 흔하게 분리되었다고 하였고, 김 등 (1997)은 *S. haemolyticus*의 분리빈도가 가장 높다고 하였으며, 최 등 (1986)은 *S. simulans*의 분리율이 가장 높다고 하였다. 이 연구에서도 *S. simulans*의 분리율이 17.9%로 가장 높게 조사되었다. 이와 같이 CNS중에서 균종들의 분포율의 차이는 조사지역, 시기 및 유방염 치료를 위해 사용된 항균제에 따른 차이로 생각된다. 그러나 주된 유방염의 원인균이 *Staphylococcus* spp.와 *Streptococcus* spp.이었다는 점에서는 이 연구에서도 비슷한 결과가 나타났다.

유질을 저하시키는 그람음성 세균중 중요한 장내세균류로는 *E. coli*, *Klebsiella* spp. *Enterobacter* spp. 등이 있으며, 70~80%가 임상형으로 된다 (Harmon 1994). 이처럼 높은 발생률은 유우의 면역상태와 토양, 깔짚, 유두 및 유방, 착유기 세척을 위해 사용된 오염된 물 등과 같은 환경적 요인과 관련된다 (Elbers *et al.* 1998). 실제 여름철 수해지역에서 유방염 원인균을 분리한 결과 장내세균류가 32.3% (구 등 1997)이었고, 이스라엘의 임상형 유방염 감염우에 대한 조사 결과 장내세균류가 60.2% (Shpigel *et al.* 1998)로 가장 높게 조사되어 일반적인 감염 양상과는 달리 환경성 유방염 원인균의 분리율이 많았다. 이처럼 연구자마다 감염률과 원인균의 분리 양상이 다른 것은 조사시기, 지역, 세균분리 방법에 따른 차이에 의한 것으로 사료된다.

과거 *Sterptococcus* spp.에 속해 있다가 현재 독립된 genus로 재분류된 *Enterococcus* spp.와 *Lactococcus* spp.는 착유환경으로부터 오염되는 환경성 세균으로 현재 유방염 원인 세균으로 그 중요성이 증가되고 있다. 이 연구에서는

Enterococcus spp.중 *E. faecium*과 *E. faecalis*가 가장 많이 분리되었는데, 이는 장 등 (2001)이 보고한 바와 같이 전체 275균주의 *Enterococcus* spp.중에서 이 두 가지 균이 주요 원인균이었다는 보고와 유사하였다. 이와같이 이들 균 뿐만아니라 coliform과 같은 장내세균에 의한 유방염의 발생은 착유자의 위생관리 소홀이나 유방 주위에 분변의 오염이 증가되기 때문에 위생적인 착유관리를 통해 이 균들에 의한 유방염 발생을 줄일 수 있을 것으로 생각된다.

유방염 분리균에 대한 항균제 감수성 시험 결과는 여러 연구자들 사이에 차이가 있다. 김 등 (1992)은 *S. aureus*에 대한 감수성 있는 약제는 gentamicin과 cephalothin이었다고 하였고 *Staphylococcus* spp.에 대한 시험 결과, Todhunter 등 (1993)은 nitrofurantoin, kanamycin, tetracycline 그리고 novobiocin에 감수성이 있다고 하였고 Trinidad 등 (1990)은 cephalothin, erythromycin, gentamicin 및 tetracycline 등에 100% 감수성을 나타냈다고 하였다. 또한 김 등 (1997)은 methicillin에 민감한 반응을 보였고 oxacillin과 kanamycin에도 감수성을 보였다고 하였고, 고와 김 (1991)은 cephalothin에 감수성이 있었다고 하였다. 그리고 *Streptococcus* spp.에 대한 항균제 감수성 시험 결과, 김 (1989)은 cephalothin에 아주 민감한 감수성을 보였고 erythromycin, novobiocin 및 penicillin에도 감수성을 나타냈다고 하였고 고와 김 (1991)은 penicillin, ampicillin cephalothin에 대하여 100% 감수성을 나타냈다고 하였다. 이 연구 결과 *S. aureus*, CNS 그리고 *Streptococcus* spp.에 대한 감수성 있는 항균제는 amoxicillin과 cephalothin이었고 전체 분리균에 대한 항균제 시험 결과에서도 비교적 높은 감수성을 보인 항균제로 각각 조사되었다. 이와 같이 같은 균종에 대해서도 감수성 있는 약제가 다른 것은 유방염 원인균의 약제 감수성 양상이 같은 종의 세균에서도 매우 다양하고 지역 또는 개체별로 사용하는 치료약제가 다르기 때문이며 (Hinckley *et al.* 1985), 현재 일부 축산농가에서 항균제 감수성 결과와 무관한 항균제를 쓰는 경우가 많아 이에 따른 항균제 오·남용으로 생긴 내성 균주의 증가에 의한 것으로 생각된다.

유방내 염증은 유량 감소 뿐만 아니라 우유 폐기 및 치료비 등과 같은 많은 경제적 손실을 가져온다. 원유의 품질은 정기적인 체세포 검사를 통한 준임상형 유방염 감염우를 선별, 관리하는 방법을 통해 향상시킬 수 있으며, 신속하고 정확한 유방염 원인균의 분리 동정과 항균제 감수성 검사 결과를 기초로 적절한 항균제를 선택하여 치료함으로써 유방염의 발생을 줄일 수 있을 것으로 사료된다.

5. 결 론

나주, 영광, 영암, 함평 및 충남 성환 지역의 총 Holstein 유우 366두 (1,357분방)에서 유즙을 채취하여 체세포수 20만 이상 또는 CMT 양성인 총 214두 (418 분방)에 대한 유방염 원인균의 분리 및 항균제 감수성 시험을 실시하였다.

452개의 분리균주 중 CNS가 34.3%로 가장 많았고 *S. aureus*는 12.2%, *S. hyicus*와 *S. intermedius*가 9.3%, *Streptococcus* spp.가 8.4%이었다. 또한 coliform과 noncoliform은 각각 4.6%와 8.0%이었고 *Micrococcus* spp.는 10.0%, *Corynebacterium* spp.는 4.2%, *Bacillus* spp.는 3.3% 그리고 *L. monocytogenes*는 0.7%이었다. *Staphylococcus* spp.로 동정된 252주중에서 가장 높은 분리율을 나타낸 것은 *S. aureus*로 21.8%이었고 그 다음으로 *S. simulans* 17.9%, *S. hyicus*와 *S. haemolyticus* 각각 9.5%, *S. lentus* 8.7%, *S. auricularis* 7.9%, *S. intermedius* 7.2% 그리고 *S. xylosus* 3.6%순이었다. 또한 *Streptococcus* spp.의 분포는 *S. uberis*가 35.9%로 가장 많았고 *S. agalactiae*와 *S. suis*가 각각 10.2%씩 분리되었다. 그리고 noncoliform (63.2%)이 coliform (36.8%)보다 더 많았으며, coliform중에서는 *E. coli* (24.6%)가, noncoliform 중에서는 *A. lwoffii* (21.0%)가 각각 가장 많이 분리되었다. 유방염 분리균에 대한 항균제 감수성 시험 결과, CNS에 대한 감수성 있는 항균제는 amoxicillin (89.0%)과 cephalothin (88.4%)이었고 *S. aureus*에 대한 감수성 있는 항균제는 cephalothin (94.5%), amoxicillin (92.7%)이었다. *Streptococcus* spp.에 감수성 있는 약제는 amoxicillin (76.3%)이었고 coliform은 amoxicillin (81.0%)과 SXT (81.0%)가 감수성을 나타냈다. 그밖에 *Bacillus* spp.와 *Enterococcus* spp.에 대한 감수성 있는 항균제는 norfloxacin (93.3%)이었다. 전체 분리균에 대한 항균제 감수성 시험 결과는 amoxicillin (82.6%)과 cephalothin (74.0%)이 비교적 높은 감수성을 보였고 erythromycin에는 저항성을 보였다.

제 4 절 기존 유두컵 라이너의 물리화학적 특성 조사

1. 서 론

착유기는 맥동기, 유두컵 및 라이너를 포함한 착유유니트와 착유시 진공압을 공급하는 진공펌프 등으로 구성된다. 이중 라이너는 착유기의 중요한 구성요소 (Spencer and Jones 2000)중 하나로 유두컵의 양끝에 고정되어 있으면서 압력이 증가하면 라이너는 더욱 팽팽해지고 (Mein *et al.* 1983) 라이너에 적용되는 진공압과 대기압에 의해 개방과 폐쇄가 반복되어 일어난다 (Butler *et al.* 1992; Butler and Adley 1993). 이러한 라이너의 유두에 대한 주기적인 마사지와 팽창으로 인해 유두조직내에 체액의 축적을 막고 음압상태에서 혈액과 림프 순환을 촉진시켜 (Mein *et al.* 1983; Rasmussen *et al.* 1998; Spencer and Jones 2000), 결국 착유를 통해 우유가 배출된다. 따라서 유두와 직접 접촉하고 있는 라이너의 사용기간은 두께, 고무재질의 경도, 크기와 같은 물리적 성질에 의해 영향을 받을 수 있으며, 열탕이나 소독수와의 반응에서 생성될 수 있는 새로운 화합물에 대한 확인은 고품질 원유의 생산과 유방의 건강 향상을 위하여 매우 중요하다.

Petukhov 등 (1990)은 라이너의 재질을 실리콘으로 했을 때 투명한 재질의 사용으로 착유기의 적절한 제거 시기를 알 수 있어서 유방염 발생을 감소시킬 수 있었다고 하였다. 또한 착유기 운용상의 문제로 체세포수가 높았던 목장에서 라이너가 찢어지고, 탄력성이 감소하는 등 라이너의 수명 초과로 인한 임상형 유방염이 발생했던 농가가 약 80% 전후인 것으로 조사되었는데 (문 등 1996), 이와 같은 연구결과는 라이너의 재질이 유방염 발생과 관련이 있음을 시사한다. 그래서 라이너를 선택할 때는 이러한 재질 및 유두의 형태학적 특성을 고려해야 한다 (Levesque 1998).

라이너들은 천연고무나 합성고무 등과 같은 고무원료 물질에 경화제나 유기물질 등을 혼합시켜 제조한 혼합물로서 첨가된 물질의 종류와 조성비에 따라 라이너의 수명이 결정된다. 그리고 라이너는 빛, 오존, 착유 횟수, 유지방, 염소계 소독제에 의해 손상을 받는다 (Levesque, 1998). 결국 라이너는 사용 횟수가 증가함에 따라 신축성과 반응력이 감소하게 되는데, 이는 사용시간의 경과에 따라 원래의 성질과

는 다른 양상을 보이는 고무의 시효현상 (aging) 때문으로 사용시간의 초과는 고무 내부의 화학적 성질이나 결합구조 등의 변화에 의해 최초 재료의 특성치에도 변화를 가져오게 된다 (김 1999). 그래서 노후된 라이너의 정기적인 교체는 신축성과 탄력성을 회복함으로써 효율적인 착유를 할 수 있어 우유의 생산성을 증가시키고 유질을 향상시킬 수 있다 (김 등 1998).

따라서 유방염과 관계가 있는 라이너의 재질을 향상시키기 위해서는 기존 라이너 재질의 물리화학적 특성에 대한 연구가 필요하지만 이에 대한 연구는 아직까지 보고되어있지 않고 있으며, 따라서 라이너의 재질을 향상시키기 위해서는 먼저 라이너 제조에 이용된 재료 물질에 관한 분석이 필요하다. 일반적으로 라이너와 같은 고분자 물질의 물리화학적 성질을 분석하기 위해서 다양한 분석기를 이용한다. 라이너의 물리적 성질을 분석하기 위해서는 경도 (hardness), 피로도 (fatigue to failure) 측정 그리고 인장강도 (tensile strength)나 신장률 (elongation) 측정이 이용되며, 라이너에 대한 화학적 성질을 분석하기 위해서는 적외선분광광도계 (Choi and Roland 1997), 기체크로마토그래피 및 열중량분석기 등과 같은 분석기기를 이용한다. 실제 Ghebremeskel와 Hendrix (1997)는 천연고무와 스타이렌부타디엔고무의 함량을 결정하기 위해 적외선분광광도계와 pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)를 사용하였고, Schwartz (1983)는 천연고무, 스타이렌부타디엔고무, 부타디엔고무, 부틸고무 및 ethylenepropylenediene (EPDM)고무를 분석하기 위해 열중량분석기와 pyrolysis GC를 이용하였다.

이 연구에서는 현재 사용중인 라이너의 물리적 화학적 성질을 알아보기 위하여 시판되는 라이너중에서 수입 및 국산제품을 선택하여 라이너 재질의 물리화학적 성질을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

가. 실험재료

라이너의 물리화학적 성질을 분석하기 위하여 현재 시판되고 있는 국산과 수입 제품 8가지를 사용하였으며, 라이너들은 통상 A, B, C, D, E, F, G 그리고 H로 표기하였다. 보통 라이너와 같은 고무제품의 제조에 사용되는 고무원료의 화학명 및 구조식은 표 4-1에 나타내었다.

Table 4-1. Chemical name and chemical structure of the macromolecule used in commercial rubber products

Name	Chemical name	Chemical structure
Natural rubber (NR)	cis-1,4-polyisoprene	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$
Polyisoprene (IR)	cis-1,4-polyisoprene	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$
Polybutadiene (BR)	polybutadiene	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$
SBR	Poly(butadiene-co-styrene)	$[(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_3(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)]_n$
Nitrile rubber (NBR)	Poly(butadiene-co-acrylonitrile)	$[(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_5(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}-)]_n$
Butyl rubber	Poly(isobutyl-co-isoprene)	$[(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-)_3(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-)]_n$

나. 라이너의 재원

실험에 사용된 라이너들의 무게를 측정하고 길이 및 두께는 각각 두 부분으로 나누어 측정하였다. 한 부분은 유두컵 내부에 삽입되는 부분 (X)이고 또 다른 부분은 유두컵 외부로 빠져나와 있는 부분 (Y)이다 (Fig 4-1).

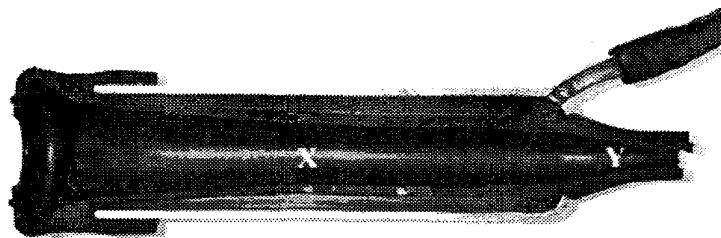


Fig 4-1. Photograph of a teatcup liner.
X, internal liner; Y, external liner.

다. 라이너의 물리적 성질 (physical properties) 조사

1) 경도 측정

라이너의 단단함을 나타내는 척도인 경도시험은 Hardness Tester (Model JIS A, Japan)를 이용하여 5회 이상 측정하여 그 평균값을 구하였다.

2) 피로도 측정

각 라이너들을 일정한 크기로 절단한 다음, Fatigue to failure tester (K-49 Monsanto, USA)를 이용하여 25℃에서 한 cycle당 100번씩 반복 굴신을 주어 손상 되는 cycle을 측정하였다.

3) 인장강도와 신장률 측정

라이너가 끊어질 때까지 걸리는 힘을 측정하는 인장강도와 끊어질 때까지 늘어나는 정도를 측정하는 신장률은 Tensile tester (Instron 6021)를 이용하여 유두컵 내부에 삽입된 부분과 유두컵 외부로 빠져나와 있는 부분으로 나누어 측정하였다.

라. 기존 라이너의 화학적 성질 (chemical properties) 조사

1) 적외선분광광도계에 의한 분석

라이너의 화학적 구조를 확인하기 위하여 먼저 각각의 라이너에 대한 적외선 흡수스펙트럼을 측정하였다. 각 라이너에 대한 적외선흡수스펙트럼은 2 g의 라이너 재료를 10 ml의 톨루엔에 녹힌 다음, 미리 제조한 KBr 펠렛에 코팅시켜 말린 후 Infrared spectrophotometer (Bio-rad exacalibur FTS 3000)를 이용하여 측정하였다.

2) 기체크로마토그래피에 의한 분석

측정조건은 각 라이너들이 고체상태의 고무제품이기 때문에 먼저 각각의 라이너를 주입시키기 전에 550℃로 순간 가열시켜 기체화시킨 다음, DB-5 column (0.25 μm × 50 m)을 이용하여 분리한 후, FID detector를 이용하여 검출하였다. 분리조건은 column의 온도를 60~200℃까지 분당 8℃씩 승온시키면서 HP 5890 기체크로마토그래피 (Hewlett Packard, Avondale, USA)를 이용하여 측정하였다.

3) 열중량분석기에 의한 분석

라이너의 열중량분석은 Thermal analysis system (Perkin Elmer 7 Series, USA)으로 실시하였다. 분석조건은 10~15 mg의 라이너 재료를 100℃에서 처음 8분 동안 등온으로 대기시킨 다음, 700℃까지 분당 40℃로 승온시키면서 마지막 700℃에서 2분간 대기시킨 후 측정하였으며, 운반기체로는 300℃까지는 N₂를 그리고 300~570℃사이에 O₂로 바꿔 측정하였다.

3. 결 과

각 라이너들의 무게, 길이 및 두께를 포함한 재원은 각 제조회사에 따라 차이가 있었으며, 그 결과는 표 4-2에 나타났다. 라이너의 무게는 88~121 g으로 평균 104 g이었다. 라이너의 전체 길이는 유두컵에 삽입된 부분과 외부로 나온 부분을 합하여 평균 138 mm이었고 몸통부분의 두께는 2.2 mm, 4.0 mm로 차이가 없었으나 도입부 내경은 라이너의 종류에 따라 20~26 mm로 차이가 있었다.

Table 4-2. Specification and kinds of the liners used in this study

Liner	Weight (g)	Internal liner (mm)			External liner (mm)	
		Length	Diameter	Thickness	Diameter	Thickness
A	88.0	135.0	21.0	2.0	10.0	4.0
B	115.0	135.0	23.5	3.0	10.0	4.0
C	110.0	145.0	22.5	2.0	14.0	4.0
D	121.0	145.0	20.0	2.0	13.0	4.0
E	106.0	135.0	20.0	2.0	10.0	4.0
F	103.0	135.0	26.0	2.0	9.5	4.0
G	92.5	140.0	24.0	2.0	9.0	4.0
H	97.4	135.0	21.1	2.5	10.0	4.0
Mean	104.1	138.1	22.3	2.2	10.7	4.0

가. 경도 및 피로도 시험

8가지 종류의 라이너들에 대한 경도 및 피로도 시험 결과는 표 4-3과 같다. 라이너들의 경도는 50~67이었는데, A사 제품이 50으로 가장 낮았고, G 제품이 67로 가장 높았다. 피로도 시험 결과는 38~1,185 cycle까지 다양하게 조사되었는데, H사 제품이 1,185 cycle로 가장 높았고, G사 제품이 38 cycle로 가장 낮았다.

Table 4-3. Hardness and fatigue to failure of liners used in this study

Liner	Hardness	Fatigue to failure (cycle)*
A	50	807
B	58	199
C	55	757
D	58	274
E	61	762
F	59	199
G	67	38
H	66	1,185
Mean	59	528

*1 cycle = 100 times/min.

나. 인장강도 및 신장률

라이너의 인장강도와 신장률은 표 4-4에 나타내었다. 측정 재료의 측정시편의 위치에 따라 약간의 차이가 있었으나 큰 차이는 보이지 않았다. 인장강도는 라이너 C가 167.2 kgf/cm²로 가장 높았으며, 그 다음으로 라이너 E가 162.4 kgf/cm² 이었다. 그러나 라이너 G와 H는 100 kgf/cm² 이하로 다른 제품에 비해 상대적으로 낮았다. 신장률은 라이너 H가 572.2%로 가장 높았으며, 대부분의 제품이 약 500%정도이었으나, 라이너 G는 357.0%로 가장 낮았다.

Table 4-4. Tensile strength and elongation of liners used in this study

Liner	Tensile strength (kgf/cm ²)			Elongation (%)		
	X	Y	Average	X	Y	Average
A	184.5	134.2	159.4	555.5	488.6	522.0
B	117.7	104.2	111.0	420.6	402.8	411.7
C	175.7	158.6	167.2	484.9	439.7	462.3
D	125.6	136.6	131.1	437.4	436.9	437.2
E	165.1	159.7	162.4	478.8	471.3	475.0
F	149.2	141.2	145.2	546.4	543.4	544.9
G	93.1	107.2	100.1	343.6	369.9	357.0
H	105.7	87.7	91.7	613.2	532.2	572.2
Mean	139.6	128.7	133.5	485.1	460.6	472.8
±SD	± 33.9	± 26.3	± 29.6	± 85.9	± 60.3	± 71.7

X, internal liner; Y, external liner.

다. 적외선분광광도계에 의한 분석

고분자성 물질인 라이너 재질의 화학적 조성과 고무원료의 구조를 확인하기 위하여 적외선분광광도계를 이용하여 각각의 라이너에 대한 적외선흡수스펙트럼을 측정하였다. 먼저 NR, SBR, BR 그리고 NBR의 적외선 흡수스펙트럼을 측정하여 그 결과를 그림 4-2~4-5에 나타내었다. 그리고 원료고무들에 대해서도 동일한 조건에서 적외선 흡수스펙트럼을 측정하였다. 먼저 라이너 A의 적외선 흡수스펙트럼은 그림 4-6에 나타난 바와 같이, 700 cm^{-1} 에서 styrene의 피크가 관찰되었고 966 cm^{-1} 에서 C=C 이중결합의 trans 구조 피크가, 그리고 912 cm^{-1} 에서 vinyl 피크가 관찰되었으며, 3026 cm^{-1} 에서 방향족 C-H 결합의 신축운동에 기인한 흡수띠가 관찰되는 것으로 보아 SBR이 함유되어 있음을 알 수 있다. 그리고 739 cm^{-1} 에서 C=C 이중결합의 cis 구조가 관찰되는 것으로 보아 BR이 함유되었다고 할 수 있다. 또한 837 cm^{-1} 에서 cis-isoprene의 특성 피크가 관찰된 것은 천연고무도 함께 존재한다는 것을 의미한다. 그리고 라이너 B, C, D, E, F 및 G에 대한 적외선 흡수 스펙트럼은 그림 4-7~4-12에서와 같이 2239 cm^{-1} 에서 $\text{C}\equiv\text{N}$ 삼중결합의 신축운동에 기인하는 흡수띠가 관찰되었는데, 이는 이 라이너들의 제조에 사용된 원료 고무에는 $\text{C}\equiv\text{N}$ 삼중결합의 작용기인 nitrile기가 포함되어 있음을 보여주고 있다. 또한 970 cm^{-1} 에서 C=C 이중결합의 trans 구조 특성 흡수띠가 크게 관찰되고 2922 cm^{-1} 에서 aliphatic C-H 결합의 신축운동에 기인한 흡수띠가 관찰되면서, 3026 cm^{-1} 에서 방향족 C-H 결합의 신축운동에 기인한 흡수띠가 관찰되지 않는 것으로 보아 오로지 지방족 화합물에 nitrile기만 포함하고 있는 한가지 종류의 원료 고무가 사용된 것으로 추측된다. 그러나 라이너 H에 대한 흡수스펙트럼은 그림 4-13에서와 같이 1010 cm^{-1} 에서 실리콘 고무의 특성 피크인 Si-O의 진동운동에 기인한 흡수띠가 관찰되는 것으로 보아, 라이너 H의 제조에는 실리콘고무 (silicon rubber)가 사용되었음을 알 수 있다.

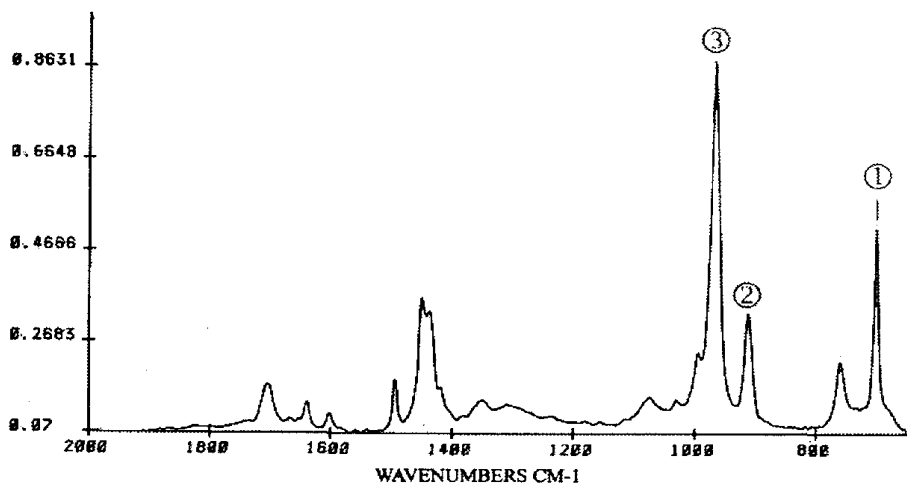


Fig 4-2. IR Spectrum of SBR.

①, styrene peak; ②, vinyl peak; ③, trans C=C double bond peak

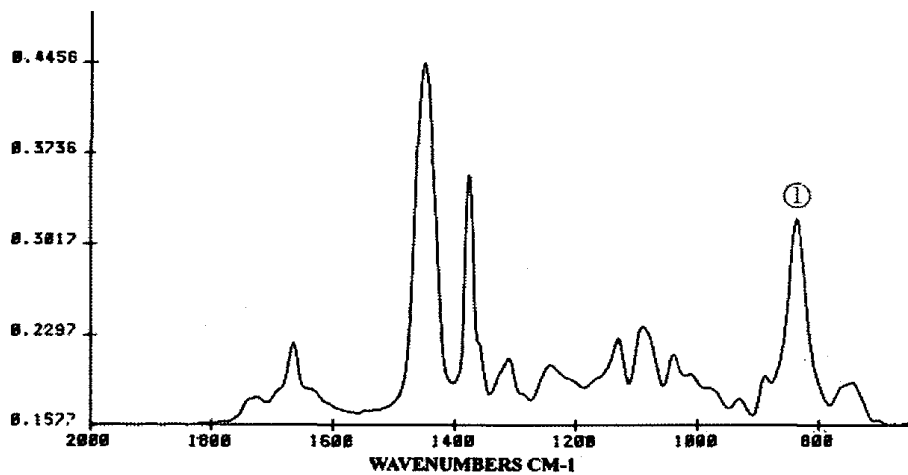


Fig 4-3. IR Spectrum of NR.

①, cis-isoprene peak.

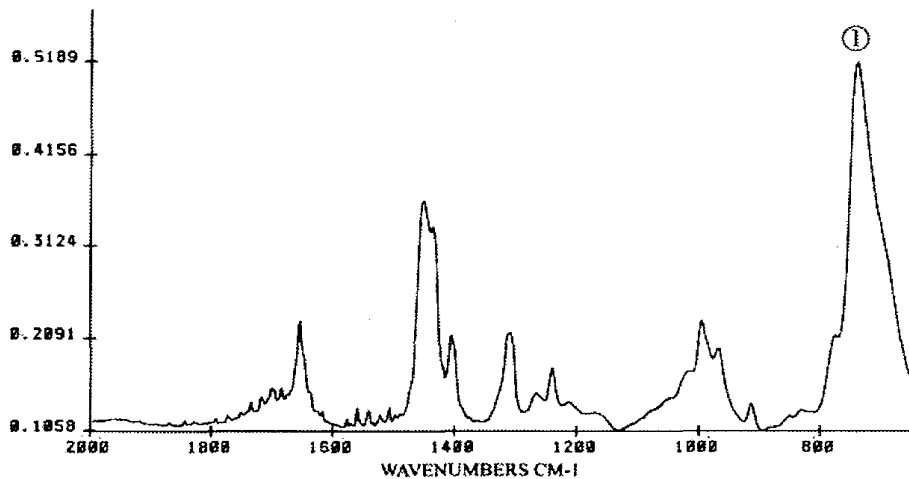


Fig 4-4. IR Spectrum of BR.
739 cm^{-1} , cis C=C double bond peak.

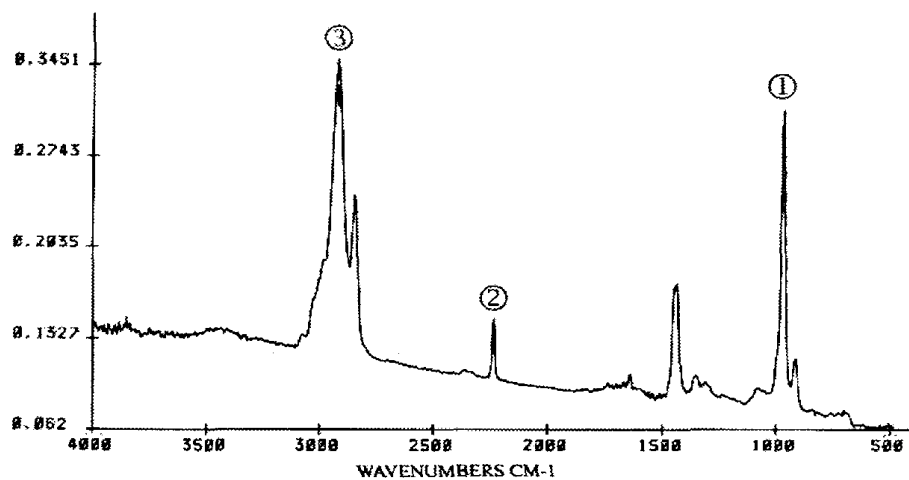


Fig 4-5. IR Spectra of NBR.
①, trans C=C double bond peak; ②, C≡N triple bond peak; ③, aliphatic C-H peak.

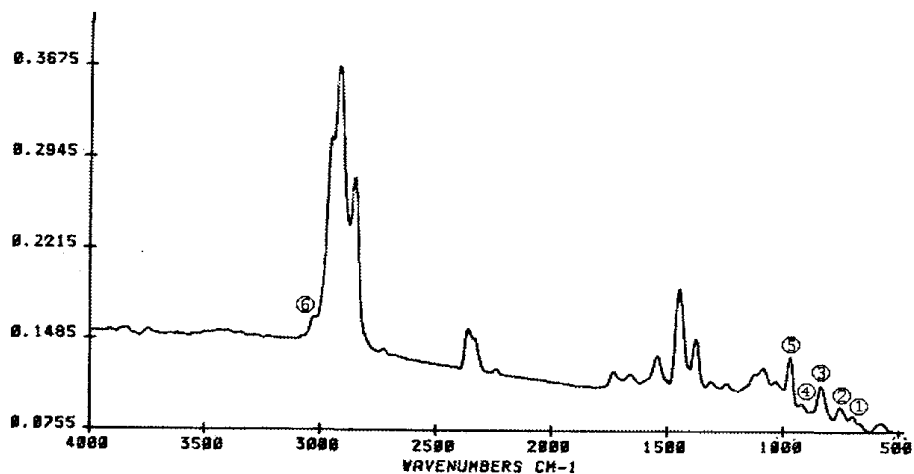


Fig 4-6. IR Spectra of liner A.

①, styrene peak; ②, cis C=C double bond peak; ③, cis-isoprene peak; ④, vinyl peak; ⑤, trans C=C double bond peak; ⑥, aromatic C-H peak.

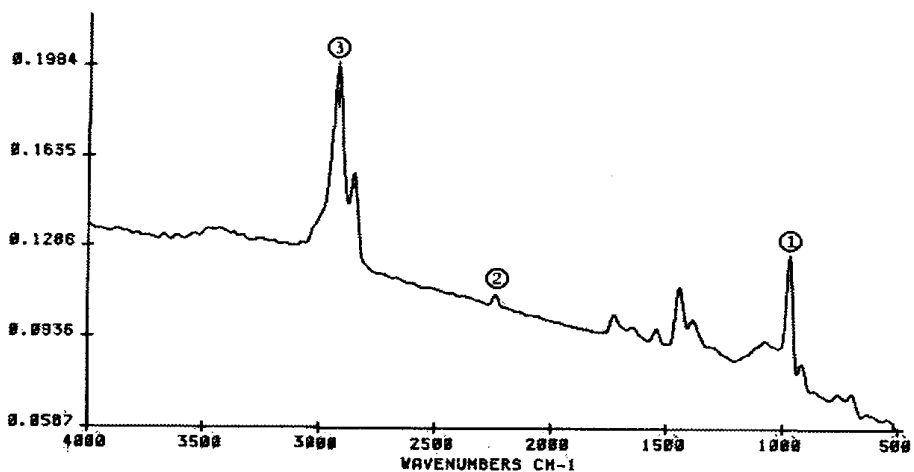


Fig 4-7. IR Spectra of liner B.

①, trans C=C double bond peak; ②, C≡N triple bond peak; ③, aliphatic C-H peak.

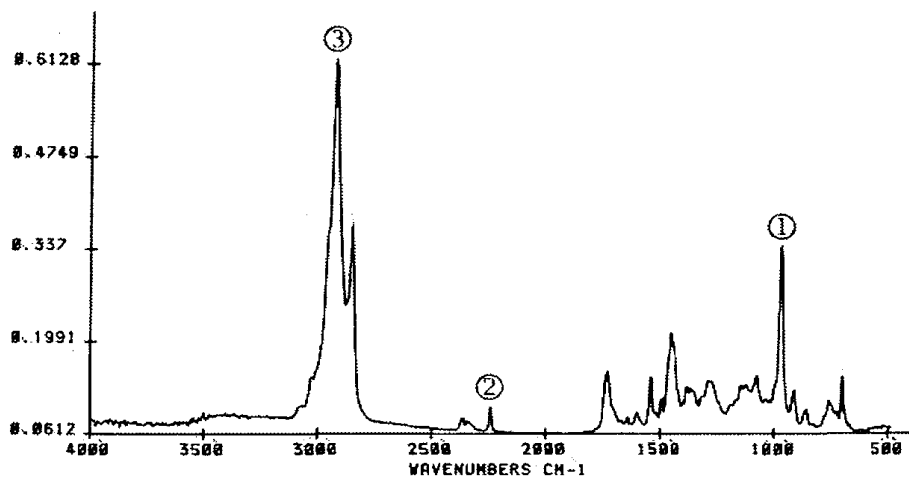


Fig 4-8. IR Spectra of liner C.

①, trans C=C double bond peak; ②, C≡N triple bond peak; ③, aliphatic C-H peak.

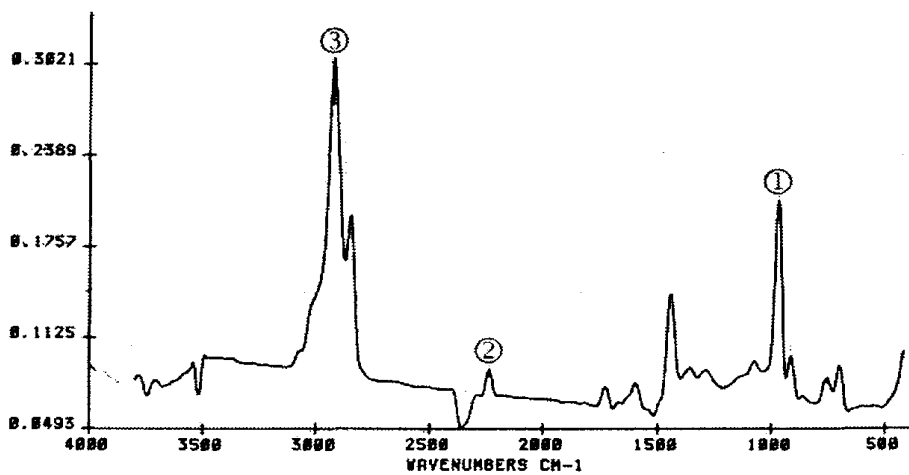


Fig 4-9. IR Spectra of liner D.

①, trans C=C double bond peak; ②, C≡N triple bond peak; ③, aliphatic C-H peak.

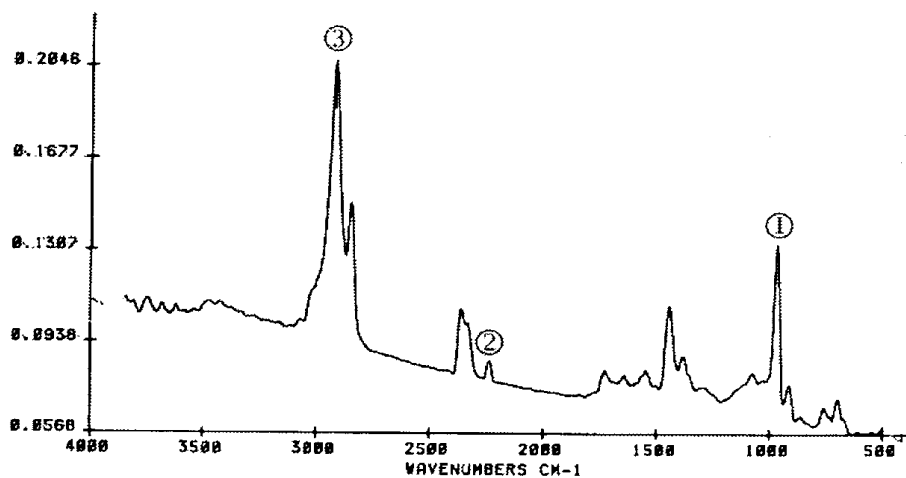


Fig 4-10. IR Spectra of liner E.

①, trans C=C double bond peak; ②, C≡N triple bond peak; ③, aliphatic C-H peak.

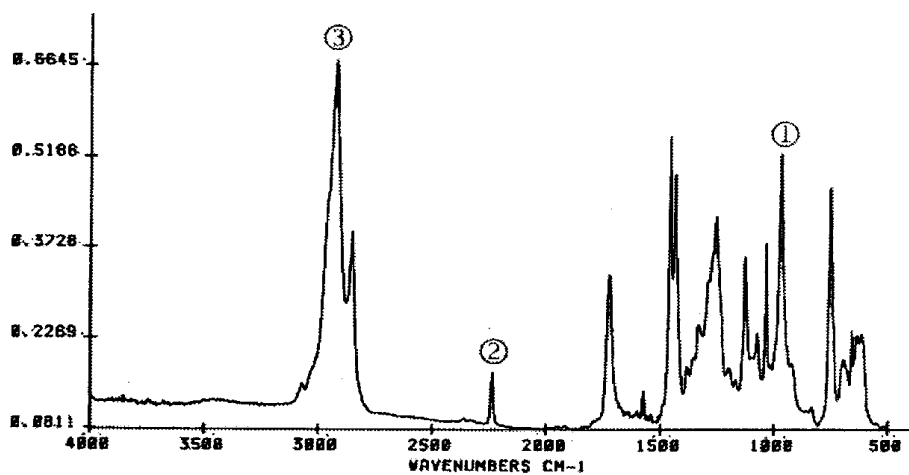


Fig 4-11. IR Spectra of liner F.

①, trans C=C double bond peak; ②, C≡N triple bond peak; ③, aliphatic C-H peak.

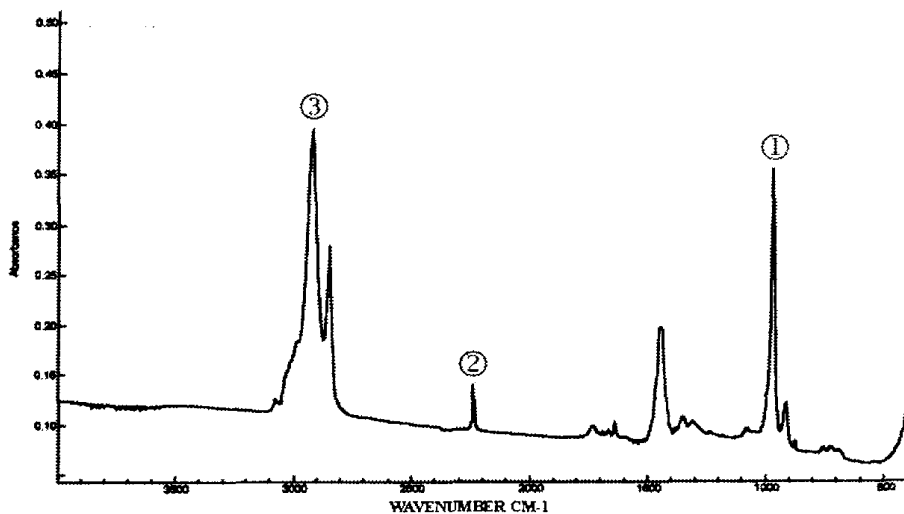


Fig 4-12. IR Spectra of liner G.

①, trans C=C double bond peak; ②, C≡N triple bond peak; ③, aliphatic C-H peak.

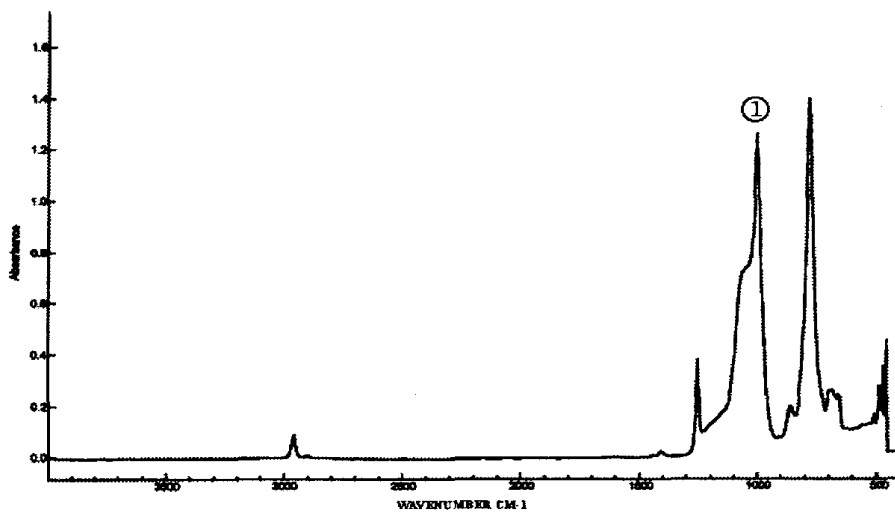


Fig 4-13. IR Spectra of liner H.

①, Si-O peak.

라. 기체크로마토그래피에 의한 분석

적외선흡수스펙트럼 결과, 라이너 A는 SBR, NR 및 BR이, 라이너 B~G는 NBR의 원료고무가, 그리고 라이너 H는 실리콘 고무가 라이너 제조에 이용된 것으로 해석할 수 있었는데, 이들 라이너의 정확한 정량·정성분석을 위해 기체크로마토그래피를 이용하여 측정하였다.

그림 4-14~4-21의 기체크로마토그램에서 보여주고 있는 바와 같이 각 라이너들의 기체크로마토그램은 여러 가지 다양한 피크를 나타내고 있다. 그리고 그림 4-22~4-25에는 동일한 조건에서 측정된 표준 재료인 SBR, NR, BR 및 NBR 고무에 대한 기체크로마토그램을 나타내었다.

그림 4-22의 SBR에 대한 기체크로마토그램은 1.6분대, 6.9분대에서 매우 큰 피크를 보여주고 있는데 이는 각각 1,3-butadiene과 styrene에 의한 피크로 알려져 있으며, 그림 4-23의 NR에 대한 기체크로마토그램은 1.9분대와 10.1분대의 머무름 시간에서 피크가 관찰되는데 이 피크들은 각각 isoprene과 dipentene의 피크로 알려져 있다. 그리고 그림 4-24의 BR에 대한 기체크로마토그램은 1.6분대에서 피크를 나타내었다. 또한 그림 4-25의 NBR에 대한 기체크로마토그램은 1.6분대, 1.9분대 및 6.9분대에서 피크가 나타남을 알 수 있었다. 따라서 각각의 표준 재료에 대해 측정된 기체크로마토그램의 머무름 시간에 따른 피크를 그림 4-14~4-21의 각 라이너에 대한 기체크로마토그램의 머무름 시간 및 피크와 비교한 결과, 그림 4-14에 나타낸 라이너 A의 경우에는 NR, SBR 및 BR의 특성 피크가 모두 측정되었으며, 피크 넓이에 대한 분석결과 NR:SBR:BR의 조성비가 3:1:1로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 반면에 라이너 B~G의 경우에는 10분대의 NR 피크와 7분대의 SBR 피크가 전혀 관찰되지 않으면서 1.6분대에서 1,3-butadiene 피크가 관찰되지 않았다는 사실로부터 라이너 B~G의 경우에는 모두 NBR의 고무에 의해 제조되어 있음을 확인할 수 있었다.

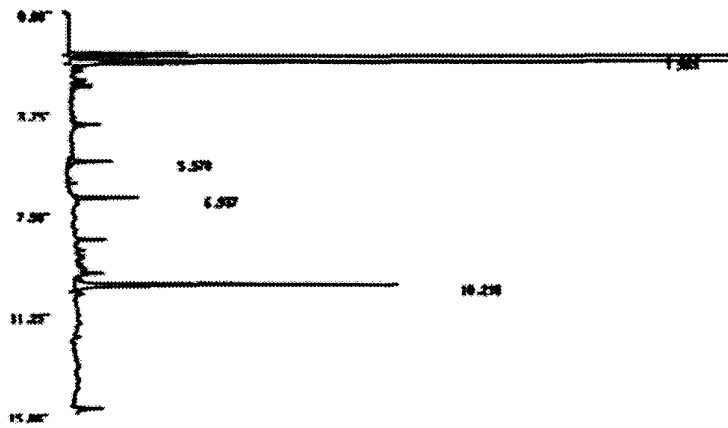


Fig 4-14. Gas chromatogram of liner A.

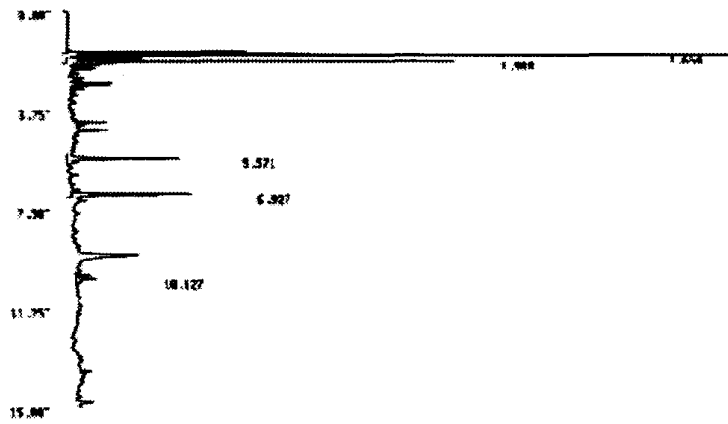


Fig 4-15. Gas chromatogram of liner B.

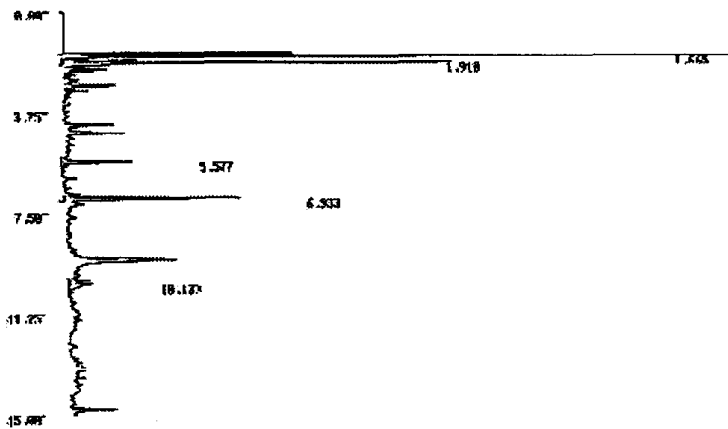


Fig 4-16 Gas chromatogram of liner C.

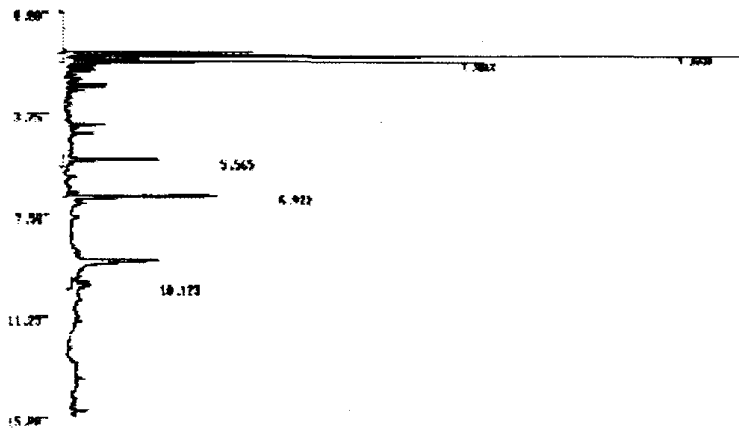


Fig 4-17. Gas chromatogram of liner D.

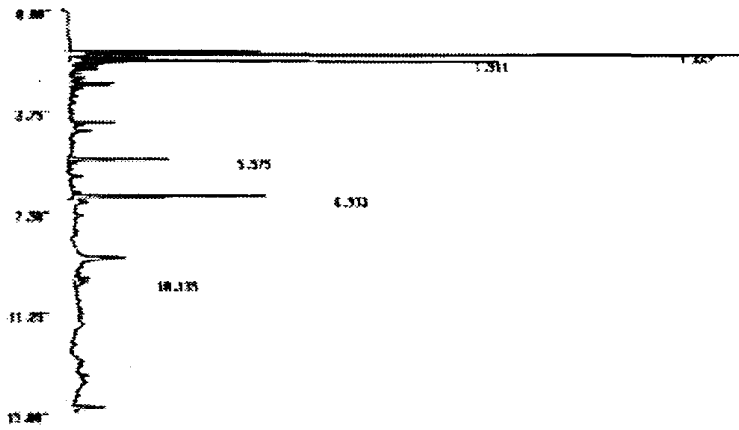


Fig 4-18. Gas chromatogram of liner E.

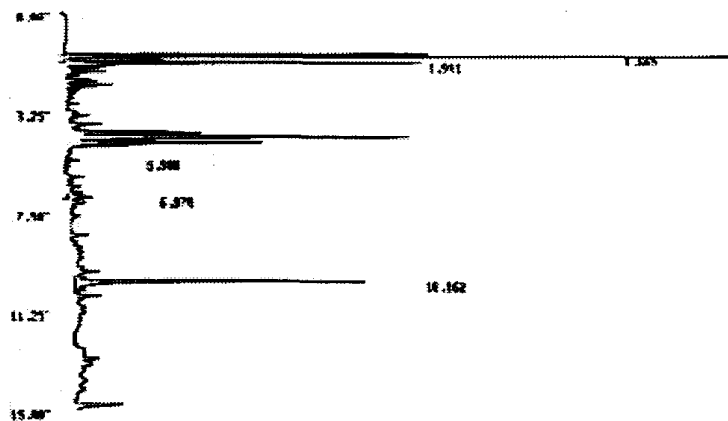


Fig 4-19. Gas chromatogram of liner F.

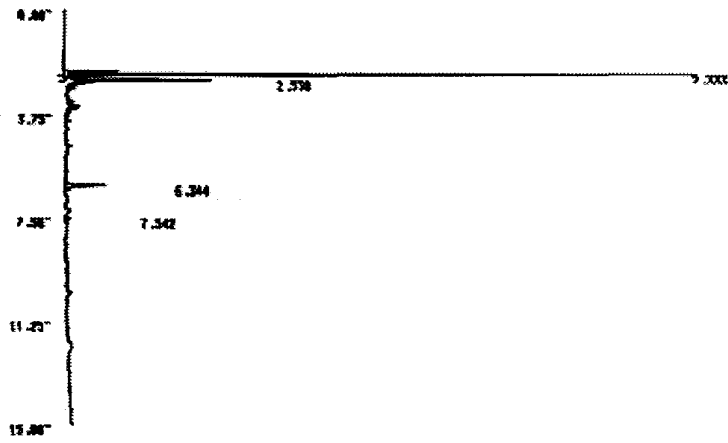


Fig 4-20. Gas chromatogram of liner G.

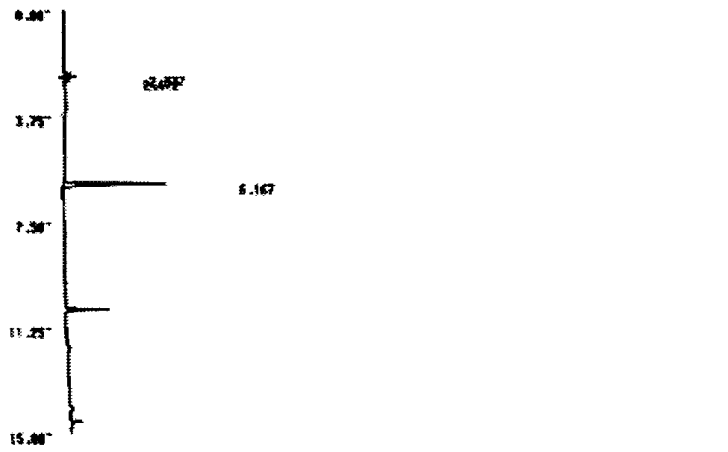


Fig 4-21. Gas chromatogram of liner H.

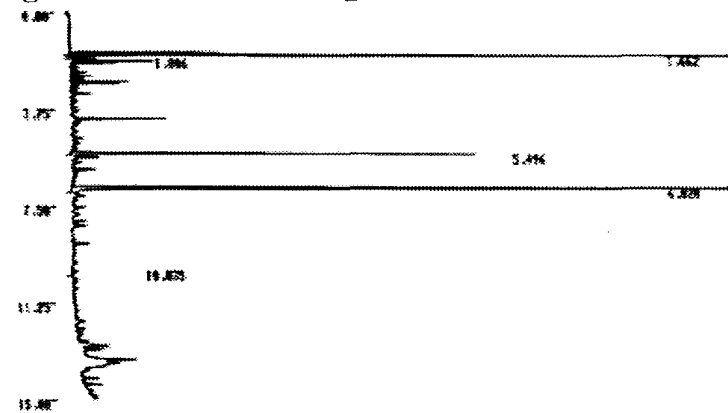


Fig 4-22. Gas chromatogram of SBR.

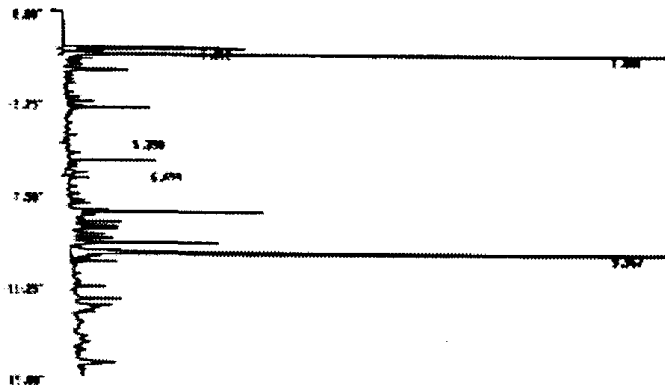


Fig 4-23. Gas chromatogram of NR.

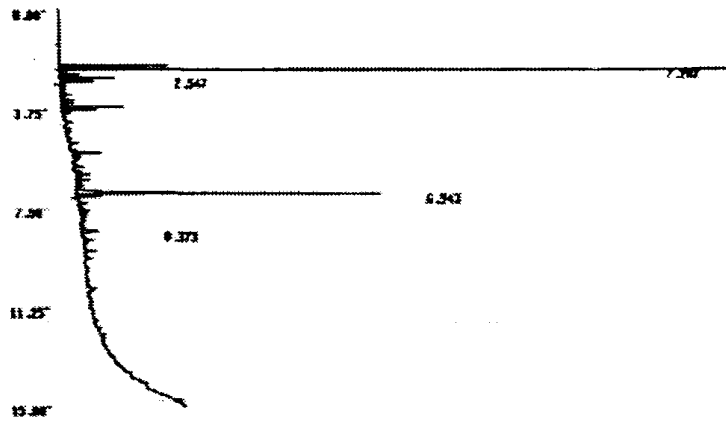


Fig 4-24. Gas chromatogram of BR.

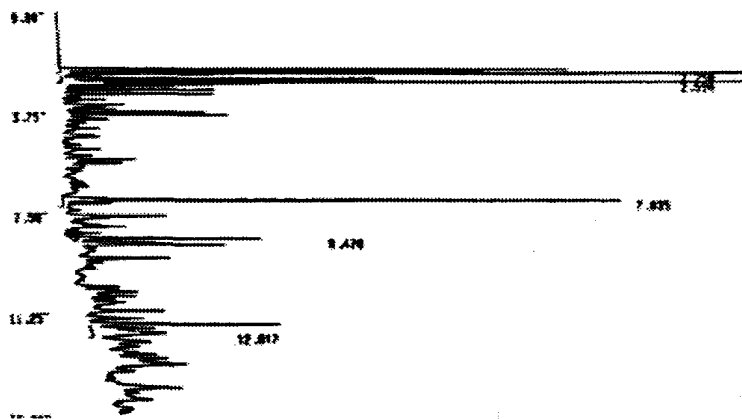


Fig 4-25. Gas chromatogram of NBR.

마. 열중량분석기에 의한 분석

적외선흡수스펙트럼 및 기체크로마토그램의 측정 결과 라이너에 함유된 고무원료화합물은 NR, SBR, BR 그리고 NBR이 이용되고 있음을 알 수 있었다. 그러나 이 고무원료이외에 라이너에 존재하는 다른 혼합물의 종류를 확인하기 위하여 열중량분석기를 이용해 분석한 결과는 그림 4-26에 나타내었다. 그 결과 각 라이너 속에 포함된 원료고무의 양, 유기물, 카본블랙 (탄소) 및 재 (ash)를 포함한 화합물 질들의 종류와 비율을 분석하여 계산한 결과는 표 4-5에 나타내었다. 라이너 H를 제외한 나머지 라이너들의 제조에 카본블랙이 첨가되었는데, 라이너 F에 가장 많이 이용되었고 라이너 A에는 가장 적게 첨가되어 있었다. 또한 유기물의 양도 라이너 F에 가장 많이 이용되었고 라이너 H에는 가장 적게 첨가되어 있었다.

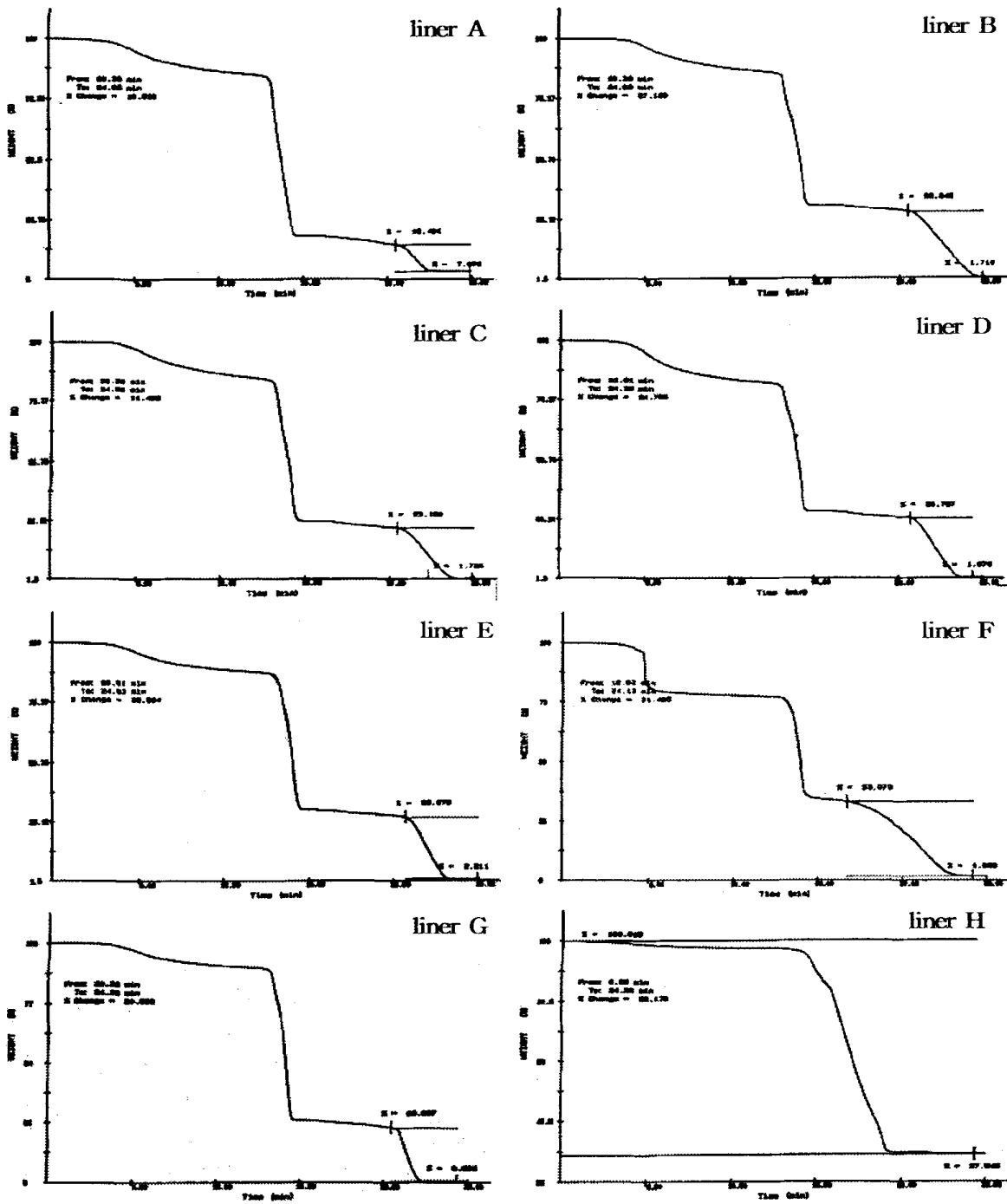


Fig 4-26. TGA thermograms of liners.

Table 4-5. Amount of the other compounds per rubber raw material 100 contained in the various liners

Liner	mass of rubber raw material		Organic compounds	Carbon	Ash
A	NR:SBR:BR	60:20:20	28.0	15.9	11.4
B	NBR	100	43.9	55.0	2.6
C	NBR	100	44.9	40.7	2.4
D	NBR	100	43.7	48.2	2.6
E	NBR	100	31.6	48.6	3.2
F	NBR	100	65.5	78.4	2.7
G	NBR	100	14.9	20.7	8.0
H	Silicon	100	4.3	-	37.3

4 고 찰

유두와 직접 접촉되는 부분인 라이너는 그 재질, 형태 및 크기가 다양하다. 그래서 유두의 크기와 맞지 않거나 재질의 탄력성이 떨어지는 라이너는 유두에 손상을 일으켜 젖소 자체 방어 능력을 감소시켜 유방염의 발생을 증가시킬 수 있다. 그래서 라이너를 선택할 때는 이러한 재질 및 유두의 형태학적 특성과 더불어 맥동수, 진공압과 라이너의 직경 및 길이가 고려되어야 한다 (Levesque 1998). 라이너는 원료고무, 충전제 (보강제), 유기물, 가황제 등 다양한 화합물이 혼합된 고분자성 물질인데, 라이너 제조에 사용된 화합물의 종류나 조성비에 따라 수명은 달라진다. 그래서 라이너 재질에 대한 물리화학적 특성 조사는 기존 라이너의 재질의 분석뿐만 아니라 앞으로 더 나은 재질을 개발하기 위한 기초 자료로서 활용될 수 있으며 이를 통해 라이너와 관련된 유방염의 발생을 예방할 수 있다. 따라서 기존 라이너

제품의 경도, 피로도, 인장강도 및 신장률과 같은 물리적 특성과 적외선분광광도계, 기체크로마토그래피 그리고 열중량분석기를 이용하여 화학적 특성을 조사하였다.

현재 사용하고 있는 라이너들의 도입부 내경은 20~26 mm로 라이너에 따라 차이가 있었다. 이는 유두크기와 관련되는데, 보통 라이너의 직경은 착유 후의 유두의 직경보다 1~2 mm 이하인 것이 좋다 (Levesque 1998). 현재 시판되고 있는 8가지 라이너들의 경도는 50~67 정도로 타이어와 같은 고무제품보다 다소 무르고 지우개와 같은 고무제품보다 강한 강도를 갖는 것으로 조사되었다. 이는 라이너가 신축운동을 반복하면서 유두에 착유와 마사지를 해주어야 하는 특성 때문에 중간 정도의 경도를 가져야 하는 것으로 해석할 수 있다. 피로도 시험 결과 대부분의 라이너들은 200~800 cycle로서, 중간 정도의 경도를 가지고 있는 라이너의 특성에 비추어 볼 때 적당한 값이라고 판단된다. 하지만 라이너 H의 피로도 값은 1,185 cycle로 매우 높은 반면 라이너 G는 38 cycle로 매우 낮았는데, 이러한 결과로부터 라이너 G는 반복 굴신운동에 의해 피로가 축적되면 쉽게 파괴될 것으로 예상할 수 있다.

라이너들의 평균 인장강도는 약 140 kgf/cm^2 이었고 신장률은 약 500% 정도의 값으로서 원래의 상태에 비해 약 5배 정도까지 신장될 수 있는 물리적 성질을 갖고 있음을 알 수 있었다. 이러한 물리적 성질은 천연고무, 합성고무, polybutadiene, SBR, 니트릴 및 부틸고무 등에 충전제, 가황제 및 기타 화학물질들을 혼합하여 적절한 조건으로 배합하여 가황하면 얻을 수 있다. 한편 라이너 B, G 및 H의 인장강도는 다른 라이너들보다 낮게 측정되었는데, 인장강도가 너무 낮으면 신장력이 하락하거나 인열강도가 하락하여 라이너의 내구성도 함께 하락할 것으로 판단된다.

적외선 흡수스펙트럼은 순수한 화합물이 아닌 혼합물의 경우에는 정확한 화학구조를 알아내는 것이 쉽지는 않지만 몇 가지 특성 피크로부터 혼합물 속에 존재하는 원료고무의 성분을 추정할 수 있다. 따라서 고분자성 물질로서 여러 가지 화합물이 혼합된 라이너 재질의 화학적 조성파와 원료고무를 확인하기 위해서는 먼저 고무제품의 제조에 주로 이용하는 원료 고무들의 적외선 흡수스펙트럼을 측정하여 원료 고무들만의 특성 피크를 확인한 다음, 각각의 라이너에 대한 적외선 흡수스펙트럼을 측정하여 특성피크를 비교하는 방법이 가장 좋은 방법이다. 그 결과, 라이너 A의 적외선 흡수스펙트럼 결과 styrene 피크로부터 SBR을 (Brachaczek and Pierson 1974; Gedeon and Nguyen 1985), cis 구조의 C=C 이중결합으로부터 BR

을 확인할 수 있으며 (Binder 1966; Gedeon and Nguyen 1985), cis-isoprene의 특성 피크로부터 NR을 확인할 수 있어서 (Choi and Roland 1997; Gedeon and Nguyen 1985) 라이너 A에는 NR, SBR 및 BR이 사용된 반면, 라이너 B, C, D, E, F 및 G에 대한 적외선 흡수스펙트럼 결과 방향족 화합물을 함유하는 원료고무는 사용되지 않고 C≡N 삼중결합을 갖는 butadiene 원료고무 즉, NBR외에는 다른 원료고무가 사용되지 않은 것으로 판단할 수 있다. 그러나 라이너 H의 적외선 흡수스펙트럼은 이 실험에서 조사된 다른 라이너들의 흡수스펙트럼과는 전혀 다른 양상을 보여주었는데, 이는 라이너 H의 제조에는 SBR, NR, BR 그리고 NBR의 원료고무가 아닌 실리콘고무가 사용되었다고 생각할 수 있다 (Blokh and Mal'nev 1959; Fiorenza and Bonomi 1963).

적외선분광광도계에 의한 분석은 두 가지 이상의 화합물이 존재하는 혼합물의 경우 정성분석에 영향을 미칠 수 있기 때문에 각 라이너들과 동일한 조건에서 측정된 순수한 SBR (Schwart 1983; Ghebremeskel *et al.* 1996; Ghebremeskel and Hendrix 1997; Shield *et al.* 2001), NR (Schwart 1983; Ghebremeskel *et al.* 1996), BR (Schwart 1983) 및 NBR (Shield *et al.* 2001) 고무에 대한 기체크로마토그램을 측정하여 비교하였다. 라이너와 같은 고분자물질의 기체크로마토그램을 측정하기 위해서는 550℃로 순간 가열후 기체화시킨 다음 주입시키기 때문에 여러 가지의 분절 (fragmentation)된 다양한 피크들이 나타난다. 측정된 피크들의 머무름 시간 (retention time)과 상대적인 넓이는 각 라이너의 성분과 정량적인 관계를 암시해 주고 있는 지표이다. 따라서 각 라이너에 대해 측정된 머무름 시간과 피크의 면적은 동일한 조건에서 측정된 표준 재료인 SBR, NR, BR 및 NBR의 기체크로마토그램과 상호 비교함으로써 각 라이너에 함유된 고무의 종류와 정량적인 관계를 판단할 수 있다.

표준 재료의 기체크로마토그램 결과, SBR은 1.6분대와 6.9분대에서 1,3-butadiene과 styrene으로 알려진 매우 큰 피크가 나타났고 (Shield *et al.* 2001) NR은 isoprene과 dipentene으로 알려진 피크가 1.9분대와 10.1분대에서 관찰되었으며 (Schwart 1983; Ghebremeskel *et al.* 1996), BR은 1.7분대에서 (Schwart 1983) 그리고 NBR은 1.6분대, 1.9분대 및 6.9분대에서 각각 피크가 나타났다 (Shield *et al.* 2001). 이러한 결과와 각 라이너들의 기체크로마토그램과 비교한 결과, 라이너 A의 경우에는 NR, SBR 및 BR의 특성 피크가 모두 측정되었으며, 피크 넓이에 대한

분석결과 NR:SBR:BR의 조성비가 3:1:1로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 반면에 라이너 B~G의 경우에는 10분대의 NR 피크와 7분대의 SBR 피크가 전혀 관찰되지 않으면서 1.6분대에서 1,3-butadiene 피크가 관찰되지 않았다는 사실로부터 라이너 B~G의 경우에는 모두 NBR의 고무에 의해 제조되어 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 적외선흡수스펙트럼의 결과와 기체크로마토그램의 결과가 잘 일치함을 알 수 있었다.

라이너들은 경도, 피로도 및 신장률 등과 같은 물리적 성질을 높이기 위해 NR, BR, SBR 또는 NBR의 고무원료이외에 유기화합물이나 카본블랙 (탄소) 등과 같은 물질을 첨가하는데, 이 연구에서도 이러한 사실을 적외선분광광도계와 기체크로마토그래피를 이용해 확인하였다. 따라서 각 라이너들은 원료고무이외에 다른 화합물들이 섞여 있는 혼합물로서 이 혼합물의 양을 확인하기 위하여 열중량분석기를 이용해 분석하였다.

라이너의 열중량분석피크들은 3부분의 온도영역에서 특징적인 열분해가 일어나고 있음을 보여주고 있는데, 첫번째 온도영역인 100~300℃에서는 주로 유기물이 분해되고, 350℃ 부근에서 고무원료화합물이 분해되며, 550~570℃에서 충전제로 이용되는 카본블랙이 분해되며, 마지막 700℃에서는 라이너 속에 존재하고 있는 모든 유기성 화합물이 모두 타고남은 재 (ash)로 주로 라이너 속에 함유하고 있는 금속성 물질 (활성제로서 주로 산화아연을 사용)을 포함하게 된다. 이상의 결과를 토대로 각 라이너 속에 포함된 원료고무의, 유기물, 카본블랙 및 재 (ash)를 포함한 화합물질들의 종류와 비율을 분석한 결과, 라이너 A~G의 제조에는 카본블랙이 보강제로 첨가되었고, 유기물도 이용되었음을 알 수 있다. 그러나 라이너 H에는 충전제로 카본블랙이 전혀 첨가되지 않았고 실리카가 사용되었으며 유기물의 양도 가장 적게 첨가되어 있었다.

라이너의 수명을 향상시키기 위한 물리화학적 특성의 조합과 더불어 유두와 직접 접촉하는 송아지의 구강조건과 같은 라이너의 재질은 유두에 미치는 손상을 최소화할 수 있다. 그래서 앞으로 최적의 물성 (경도, 피로도, 인장강도 및 신장률)을 지닌 라이너 재질의 개발은 송아지의 구강 생리에 근접한 방향으로 개량되어야 하며, 이를 위해서는 더 많은 연구가 요구된다.

5. 결 론

라이너의 물리적 특성을 조사하기 위하여 경도, 피로도, 인장강도 및 신장률을 측정하였으며, 화학적 특성 조사는 적외선분광광도계, 기체크로마토그래피 그리고 열중량분석기를 이용하여 분석하였다.

라이너들의 경도는 50~67 정도로서 유두컵 라이너의 특성에 적합한 것으로 판명되었으며, 피로도는 38~1,185 cycle의 값으로 제품에 따라 차이가 많았다. 이들 제품의 인장강도는 약 140 kgf/cm² 그리고 신장률은 약 500%정도의 값을 가짐을 알 수 있었다. 적외선흡수스펙트럼과 기체크로마토그램으로부터 라이너 A는 NR, SBR 및 BR의 고무원료들이 3:1:1로 혼합되어 있었고 라이너 B~G는 모두 NBR의 고무원료로 제조되어 있음을 확인하였다. 그러나 라이너 H는 다른 라이너들과 달리 실리콘고무로 제조되어 있었다. 라이너들의 열중량분석 피크들은 3부분의 온도 영역에서 특징적인 열분해가 일어나고 있음을 보여주었으며, 이들 라이너에는 고무원료 화합물 이외에 유기물과 카본블랙 (carbon black) 또는 실리카 등이 포함되어 있었다.

제 5 절 물성이 향상된 새로운 라이너용 고무조성물 개발

1. 서 론

낙농가에서 사용하는 착유기용 유두캡 라이너 재질의 물리화학적 특성을 다양한 분석기법과 기기를 이용하여 조사하였다. 착유압, 맥동기 그리고 유두캡 라이너와 유방염과의 관계에 대해서는 많은 연구가 이루어졌지만 (McDonald 1975; Magee *et al.* 1984; Mein *et al.* 1987; Hamann and Mein 1990; Rasmussen *et al.* 1998; Rasmussen and Madsen 2000; Spencer and Jones 2000; Wilson *et al.* 2000) 착유기용 유두캡 라이너 고무조성물의 물리적 특성에 대한 연구는 드문 실정이다. 일반적으로 라이너 고무조성물이 지녀야 할 물리적 특성은 크게 4가지로 구분할 수 있다 (Mein 2000). 첫째, 고무의 일정 신장률을 유지하는데 필요한 힘으로써 고무의 딱딱한 정도와 가황 정도를 나타내는 100% 또는 300% 인장응력 (modulus)과 제품 표면이 압침 (indenter)의 침입에 저항하는 정도인 경도 (hardness)가 적정 수준으로 유지되어야 한다. 둘째, 라이너 고무의 내인열성이 우수하여 찢김 (rupture)이나 관통 (penetration)에 강해야 하고 셋째, 반복굴신에 대한 저항이 우수하여 균열 (crack)이 쉽사리 발생하지 않아야 하고 영구변형 (permanent set)이 낮아야 한다. 넷째로 라이너 고무조성물은 농가에서 사용하는 여러 종류의 소독제와 반응하지 않아야 하며 오존, 소독제 및 열에 의해 노화되었을 때에도 인장물성의 하락이 작아야 한다. 따라서 라이너 고무조성물의 물성은 표준조건과 노화조건에서 인장특성과 동적 파괴특성 평가를 통해 파악할 수 있다.

이 연구에서는 현재 시중에서 사용중인 국산 및 수입 라이너의 재질을 분석한 결과를 토대로 우수한 물성을 발휘하도록 재료를 선택하여 라이너 고무 조성물을 개발하고 표준조건과 세척용 물, 이산화염소계와 계면활성제 소독제의 노화조건에서 기존의 제품과 신개발 라이너 고무조성물의 물성을 비교평가하고, 열 노화 조건에서 신개발 라이너 고무조성물의 물리적 성질이 어떻게 변화하는가를 평가함으로써 물성이 향상된 착유기용 라이너 고무조성물을 개발하고자 실시하였다.

2. 재료 및 방법

가. 실험재료

기존의 라이너를 구성하는 주요 재료들을 여러 가지 분석기법을 이용하여 분석한 결과 대부분의 라이너에 사용된 원료고무는 아크릴로니트릴부타디엔고무 (acrylonitrile-butadiene rubber, NBR)인 것으로 분석되었으며 일부 라이너는 천연고무 (natural rubber; NR), 부타디엔고무 (butadiene rubber; BR), 스타이렌-부타디엔고무 (styrene-butadiene rubber; SBR) 등을 조합하여 제조하거나 실리콘고무 (silicone rubber, Q)를 사용하여 제조한 것으로 분석되었다. 이 연구에서는 NBR의 장점을 유지하고 단점을 보완하기 위해 삼중혼합 (Tri-blend)을 기본으로 NR/SBR/BR의 라이너 조성물 1종과 NR/EPDM/Butyl의 라이너 조성물 2종을 설계하였다 (Fig 5-1). 표 5-1에 기존 라이너에 사용된 것으로 분석된 원료고무와 이 연구에서 라이너 고무 조성물 재질 개량에 사용한 원료고무 (SMR-5CV, SBR-1712, BR-01, EPDM & Butyl)의 속명, 화학명 및 구조식을 나타내었다 (Gent 1992; Mark *et al.*, 1994; Dick 2001; 이 등 2001).

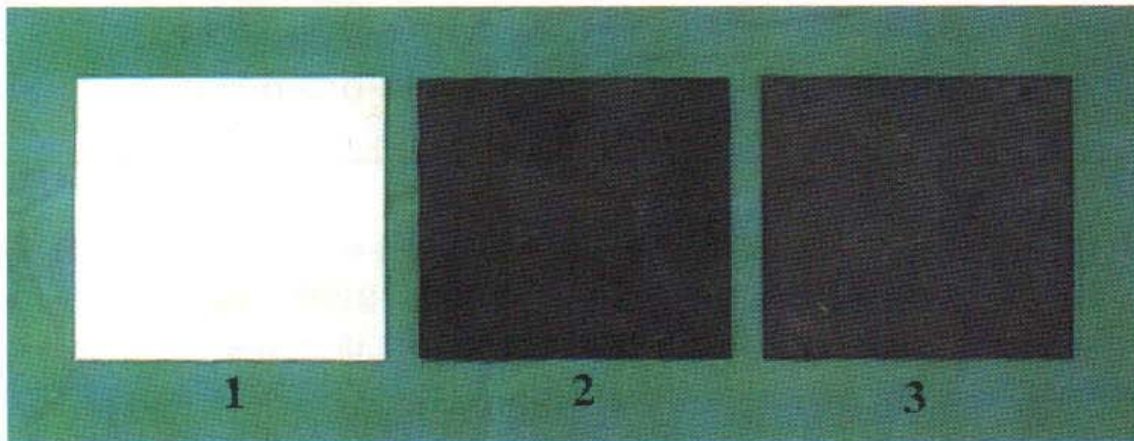


Fig 5-1. New developed liner compounds used in this study.

Table 5-1. The characteristic of rubbers used in liner compound for teat-cup

Name	Chemical name	Chemical structure
Natural rubber (NR)	Cis-1,4-polyisoprene	$\left(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right)_x$
Polybutadiene (BR)	Polybutadiene	$\left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right)_x$
Styrene-butadiene (SBR)	Poly(butadiene-co-styrene)	$\left[\left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right)_n \left(-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2- \right)_m \right]_x$
NBR	Acrylonitrile-butadiene	$\left[\left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right)_n \left(-\underset{\text{CN}}{\text{CH}_2}-\text{CH}- \right)_m \right]_x$
Butyl rubber (IIR)	Poly(isobutylene-co-iso-prene)	$\left[\left(-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2- \right)_n \left(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right)_m \right]_x$
Ethylene-propylene-diene (EPDM)	Poly(ethylene-co-propylene-co-diene)	$\left[\left(-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \right)_n \left(-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\text{CH}- \right)_m \left(-\underset{\text{HC}}{\text{C}}(\text{CH}_2)-\underset{\text{CH}}{\text{C}}(\text{CH}_2)-\text{CH}- \right)_x \right]$ <div style="text-align: center;"> </div>
Q	Silicone rubber	$\cdots -\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}-\text{O}-\underset{\text{R}}{\text{Si}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}-\text{O}-\cdots$

라이너용 고무조성물의 물성을 강화하기 위해서 사용하는 보강 충전제는 N-550 (FEF) 카본블랙 (Korea Carbon Black Co.)과 Z-175 실리카 (Germany Deggusa)를 사용하였다. 공통재료로 산화마그네슘, 스테아린산, 내 산화제 및 내 오존제의 노화방지제, 왁스 및 공정오일을 1차 배합제로 사용하였으며, 최종배합에서 황 가류를 위해 황 (free sulfur)과 촉진제로 Monsanto사의 TBBS (*N-ter-butyl-2-benzothiazole sulfenamide*)를 첨가하였다. 고무 조성물의 가황계는 사용하는 유황과 촉진제 비율에 따라서 분류하는데, 1~3 phr 정도의 비교적 많은 양의 유황과

적은 양의 가황 촉진제로 구성된 범용 황 가황계 (conventional sulfur vulcanizing system, CV), 0.5 phr 이하의 유황을 사용하면서 황 공여체를 사용하고 과량의 촉진제를 사용하여 높은 온도에서도 훨씬 더 효과적인 내열성을 갖도록 해주는 유효 가황계 (efficient vulcanization system, EV) 및 유황과 촉진제의 양을 동일하게 사용하는 반 유효 가황계 (semi-efficient vulcanization, semi-EV) 등으로 분류한다 (Park *et al.* 2001). 이 연구에서는 고무 조성물의 사용조건이 고온이 아니고 상대적으로 열에 의한 영향이 적기 때문에 범용 황 가황계를 적용하였다. 본 연구팀이 개발한 라이너용 고무 조성물의 배합 표 (recipe)는 표 5-2에 정리하였다.

Table 5-2. Formulation of new compounds for teatcup liner (unit: phr^{a)})

Items	Materials	Liner 1	Liner 2	Liner 3
Polymer	NR	50	55	50
	SBR	-	-	20
	BR	-	-	30
	EPDM	15	25	-
	Butyl	35	20	-
Filler	N-550	-	30	50
	Silica	45	-	-
Activator	MgO	5	3	3
	Fatty acid	1.5	2	1.5
Colorant	TiO ₂	30	-	-
	BHT ^{b)}	1.5	3	-
Antioxidant & Antiozonant	6PPD ^{c)}	-	-	4
	Wax	3	-	2
Process oil	Paraffine oil	4	5	14
Curative	Sulfur	1.4	1.6	1.8
Accelerator	TBBS ^{d)}	1	0.8	0.85

^{a)} part per hundred rubber.

^{b)} butylated hydroxytoluene.

^{c)} *N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N*'-phenyldiamine-*p*-phenylenediamine).

^{d)} TBBS: *N*-*tert*-butyl-2-benzothiazolesulfenamide.

나. 고무조성물의 배합

이 연구에 사용된 라이너 고무조성물은 ASTM (American Standard Test Method) D3184-80을 기준으로 배합하였다. 일반적인 배합에 사용되는 2단계 배합을 실시하였는데, 1차로 1.6 L 밀폐식 혼합기 (82BR, Banbury Mixer, Farrell Co.)에 원료고무를 투입한 다음 30초 후에 카본블랙과 실리카 등의 충전제를, 그리고 120℃에 나머지 재료를 투입하였다. 이 때 사용된 혼합기의 사용조건은 40 rpm 속도로 초기 온도 80℃, 최종 온도 145℃로 총 4분 동안 배합하였다. 배합물은 고무의 구조적인 열적 안정성을 고려하여 1차 배합 후 상온에서 24시간 방치하였다. 최종 유황 배합은 two-roll mixer [M8422-AX, 10 (Roll Diameter)×20 (Roll Length), Farrel Co.]를 이용하여 20 rpm 속도로 초기 온도 60℃, 최종 온도 100℃까지 6분 동안 실시하였다.

다. 고무 조성물의 물리시험 시편 제조

배합된 미가류 고무 시편을 상대습도 55% 이하, 온도 23±3℃ 조건에서 일정시간 동안 방치한 다음 물성시험용 몰드 용적의 규격에 맞도록 일정형태로 준비하여 가류 온도 160℃에서 가황하였다. 물성 평가용 시편의 가황 시간은 rheometer data의 최대 torque에 도달하는 시간을 기준으로 5분을 추가하여 결정하였고, 압력 평판식 전열기 (Hanil Co., Korea)를 사용하여 500 psi 압력에서 시편을 제조하였다.

라. 라이너 고무 조성물의 물리적 성질 평가

새로 개발한 3가지 라이너용 고무 조성물의 물리적 성질을 조사하기 위해 표준 조건 (initial)과 소독제 노화조건으로 이산화염소계 소독제 (마이코존, 유니화학)와 계면활성제 소독제 (알파크린톱 산성·알칼리성, 서울낙농사)에서 신개발 라이너 고무조성물의 인장특성 (tensile strength)이 어떻게 변화되는지를 평가하였다. 또한 외부 충격에 의한 라이너 고무 조성물의 균열 성장을 비교하기 위해 신개발 고무 조성물에 대해 De Mattia Flexing Cracking (DMFC) 시험을 통한 crack growth 평가와 인열저항 (tear resistance)을 평가하였으며, 반복적인 굴신운동에 의한 피로도 특성 (fatigue to failure)과 가황 고무의 치수안정성을 영구변형 측정으로 비교하였다. 또한 열 노화 조건에서 신개발 라이너 고무 조성물의 인장물성을 평가하였다.

1) 라이너 고무 조성물의 경도 측정

가황고무 시편의 경도는 라이너 고무시편을 가황한 다음 Hardness Tester (JIS A, Japan)에 시편의 두께가 12 mm이상이 되도록 겹쳐 놓고 시험기의 압침을 시편 표면에 접촉시켜 바늘이 고무면에 눌릴 때의 최고 값을 읽었으며 각각 5회 측정하여 그 평균값을 구하였다. 소독제에 노화되었을 때의 경도변화를 알아보기 위하여 25℃ 라이너 세척용 물 (pH 7), 권장희석농도의 이산화염소계 소독제 (마이코존, 800배 희석)와 계면활성제 소독제 (산성 및 알칼리성 알파크린톱, 5g/L water) 용액에서 각각 240시간 및 480시간동안 노화시킨 다음 경도변화를 측정하였다. 또한 신개발 라이너 고무 조성물의 열 노화에 의한 경도변화를 알아보기 위하여 105℃ 오븐에서 24시간, 72시간 노화시킨 다음 시편의 경도를 측정하였다.

2) 라이너 고무 조성물의 인장특성 측정

가황고무 시편을 일정한 속도로 신장하여 절단될 때의 최대 응력을 측정하는 인장강도, 시편이 절단될 때의 신장률 및 시편을 신장할 때 특정 신장에 대한 인장응력 (주로 300% Modulus)은 ASTM D-412에 따라 Tensile tester (Instron 6021)을 이용하여 상온에서 500±25 mm/min의 cross-head 속도에서 측정하였다. 소독제에 노화되었을 때의 인장강도와 신장률의 변화를 알아보기 위하여 25℃ 라이너 세척용 물 (pH 7), 권장희석농도의 이산화염소계 소독제와 계면활성제 소독제 용액에 각각 240시간 및 480시간동안 노화시킨 다음 측정하여 비교하였다. 또한 신개발 라이너 고무 조성물의 열 노화에 의한 인장강도와 신장률의 변화를 알아보기 위하여 105℃ 오븐에서 24시간, 72시간 노화시켜 물성을 측정하였다.

3) 라이너 고무 조성물의 동적 파괴특성 측정

장기간 반복되는 변형이나 굴신에 의한 라이너 고무조성물의 동적 피로특성을 평가하기 위해 ASTM D 430-73에 따라 Fatigue to Failure Tester (K-49 Monsanto, USA)를 이용하여 신개발 라이너 고무 조성물의 시편이 끊어지는데 걸린 평균 회전수를 측정하였다. 또한 ASTM D 430-73 시험법에 따라 De Mattia Flex Cracking Tester (Getty)를 이용하여 5 Hz (300 cpm)조건에서 100,000 cycle 경과 후에 신개발 라이너 고무 조성물의 균열 성장길이를 측정하였으며, Tensile tester를 이용하여 인열저항 (tear resistance)을 측정하였다. 가황 고무 시편은 일

정길이로 신장한 후 응력을 제거하면 본래의 위치로 되돌아가는데 이때 응력에 의해 본래의 길이를 되돌아가지 못하고 신장 변형된 길이를 측정하는 영구신장 (tension set)을 ASTM 시험법을 이용하여 측정하였다.

3. 결 과

가. 가황 가교 특성

이 연구의 라이너 고무 조성물은 사용 조건이 고온이 아니어서 높은 내열성을 요구하지 않기 때문에 polysulfide 가교결합 형태가 많이 형성되는 범용 황 가황계 (CV)를 적용하여 유황과 sulphenamide계 촉진제로서 공정안정성 및 가공성이 우수하고 빠른 가교속도를 가진 TBBS를 사용하였다. 라이너 고무 조성물의 물성을 평가하기 전에 간단히 공정 특성을 알아보았으며 160°C에서 비교한 각 라이너 고무 조성물의 Rheometer 결과를 표 5-3에 나타내었다.

Table 5-3. Rheological properties of liner compounds at 160°C

Items	Liner 1	Liner 2	Liner 3
T_{min} (lbs.in)	6.4	7.5	8.3
T_{max} (lbs.in)	24.8	27.3	30.8
t_2 (minutes)	4	4.4	4.93
t_{40} (minutes)	5.21	5.61	6.01
t_{90} (minutes)	8.68	10.8	10.01

T_{min} = Minimum torque during specified period of time.

T_{max} = Highest torque during specified period of time.

t_x = Minutes to x% of maximum torque.

160℃에서 rheometer를 이용하여 실리카를 사용한 라이너 1과 카본블랙을 사용한 라이너 2와 3의 가황 완료시간 (end cure time)을 측정한 결과 차이가 없는 수준으로 평가되었다. 가황이 진행됨에 따라 가교결합이 완료되고 이어서 계속되는 에너지 공급에 의해 결합사슬의 재분해 등에 의해 고무조성물이 노화되는 정도인 reversion을 알아보기 위해 MDR을 이용하여 180℃에서 20분 동안 rheometer 곡선을 측정하여 아래식을 이용하여 계산하였으며 그 결과는 그림 5-2에 나타내었다. 그 결과 라이너 1과 3의 reversion 발생이 라이너 2에 비해 상대적으로 크게 나타났는데 이는 라이너 2의 원료고무 구성이 NR/EPDM/IIR로써 불포화도가 낮은 IIR과 EPDM의 함량이 상대적으로 높기 때문으로 보인다. 라이너 1은 라이너 2와 유사한 원료고무로 구성되어 있으나 보강충진제가 다르기 때문에 노화정도가 달라지는 것으로 보인다.

$$\text{Reversion} = \frac{T_{\max} - T_{\text{torque at 20 min}}}{T_{\max} - T_{\min}} \times 100$$

식에서 T_{\max} 및 T_{\min} 은 각각 최대 torque 및 최소 torque를 나타내며 $T_{\text{torque at 20 min}}$ 은 20분 경과 후 걸린 torque 값을 나타낸다.

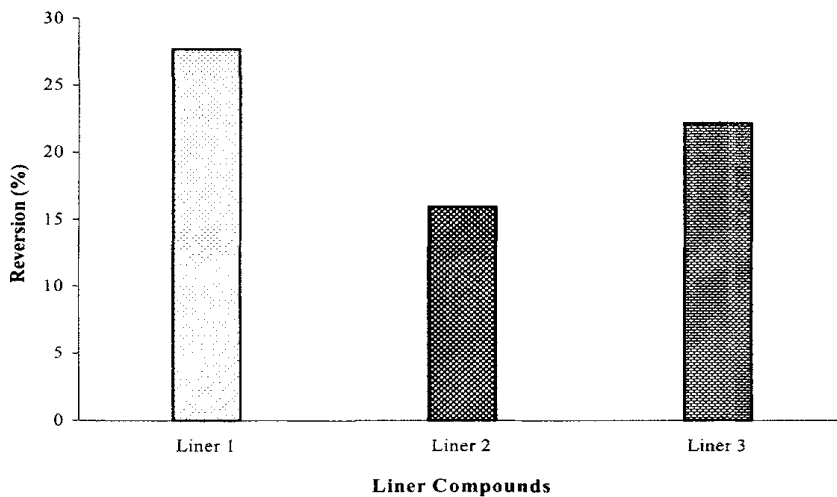


Fig 5-2. Results of reversion of liner compounds at 180℃ MDR.

나. 신개발 고무 조성물의 물성 평가

1) 수입 라이너의 소독제 노화전·후 물성 평가

이 연구에서는 물성평가를 실시했던 수입 라이너 중 라이너 C와 D를 선정하여 낙농가에서 6개월 동안 사용한 다음 고무조성물의 노화물성을 측정하여 표 5-4에 정리하였으며, 이 연구에서 개발한 라이너 고무조성물의 물성 판정기준으로 선정하였다. 표에 나타낸 바와 같이 수입 라이너는 6개월 정도 사용하면 경도가 5~7% 증가하여 경화되는 것으로 평가되었다. 일반적으로 고무 조성물의 인장강도와 신장률은 노화됨에 따라서 감소하는데 소독제에 장시간 노출하여 사용한 라이너 D의 인장강도는 신제품과 거의 동등한 수준으로 유지되는 반면 라이너 C의 인장강도는 8% 가량 하락하였으며, 라이너 C와 D의 노화 신장률은 각각의 신제품 라이너 대비 15%가량 하락하는 것으로 측정되었다.

Table 5-4. Physical properties of imported liner compounds before and after use

	Hardness		Tensile strength (kgf/cm ²)		Elongation (%)	
	New liner ¹⁾	Used liner ²⁾	New liner	Used liner	New liner	Used liner
Liner C	55	58 (105)*	167	154 (92)	462	397 (86)
Liner D	58	62 (107)	131	130 (99)	437	382 (87)

* aging rate(%).

¹⁾ 신제품 수입 라이너 ²⁾ 낙농가에서 6개월 사용한 수입 라이너.

표준조건과 소독제에서 노화된 수입 라이너 시편의 300% 인장응력 (modulus) 측정결과를 보면 표준조건에서 87~100 kgf/cm² 이었으며, 소독제 노화 후에는 97~113 kgf/cm²로 약 13% 증가하는 것으로 측정되었다. 인장응력은 고무 조성물이 노화됨에 따라 증가하며 고무 조성물을 구성하는 원료고무와 충전 보강제의 특성에 큰 영향을 받는다고 알려져 있다. 표준조건과 소독제 노화조건에서 측정한 수입 라이너의 인장특성을 그림 5-3에 도시하였다.

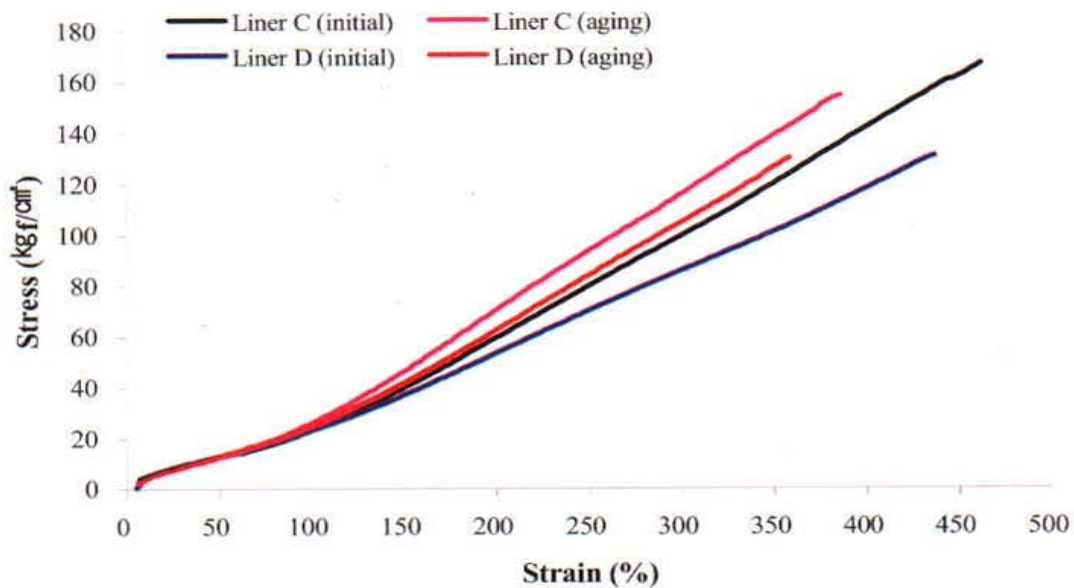


Fig 5-3. Stress-strain curves of imported liner compounds before and after the usage.

2) 이산화염소계 소독제에서 노화된 신개발 라이너 고무조성물의 물성 평가

새롭게 개발한 3가지 라이너 고무 조성물의 경도를 25℃ 표준조건과 세척용 물 및 권장농도로 희석한 이산화염소계 소독제 용액에서 240시간과 480시간 노화시킨 후 경도를 측정하여 표 5-5에 나타내었다. 신개발 라이너 1과 2의 고무조성물 경도는 표준조건에서 모두 50~51 수준이었으며 세척용 물과 소독제에 각각 240시간과 480시간 노화시킨 후의 경도는 신제품 경도의 102~106%로서 수입 라이너가 노화된 경우의 105~107%와 유사한 수준이었다. 한편 신개발 라이너 3의 경도는 세척용 물 노화에서는 3 포인트, 이산화염소계 소독제 노화에서는 2포인트 상승하였으며 노화시간이 증가하여도 일정하게 유지되는 경향을 보였으며 경도 노화율은 104~106%로서 수입 라이너의 경도변화율과 유사한 결과를 보여 주었다.

신개발 라이너 고무조성물을 표준조건과 소독제 노화조건에서 인장물성을 평가하여 그 결과를 표 5-6에 정리하였다. 권장희석농도로 희석한 마이코존 소독제 용액에서 평가한 신개발 라이너 고무조성물의 노화 인장강도는 수입 라이너의 노화 인장강도보다 높게 평가되었으며 노화시킨 경우 신장률도 수입 라이너의 신장률보다 약 200% 높은 반면 노화율은 약 5~10% 높게 유지되는 것으로 평가되었다.

Table 5-5. Hardness of developed liner compounds under various aging conditions

	Liner 1	Liner 2	Liner 3
Initial ^{a)}	50 (100)*	51 (100)	53 (100)
Water 1 ^{b)}	52 (104)	54 (106)	56 (106)
Water 2 ^{c)}	51 (102)	53 (104)	56 (106)
Micozone 1 ^{d)}	52 (104)	53 (104)	55 (104)
Micozone 2 ^{e)}	52 (104)	53 (104)	55 (104)

* aging rate (%).

^{a)}24 hours at room temperature.

^{b)}240 hours aging in 25℃ water bath.

^{c)}480 hours aging in 25℃ water bath.

^{d)}240 hours aging in aqueous micozone diluted 800 times at 25℃ bath.

^{e)}480 hours aging in aqueous micozone diluted 800 times at 25℃ bath.

Table 5-6. Tensile strength (kgf/cm²) and elongation (%) of developed liner compounds under various aging conditions

	Liner 1		Liner 2		Liner 3	
	Tensile strength	Elongation	Tensile strength	Elongation	Tensile strength	Elongation
Initial ^{a)}	154 (100)*	675 (100)	180 (100)	634 (100)	183 (100)	651 (100)
Water 1 ^{b)}	152 (99)	662 (98)	172 (96)	584 (92)	188 (103)	608 (93)
Water 2 ^{c)}	143 (93)	647 (96)	180 (100)	585 (92)	176 (96)	598 (92)
Micozone 1 ^{d)}	154 (100)	645 (96)	170 (94)	576 (91)	187 (102)	619 (95)
Micozone 2 ^{e)}	152 (99)	662 (98)	187 (104)	614 (97)	185 (101)	593 (91)

*aging rate (%).

^{a)}24 hours at room temperature.

^{b)}240 hours aging in 25°C water bath.

^{c)}480 hours aging in 25°C water bath.

^{d)}240 hours aging in aqueous micozone diluted 800 times at 25°C bath.

^{e)}480 hours aging in aqueous micozone diluted 800 times at 25°C bath.

표준조건과 권장농도로 희석한 이산화염소계 소독제에서 노화시킨 신개발 라이너 고무조성물 3종의 300% 인장응력 (modulus)을 알아보기 위해 신장률 (strain)에 대하여 인장강도 (stress)를 도시하여 그림 5-4에 나타내었다. 라이너 고무조성물 1의 300% 인장응력은 표준조건에 비하여 노화조건에서도 차이가 없었으나, 라이너 고무조성물 2와 3은 표준조건의 인장응력 대비 노화조건에서 15%정도 상승하는 것으로 측정되었다.

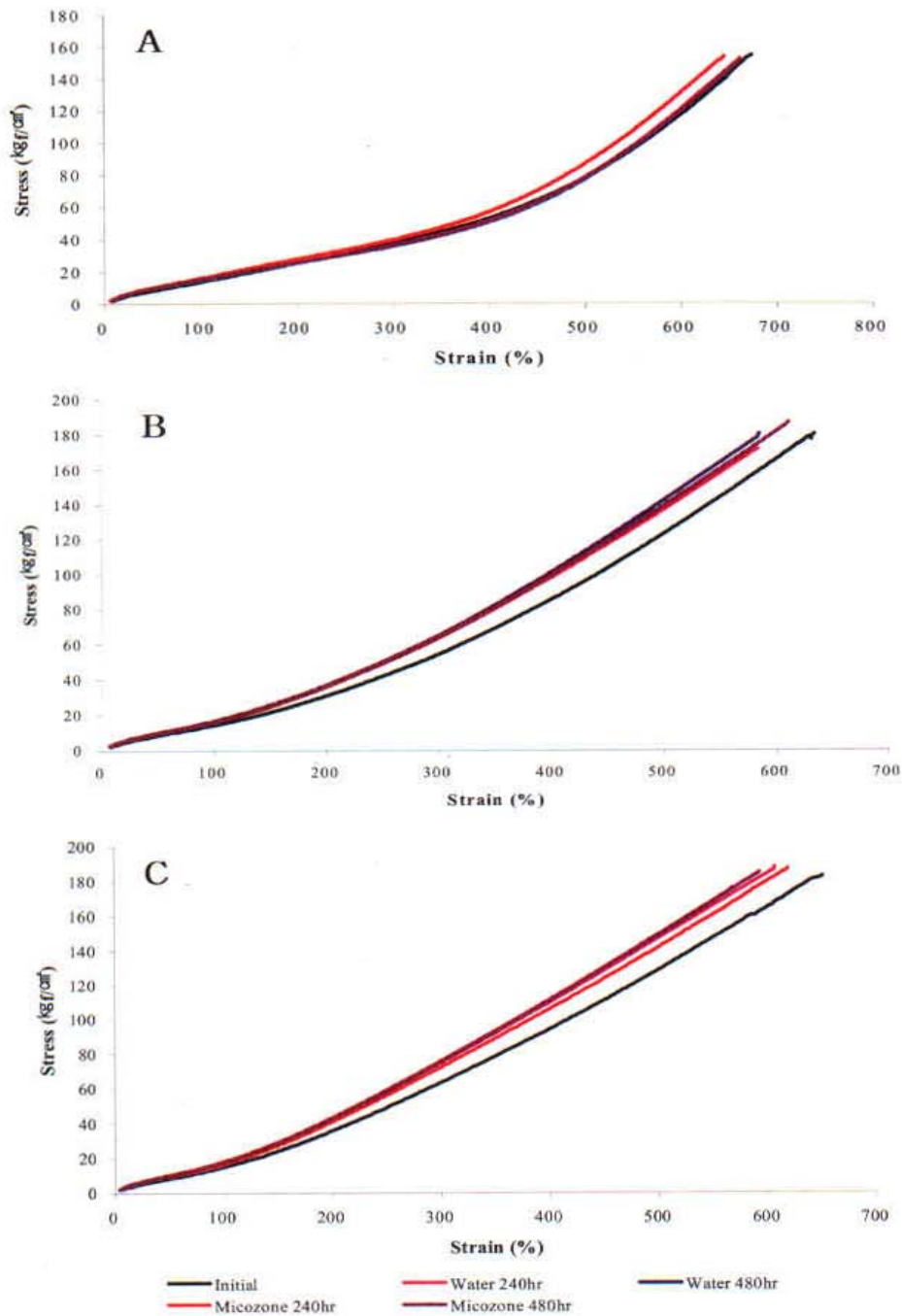


Fig 5-4. Stress-strain curves of liner compound 1 (A), compound 2 (B) and compound 3 (C) under various aging conditions.

3) 계면활성제 산성 소독제에서 노화된 신개발 라이너 고무조성물의 물성 평가

산성 소독제를 권장 희석량으로 희석하여 25℃ 항온수조에 넣고 신개발 3가지 라이너 고무 조성물을 240시간과 480시간 노화시켜 경도와 인장강도 및 신장률의 변화를 측정하였다. 표준조건과 세척용 물에서도 노화물성을 평가하였으며 그 결과를 표 5-7과 5-8에 나타내었다. 신개발 라이너 1, 2 및 3의 고무 조성물을 세척용 물과 산성 소독제에 240시간과 480시간 노화시키면 표준조건에서 측정된 경도 대비 102~106% 수준으로 유지되었으며 수입 라이너의 경도 노화율과 유사한 수준으로 측정되었다. 한편 신개발 라이너 1의 경도는 세척용 물에서 2 포인트, 산성 소독제 노화에서 3포인트가 증가하였으나 노화시간이 증가하여도 더 이상의 경도 증가없이 수입 라이너의 경도 노화율과 유사한 수준으로 유지되었다

신개발 라이너의 산성 알파크린톱 소독제 노화전·후 인장물성을 평가한 결과 신개발 라이너 조성물의 계면활성제 소독제에 의한 노화 인장강도는 수입 라이너의 소독제 노화 인장강도보다 우수하게 유지되었으며, 노화시킨 경우의 신장률도 수입 라이너의 신장률보다 약 200% 높고 노화율 또한 약 10% 높게 유지되는 것으로 평가되었다.

Table 5-7. Hardness of developed liner compounds under various aging conditions

	Liner 1	Liner 2	Liner 3
Initial ^{a)}	50 (100)*	51 (100)	53 (100)
Water 1 ^{b)}	52 (104)	54 (106)	56 (106)
Water 2 ^{c)}	51 (102)	53 (104)	56 (106)
Acidic alphaclean ^{top} 1 ^{d)}	53 (106)	52 (102)	56 (106)
Acidic alphaclean ^{top} 2 ^{e)}	53 (106)	53 (104)	56 (106)

*aging rate (%).

^{a)}24 hours at room temperature.

^{b)}240 hours aging in 25°C water bath.

^{c)}480 hours aging in 25°C water bath.

^{d)}240 hours aging in aqueous acidic alphaclean^{top} (5 g/L water) at 25°C bath.

^{e)}480 hours aging in aqueous acidic alphaclean^{top} (5 g/L water) at 25°C bath.

Table 5-8. Tensile strength (kgf/cm²) and elongation (%) of developed liner compounds under various aging conditions

	Liner 1		Liner 2		Liner 3	
	Tensile strength	Elongation	Tensile strength	Elongation	Tensile strength	Elongation
Initial ^{a)}	154 (100)*	675 (100)	180 (100)	634 (100)	183 (100)	651 (100)
Water 1 ^{b)}	152 (99)	662 (98)	172 (96)	584 (92)	188 (103)	608 (93)
Water 2 ^{c)}	143 (93)	647 (96)	180 (100)	585 (92)	176 (96)	598 (92)
Acidic alphaclean ^{top} 1 ^{d)}	153 (99)	649 (96)	174 (97)	616 (97)	180 (98)	610 (94)
Acidic alphaclean ^{top} 2 ^{e)}	156 (101)	657 (97)	184 (102)	624 (98)	187 (102)	610 (94)

*aging rate (%).

^{a)}24 hours at room temperature.

^{b)}240 hours aging in 25°C water bath.

^{c)}480 hours aging in 25°C water bath.

^{d)}240 hours aging in aqueous acidic alphaclean^{top} (5 g/L water) at 25°C bath.

^{e)}480 hours aging in aqueous acidic alphaclean^{top} (5 g/L water) at 25°C bath.

표준조건과 권장 희석농도의 산성 소독제에서 노화시킨 신개발 라이너 고무조성물 3종의 300% 인장응력 변화를 알아보기 위해 신장률에 대하여 인장강도를 도시하여 그림 5-5에 나타내었다. 라이너 고무조성물 1의 300% 인장응력은 표준조건에 비하여 노화조건에서도 거의 변화가 없었으나, 라이너 고무조성물 2와 3은 노화조건에 따라 인장응력이 약간씩 상승하는 것으로 측정되었다.

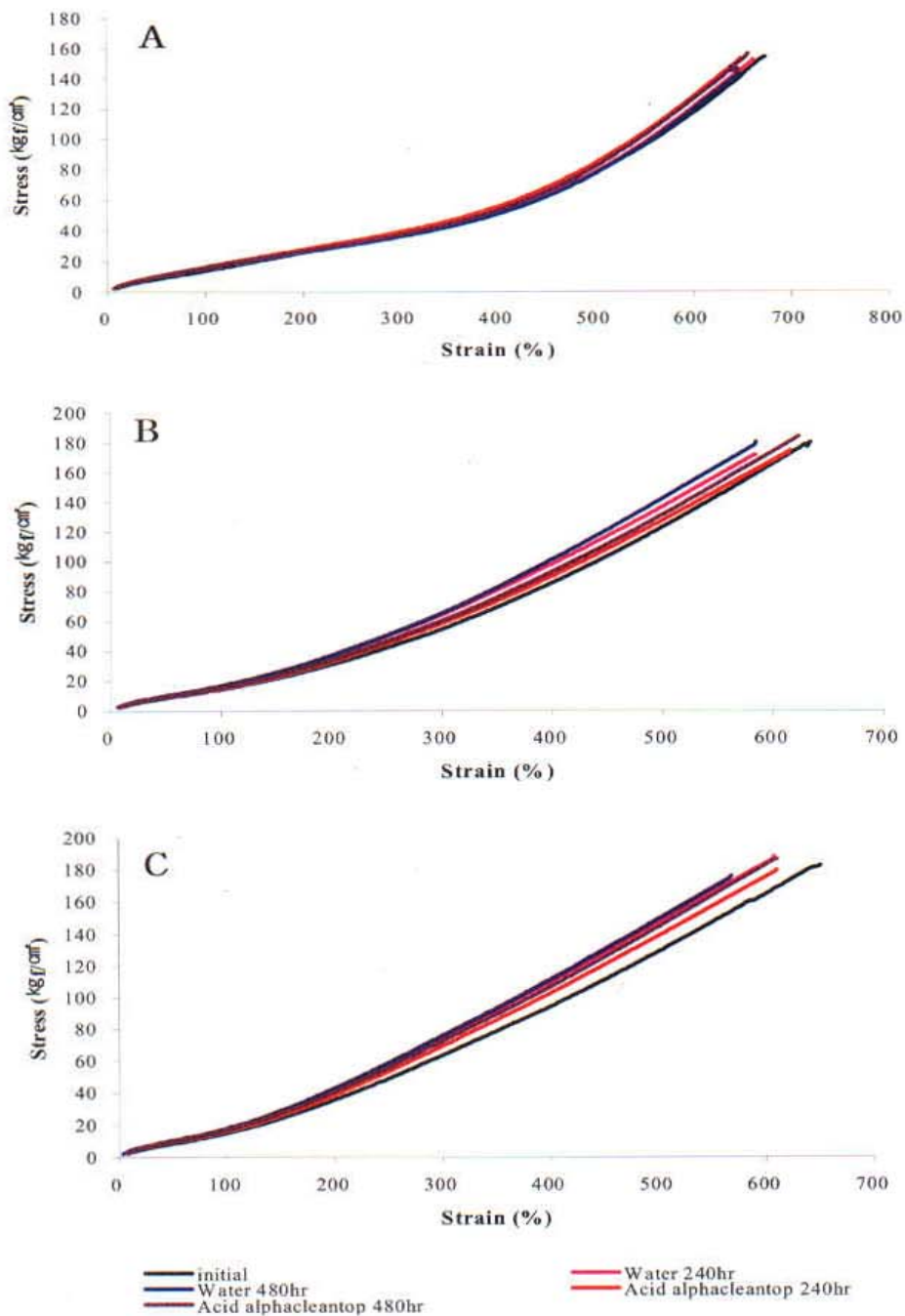


Fig 5-5. Stress-strain curves of liner compound 1 (A), compound 2 (B) and compound 3 (C) under various aging conditions.

4) 계면활성제 알칼리성 소독제에서 노화된 신개발 라이너 고무조성물의 물성 평가

알칼리성 소독제 권장 희석농도 수용액과 세척용 물에서 240시간과 480시간 3종류의 신개발 고무 조성물을 노화시킨 후 경도, 인장강도 및 신장률을 측정하여 표준조건의 물성과 비교하여 표 5-9와 5-10에 나타내었다. 알칼리성 소독제 노화에서도 신개발 라이너 1, 2 및 3의 고무 조성물은 표준조건에서 측정된 경도 대비 104~106% 수준을 유지하였으며 수입 라이너의 노화경도와 유사한 수준으로 측정되었다. 여러가지 소독제 노화시험 결과 신개발 라이너 고무 조성물의 경도는 노화조건에서도 매우 안정적으로 유지됨을 알 수 있었다.

신개발 라이너의 알칼리성 소독제 노화전·후 인장물성을 평가한 결과 라이너 조성물 1과 3은 계면활성제 소독제 노화 조건에서도 표준조건 수준의 인장강도와 신장률의 물성을 유지하는 것으로 평가되었다. 그러나 라이너 조성물 2는 알칼리성 소독제 240시간 노화조건에서는 표준조건의 물성과 유사한 물성을 유지하다가 480시간 노화조건에서 인장강도와 신장률의 하락 폭이 커지는 결과를 보였다.

Table 5-9. Hardness of developed liner compounds under various aging conditions

	Liner 1	Liner 2	Liner 3
Initial ^{a)}	50 (100)*	51 (100)	53 (100)
Water 1 ^{b)}	52 (104)	54 (106)	56 (106)
Water 2 ^{c)}	51 (102)	53 (104)	56 (106)
Basic alphaclean ^{top} 1 ^{d)}	53 (106)	53 (104)	55 (104)
Basic alphaclean ^{top} 2 ^{e)}	53 (106)	53 (104)	56 (106)

*aging rate (%).

^{a)}24 hours at room temperature.

^{b)}240 hours aging in 25°C water bath.

^{c)}480 hours aging in 25°C water bath.

^{d)}240 hours aging in aqueous basic alphaclean^{top} (5 g/L water) at 25°C bath.

^{e)}480 hours aging in aqueous basic alphaclean^{top} (5 g/L water) at 25°C bath.

Table 5-10. Tensile strength (kgf/cm²) and elongation (%) of developed liner compounds under various aging conditions

	Liner 1		Liner 2		Liner 3	
	Tensile strength	Elongation	Tensile strength	Elongation	Tensile strength	Elongation
Initial	154 (100)*	675(100)	180 (100)	634 (100)	183 (100)	651 (100)
Water 1	152 (99)	662 (98)	172 (96)	584 (92)	188 (103)	608 (93)
Water 2	143 (93)	647 (96)	180 (100)	585 (92)	176 (96)	598 (92)
Basic alphaclean ^a top 1	158 (103)	662 (98)	181 (100)	608 (96)	187 (102)	603 (93)
Basic alphaclean ^a top 2	147 (95)	655 (97)	160 (89)	559 (88)	185 (101)	584 (90)

*aging rate (%).

^a)24 hours at room temperature.

^b)240 hours aging in 25°C water bath.

^c)480 hours aging in 25°C water bath.

^d)240 hours aging in aqueous basic alphaclean^atop (5 g/L water) at 25°C bath.

^e)480 hours aging in aqueous basic alphaclean^atop (5 g/L water) at 25°C bath.

표준조건과 권장 희석농도의 계면활성제 알칼리성 소독제에서 노화시킨 신개발 라이너 고무조성물 3종의 300% 인장응력 변화를 알아보기 위해 인장특성을 측정하여 신장률에 대하여 인장강도를 도시하여 그림 5-6에 나타내었다. 라이너 고무 조성물 1의 300% 인장응력은 표준조건에 비하여 노화조건에서도 거의 변화가 없었으나, 라이너 고무조성물 2와 3은 노화에 의해 인장응력이 약간 상승하는 것으로 측정되었다.

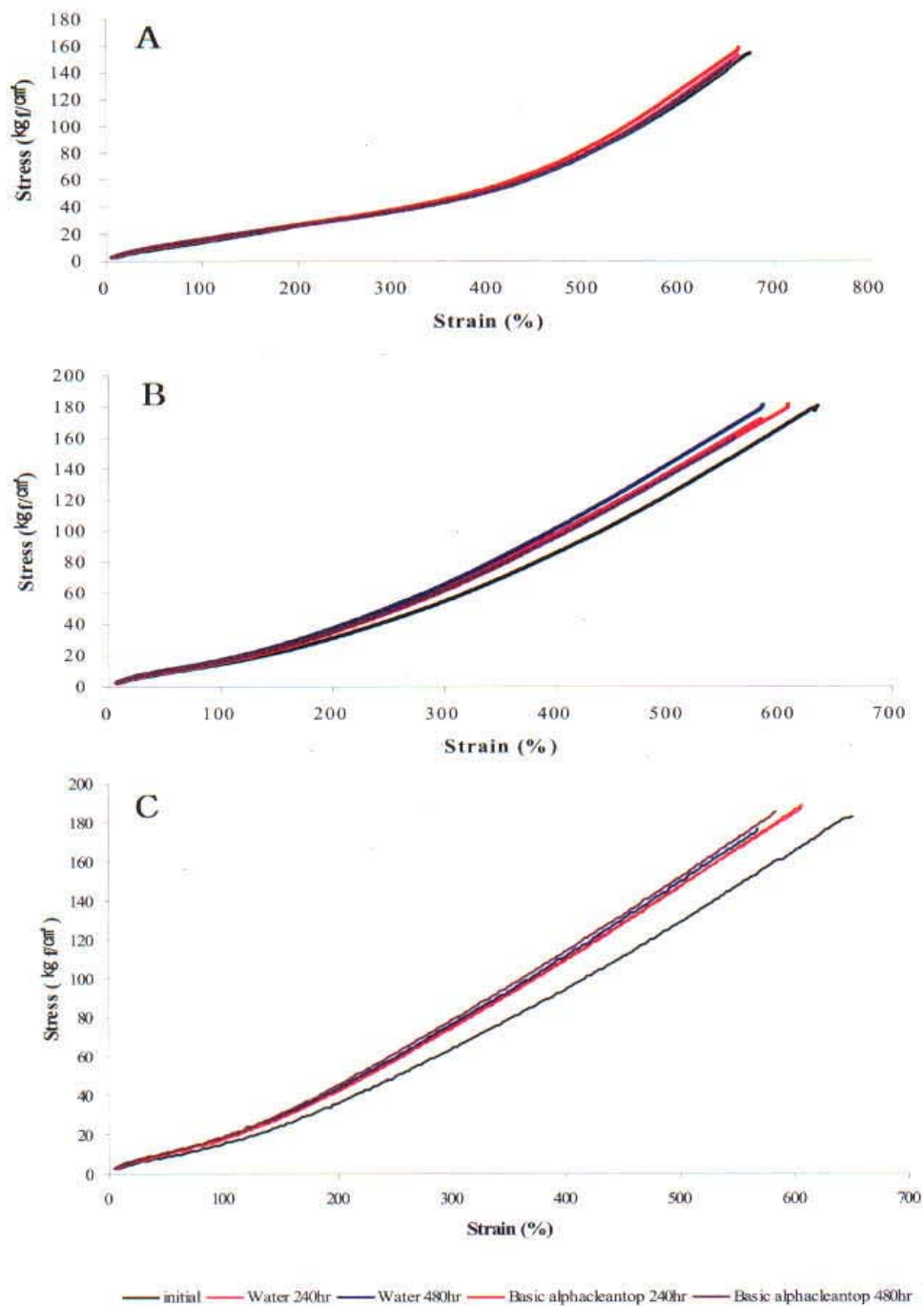


Fig 5-6. Stress-strain curves of liner compound 1 (A), compound 2 (B) and compound 3 (C) under various aging conditions.

5) 105℃ 오븐에서 열 노화된 신개발 라이너 고무조성물의 물성 평가

신개발 라이너 3종에 대해 105℃ 오븐에서 각각 24시간과 72시간동안 열 노화시킨 다음 경도 변화를 측정하여 표 5-11에 나타내었다. 라이너 고무조성물 1과 2는 표준조건과 소독제 노화 조건의 경도변화와 유사한 수준으로 측정되었으나, 라이너 고무조성물 3은 24시간 열노화 조건에서 경도가 12% 증가한 다음 72시간 열 노화에서는 표준조건 경도대비 17% 증가함으로써 열에 의한 노화가 매우 빠르게 진행되는 것으로 측정되었다. 또한 신개발 라이너 3종의 열 노화 전·후 인장물성을 평가하여 그 결과를 표 5-12에 정리하였다. 신개발 라이너 고무조성물 3종은 열 노화에 의한 인장물성 하락이 상대적으로 큰 것으로 측정되었다. 24시간 열 노화조건에서 고무조성물의 인장강도는 표준조건 대비 12~24% 감소하였으며, 72시간 열 노화 경우에는 표준조건 인장물성의 52~63% 수준으로 크게 감소함으로써 열에 의한 영향이 가장 크게 나타남을 알 수 있었다. 또한 열 노화조건의 신장률 평가에서도 24시간 열 노화조건에서 표준조건 대비 10~35% 하락하였으며 72시간 노화에서는 30~41% 하락한 것으로 평가되었다.

Table 5-11. Hardness of developed liner compounds under various aging conditions

	Liner 1	Liner 2	Liner 3
Initial ^{a)}	50 (100)*	51 (100)	53 (100)
Aging 1 ^{b)}	52 (104)	54 (106)	60 (112)
Aging 2 ^{c)}	52 (104)	54 (106)	62 (117)

* aging rate (%).

^{a)}24 hours at room temperature.

^{b)}24 hours aging at 105℃ oven.

^{c)}72 hours aging at 105℃ oven.

Table 5-12. Tensile Strength (kgf/cm²) and elongation (%) of developed liner compounds under various aging conditions

	Liner 1		Liner 2		Liner 3	
	Tensile strength	Elongation	Tensile strength	Elongation	Tensile strength	Elongation
Initial ^{a)}	154 (100)*	675 (100)	180 (100)	634 (100)	183 (100)	651 (100)
Aging 1 ^{b)}	136 (88)	606 (90)	141 (78)	473 (75)	139 (76)	443 (68)
Aging 2 ^{c)}	80 (52)	475 (70)	110 (61)	375 (59)	116 (63)	350 (54)

*aging rate (%).

^{a)}24 hours at room temperature.

^{b)}24 hours aging at 105°C oven.

^{c)}72 hours aging at 105°C oven.

표준조건과 105°C 오븐에서 열 노화시킨 신개발 라이너 고무조성물 3종의 300% 인장응력 변화를 알아보기 위해 인장특성을 측정하여 신장률에 대하여 인장 강도를 도시하여 그림 5-7에 나타내었다. 라이너 고무조성물 1의 300% 인장응력은 열 노화조건에서 약간 증가하였으나, 라이너 고무조성물 2와 3은 열 노화에 의해 인장응력이 상당히 증가하는 것으로 측정되었다.

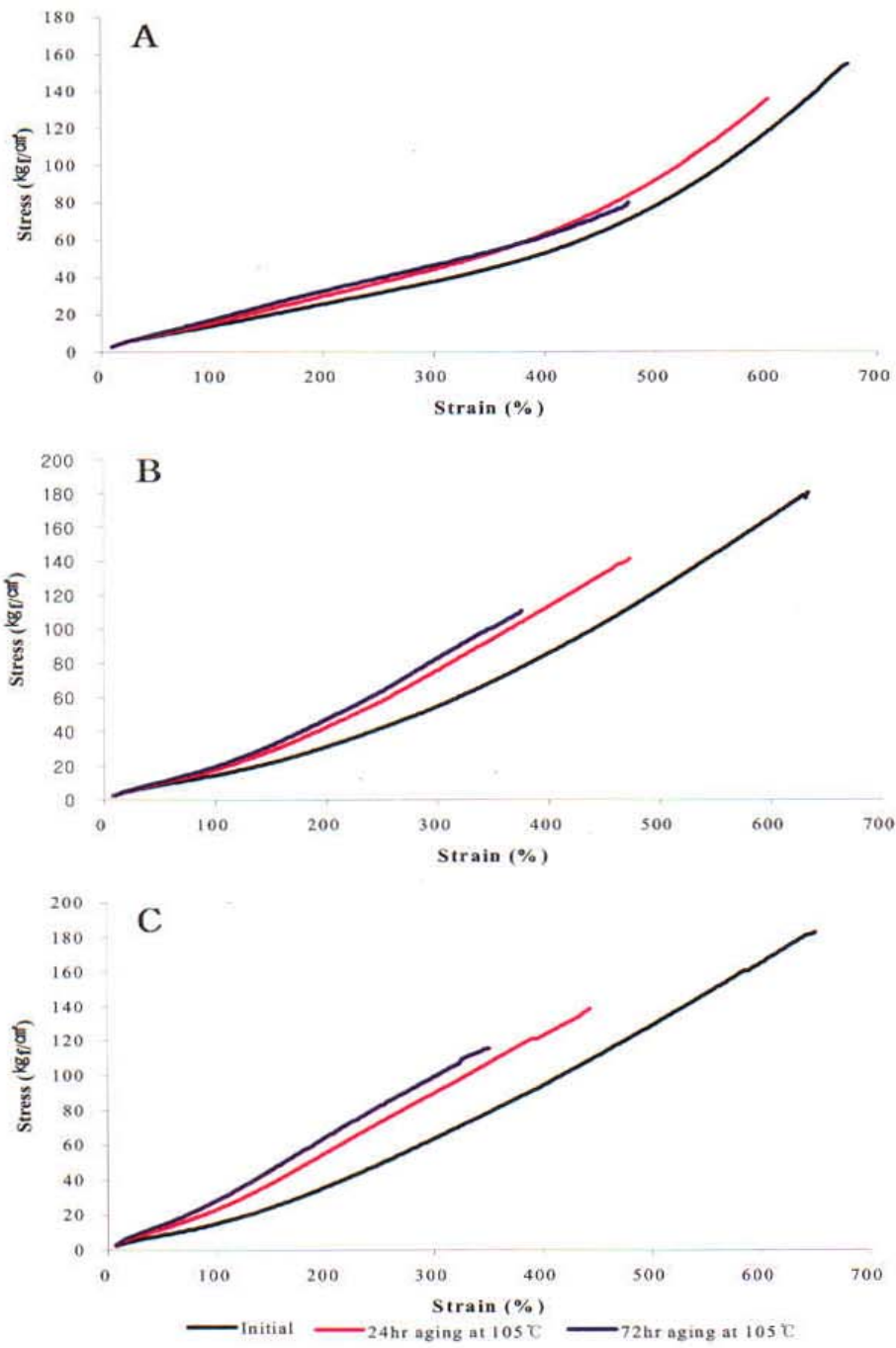


Fig 5-7. Stress-strain curves of liner compound 1 (A), compound 2 (B) and compound 3 (C) under various aging conditions.

6) 라이너 고무조성물의 동적 파괴특성

개발된 라이너 고무조성물이 반복 굴신에 저항하는 정도를 알아보기 위하여 피로특성을 평가하여 그 결과를 표 5-13에 나타내었다. 3가지 라이너 고무조성물의 내 피로특성은 원료 고무와 충전제의 특성에 따라 다르게 평가되었는데, NR/SBR/BR의 원료고무에 카본블랙을 사용한 라이너 고무조성물 3의 내 피로특성이 가장 우수하였으며 NR/BUTYL/EPDM의 원료고무와 충전제로 실리카를 사용한 라이너 고무조성물 1의 내 피로특성이 가장 열세임을 확인되었다.

고무 제품은 흠이나 모서리 부위에 높은 응력이 집중되면 찢김이 발생하여 성장하거나, 제품 표면을 오존이 공격하거나 반복 굴신에 의해 발생한 균열이 성장하여 제품의 수명이 단축되는 경우가 많다. 이렇게 발생한 균열의 성장정도를 측정하기 위해 DMFC 평가를 실시한 결과를 그림 5-8에 나타내었다. DMFC 균열성장은 라이너 고무 조성물 2와 3이 유사하였으며, 라이너 고무조성물 1의 균열성장이 상대적으로 크게 측정되었다. 또한 인열 (tear)에 의해 균열이 성장하다가 찢겨져 나갈 때 측정되는 인열 에너지 값을 측정하였으며 그 결과를 그림 5-9에 나타내었다. 라이너 고무조성물 3의 인열 에너지는 41 kgf/cm², 라이너 고무조성물 2의 인열 에너지는 34 kgf/cm² 및 라이너 고무조성물 1의 인열 에너지는 29 kgf/cm²으로 측정되었다.

Table 5-13. Fatigue to failure property of liner compounds

	Liner 1	Liner 2	Liner 3
Cycle ¹⁾	133,780	155,260	299,900

¹⁾ 1 cycle = 100 times/min.

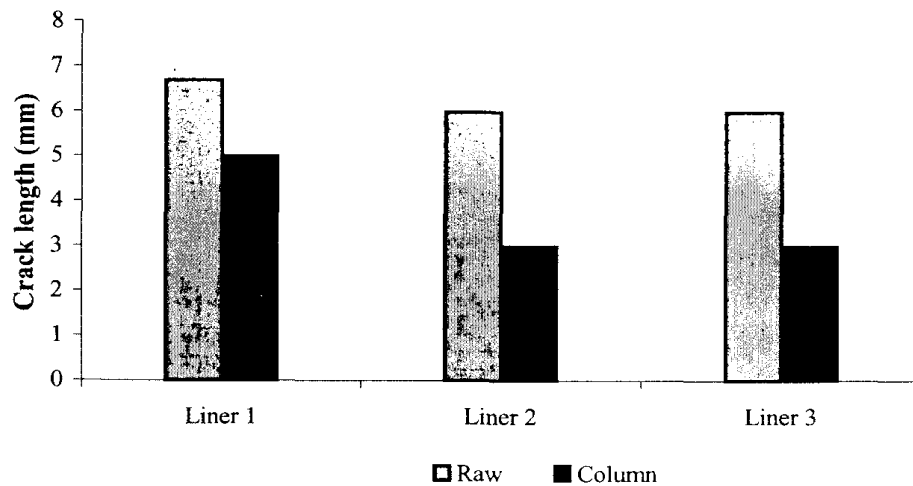


Fig 5-8. Results of de mattia flex cracking test of developed liner compounds

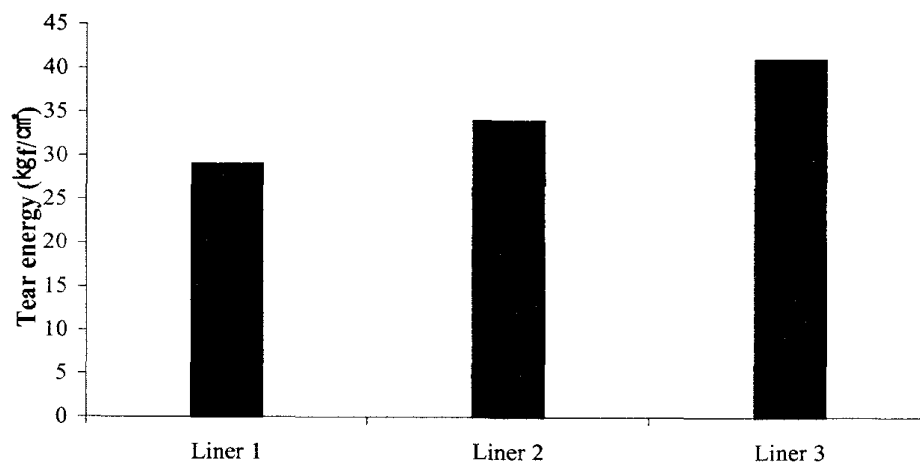


Fig 5-9. Results of tear energy of developed liner compounds.

4. 고 찰

유두캡 라이너는 젖소의 유두에 직접 접촉되어 유방염과 관계가 있기 때문에 그 재질과 물성을 고려하여 신중하게 선택하여야 한다. 시중에서 사용되는 대부분의 라이너는 외국에서 수입하여 사용하기 때문에 외환 및 경제적 손실이 크다. 라이너 고무조성물은 천연고무 및 합성고무 등의 원료고무와 보강충진제, 가황제 등 다양한 화합물이 혼합된 고분자 물질이며, 라이너 제조에 사용된 화합물의 종류나 조성비 및 사용조건에 따라서 제품의 수명은 차이가 난다.

기존 라이너 원료고무로 많이 사용된 NBR은 고분자 사슬의 팽윤을 방지하는 극성기를 가지고 있어서 내유성이 우수한 반면 고분자 사슬의 화학적 불포화도가 아주 높아서 내 오존성이 극히 나쁜 것으로 알려져 있다. 탄화수소 고분자 사슬에 극성기가 없는 NR, SBR, BR 및 EPDM 등의 내유성은 약하고 NR, SBR 및 BR의 내 오존성능은 약간 낮은 수준인 반면, 불포화도가 약간 높은 IIR은 내 오존성능이 양호한 것으로 알려져 있다. 이와 더불어 고분자 사슬에 약간만의 이중 결합을 갖고 있는 즉, 거의 포화사슬 형태인 EPDM은 극히 우수한 내 오존성능을 지니고 있는 것으로 알려져 있다 (Gent 1992; Mark *et al.*, 1994; Dick 2001; 이 등 2001). 일반적으로 착유기용 라이너 고무는 오랜 기간 동안 사용하는 도중에 고무 사슬의 이중결합을 오존이 공격하거나 착유과정 중의 수많은 반복 굴신에 의해 고무 사슬에 피로가 누적되어 고분자 사슬이 끊어지거나 균열이 발생하게 되어 대부분 제품을 교환하게 되므로 내 오존성능이 우수한 IIR과 EPDM의 사용은 라이너 제품의 수명 향상에 큰 공헌을 할 것으로 보인다. 또한 고무 제품은 흠이나 모서리 부위에 높은 응력이 집중되면 찢김이 발생하여 성장함으로써 제품의 수명이 단축되는 경우가 많다. 이러한 인열 현상에 대한 저항성은 일반적으로 낮은 모듈러스, 아주 높은 신장률과 압축 변형률을 가진 재료가 우수하다고 알려져 있어 (Gent 1992; Mark *et al.*, 1994; Dick 2001; 이 등 2001), 역학적 강도, 내마모성, 탄성이 우수한 NR과 가공성이 우수하고 내 노화성, 내열성, 내마모성이 우수하며 내유성도 약간 좋은 편인 SBR의 원료고무 조합에, NR 및 SBR에 비하여 내한성, 내 노화성, 내마모성이 우수하며, 고탄성이며 동적발열도 적고 블랜드성과 고충전성이 커서 롤 가공성의 열세를 극복하는데 도움이 되는 BR을 도입하여 NR과 SBR의 조합만으

로는 극복하기 어려운 특성들을 보완하였다. 반면 실리콘 고무와 같은 인열강도가 낮은 고무 재료는 사용 도중 쉽게 손상되어 수명이 단축될 것으로 예상되어 라이너 고무 조성물 개발에는 도입하지 않았다. 이렇게 기존 라이너 재질에 대한 물리·화학적 특성 조사를 근거로 라이너에 사용되는 원료고무 NBR의 장점을 유지하고 단점을 보완하기 위해 삼중혼합을 기본으로 NR/SBR/BR의 라이너 고무조성물 1종과 NR/EPDM/Butyl의 고무조성물 2종을 설계하여 새로운 라이너 고무조성물을 개발하였으며 실제로 라이너가 사용되는 여러 환경에서 제품의 인장물성을 평가하여 그 결과를 분석하였다.

신개발 라이너들의 경도는 표준상태에서 50~53으로 측정되었으며 라이너 세척용 물, 권장 희석농도의 이산화염소계 및 계면활성계 산·알칼리성 소독제에서 240시간과 480시간 노화시킨 다음 노화경도를 측정된 결과 표준상태에서 측정된 경도 대비는 2~6% 증가하였으며 수입 라이너의 5~7% 정도 증가와 유사하게 측정되었다. 경도가 너무 증가하면 라이너가 딱딱해져 마찰력이 증가되어 유두에 상처를 입힐 수 있기 때문에 적정 수준의 경도가 제품 사용기간 동안 유지되어야 하며, 라이너 제품의 경도변화가 적을수록 우수한 재질이라 할 수 있다. 그래서 이 연구 결과 새로 개발한 라이너 고무조성물 3종은 실제로 라이너가 사용되는 조건에서도 안정적인 경도를 유지할 것으로 예상되었다.

표준조건에서 측정된 신개발 라이너 고무조성물들의 인장강도는 154~183 kgf/cm²로써 수입 라이너의 평균 인장강도 (134 kgf/cm²)보다 최소 20 kgf/cm² 이상 높게 측정되었으며, 경도 측정과 동일한 방법으로 노화시킨 다음 측정된 노화 인장강도는 각각의 표준상태 인장강도의 90% 이상 수준으로 측정되어 수입 라이너의 인장강도 노화율과 유사한 결과를 보여주었다. 따라서 신개발 라이너 고무조성물은 수입 라이너 대비 높은 인장강도에도 불구하고 노화에 의해 인장강도가 쉽게 하락하지 않고 더 높은 인장강도를 유지함을 알 수 있었다.

신개발 라이너 3종의 신장률을 측정된 결과 표준상태의 신장률은 약 634~675% 정도의 값으로서 수입 라이너의 평균 신장률 473%보다 약 200% 정도 높게 측정되었다. 또한 경도 및 인장강도 측정과 동일한 방법으로 노화시킨 다음 측정된 노화 신장률은 표준상태 신장률의 88~91% 이상 수준으로 측정되어 수입 라이너의 신장률 노화율과 유사한 결과를 보여주었다. 따라서 신개발 라이너 고무조성물은 수입 라이너 대비 높은 신장률을 유지하면서 노화에 의해 쉽게 하락하지 않고 더

안정적인 신장률을 유지하고 있음을 알 수 있었다. 신장률에 대해 인장강도를 도시한 300%-인장응력 평가결과 신개발 라이너 고무조성물의 표준상태 인장응력은 40~60 kgf/cm²로써 수입 라이너의 90 kgf/cm² 보다 낮았는데, 라이너 고무조성물 1은 노화에 의한 인장응력 증가가 없었으며 라이너 고무조성물 2와 3은 노화에 의해 인장응력이 15% 정도 증가함을 알 수 있었다. 또한 인열에너지는 29~41 kgf/cm²로 측정되었으며 라이너 고무조성물 3, 2 그리고 1의 순서로 인열 에너지가 감소하였다.

고무조성물은 열에 의해 노화가 급격히 진행되므로 신개발 라이너 3종에 대해 105°C 오븐에서 각각 24시간과 72시간 열 노화시킨 다음 경도 변화를 측정하였는데, 라이너 고무조성물 1과 2의 경도변화는 소독제 노화에 의한 변화와 유사한 수준으로 측정되었으나, 라이너 고무조성물 3은 24시간 열노화 조건에서 경도가 12% 증가한 다음 48시간 열 노화에서는 표준조건 경도대비 17% 증가함으로써 열에 의한 노화가 매우 빠르게 진행되는 것으로 측정되었다. 불포화도가 낮은 Butyl과 EPDM을 주원료로 사용한 라이너 1과 2는 노화를 시켜도 경도가 크게 증가하지 않은 반면 불포화도가 높은 원료고무를 사용한 라이너 3은 노화시간이 증가함에 따라 경도가 상당히 증가함을 알 수 있었다. 신개발 라이너 고무조성물 3종은 열 노화에 의한 인장물성 하락이 상대적으로 큰 것으로 측정되었는데, 24시간 열 노화 조건에서 고무조성물의 인장강도는 표준조건 대비 12~24% 감소하였으며, 48시간 열 노화 경우에는 표준조건 인장물성의 52~63% 수준으로 크게 감소함을 알 수 있었다. 또한 열 노화조건의 신장률 평가에서도 24시간 열 노화조건에서 표준조건 대비 10~35% 하락하였으며 48시간 노화에서는 30~41% 하락한 것으로 평가되었다. 열 노화시킨 신개발 라이너의 신장률에 대하여 인장 강도를 도시한 300% 인장응력 측정에서 라이너 고무조성물 1은 열 노화조건에서 인장응력 변화가 없었으나, 라이너 고무조성물 2와 3은 열 노화에 의해 인장응력이 상당히 증가하는 것으로 측정되었다. 따라서 라이너 고무조성물은 소독제 노화에서는 물성 하락이 거의 없지만 열 노화에서는 물성하락이 큰 것으로 나타났다. 또한 라이너 고무조성물의 내피로특성, 내 균열특성 및 인열에너지는 라이너 고무조성물 3이 가장 우수하게 측정되었다.

일반적으로 가황된 고무조성물은 오존, 열, 산소, 햇빛 그리고 높은 방사선 에너지 등에 의해 분해와 결합이 반복되면서 추가적인 가교결합이 일어남으로써 사슬

의 절단 및 극성기의 형성으로 인한 분자의 화학적 변화에 의해 노화가 일어나 물성이 변화하며, 고분자 사슬의 이중결합의 수가 많아 불포화도가 높을수록 노화되기 쉽다고 알려져 있다 (Field 1977; Medalia 1991). 신개발 3종 라이너 고무조성물의 인장물성 측정에서 불포화도가 낮은 Butyl과 EPDM을 주원료로 사용한 라이너 고무조성물 1은 열 노화조건에서도 경도와 인장응력의 증가가 크지 않았으나 라이너 고무조성물 2와 3은 상대적으로 인장응력이 크게 증가하였다. 열 노화상태에서 신개발 고무조성물 3종의 인장강도와 신장률 변화는 소독제 노화에서보다 크게 나타났다으며 불포화도가 높은 원료고무가 사용된 라이너 고무조성물 3의 인장강도와 신장률은 노화가 진행됨에 따라 물성 하락폭이 상당히 커짐을 알 수 있었다.

5. 결 론

수입 라이너 대비 물성이 향상된 라이너 고무조성물을 개발하여 경도, 인장강도, 신장률, 인장응력 등의 인장특성을 표준조건, 소독제 및 열 노화조건에서 측정하였으며 내 피로특성, 내 균열특성 및 인열에너지도 측정하였다.

새로 개발한 라이너 고무조성물 3종은 수입 라이너에 비하여 표준조건 및 소독제 노화조건에서 인장강도와 신장률이 높게 유지되면서도 물성 노화율은 수입 라이너와 동등한 수준으로 평가되었으며 경도와 인장응력은 수입 라이너 대비 노화에 의한 상승폭이 적어 더 안정적임을 알 수 있었다. 따라서 신개발 라이너 고무조성물이 제품화되어 실제 낙농가에서 사용될 경우 기존라이너보다 수명이 향상될 것으로 예상된다.

제 6 절 소독제가 기존의 라이너 재질에 미치는 화학적 영향 조사

1. 서 론

착유 전후에 실시하는 착유기의 소독은 착유기를 통한 병원성 세균의 기계적인 전파를 막아 우군내 유방염의 발생 기회를 줄일 수 있다. 착유기 내의 미생물 증식은 감염된 분방 및 유두 피부에서 유래한 세균의 수와 라이너의 물리적 성질에 따라 다른데, 착유기 내부에 존재하는 미생물들은 착유시 건강한 젖소의 유두에 감염을 일으킨다 (Hogan *et al.* 1984). 이렇게 라이너는 착유중에 유방염 원인균을 전파시켜 새로운 감염을 증가시킬 수 있는 위험인자로 작용할 수 있기 때문에 높은 온도의 물을 이용한 소독법이나 개체 착유가 끝날 때마다 실시되는 backflush system 방법과 같은 라이너의 세척은 착유기를 통한 미생물의 전파를 최소화시킬 수 있다 (Magee *et al.* 1984; Smith *et al.* 1985).

착유기의 소독에 사용되는 소독제는 염소계나 알칼리성 제제 또는 산성 제제가 있는데, 특히 알칼리성 제제는 높은 온도의 물과 같이 사용되어 유지방 및 단백질을 제거하는데 도움을 주며, 산성 제제는 착유라인에서 염소계 소독제와 같은 알칼리성 제제를 중성화시키고 유석의 침착과 세균의 증식을 막는다. 그러나 이러한 소독제들은 라이너를 손상시킬 수 있는데, 특히 염소계 소독제에 의해 손상될 수 있다 (Levesque 1998).

이러한 산성 및 알칼리성 소독제는 물과 적절한 비율로 희석하여 사용하는 것이 중요하다. 세제의 농도가 높을 경우 단백질변성이 일어나게 되고 낮은 경우 적당한 산도가 얻어지지 않기 때문에 최대의 세척 효과를 얻기 위해서 소독제의 희석농도는 제조회사가 권장하는 농도를 적용해야 한다.

소독제가 갖추어야 할 몇 가지 조건 중에 라이너에서 증식할 수 있는 미생물에 대한 살균효과가 빨리 나타나야 하고 무엇보다도 독성이나 자극성이 적어야 하며, 원액이나 수용액상태에서 화학적으로 안정해야 한다. 그런데 착유기 소독에 사용되는 염소계 소독제는 라이너의 수명을 단축시켜 이로 인해 정상 사용횟수보다 라이너의 권장 수명이 짧아져서 라이너가 미생물의 새로운 서식처로 작용하게 된다.

이 연구에서는 현재 축산농가에서 착유기의 소독에 사용되는 이산화염소계의 알칼리성 소독제가 기존의 라이너재질에 미치는 화학적 영향을 조사하기 위하여 소독수의 농도조건을 변화시킨 다음, 라이너와의 용출시험을 통해 준비한 용액들을 자외선분광광도계, 이온크로마토그래피 그리고 액체크로마토그래피 등의 분석기기를 이용하여 생성물의 존재 여부를 확인하였는데, 이는 이 연구에서 분석하고자 하는 용액은 여러가지 물질이 섞여져 있는 혼합물이기 때문에 자외선분광광도법과 크로마토그래피법을 이용하였다. 자외선분광광도법에서 흡광도나 흡수피크의 형태 변화는 라이너가 소독제에 반응하여 새로운 화합물이 생성됨을 의미하거나 또는 라이너로부터 어떤 화합물이 소독제에 용출된다고도 해석할 수 있기 때문에 크로마토그래피법을 이용하여 혼합물을 분리 확인하는 실험을 수행하였다.

이 연구는 공중중보건학적으로 위생적인 착유가 될 수 있는 기초자료를 얻고자 실시하였다.

제 6-1 절 염소계 소독제가 라이너 재질에 미치는 화학적 영향

1. 서 론

염소계 소독제는 반응계 속에 들어 있는 물질들을 산화시키면서 자신은 아염소산 음이온이나 차아염소산 음이온을 거쳐 최종적으로 Cl^- 으로 환원되어진다. 이산화염소 (chlorine dioxide)나 차아염소산나트륨 (sodium hypochlorite)과 같은 염소산들이 산화-환원될 때의 산화-환원전위는 그림 6-1에 도시한 Latimer 도표와 Frost 도표로 설명할 수 있는데 (Shriver *et al.* 1994), 이산화염소계 소독제인 마이코존의 경우 산화-환원반응의 경우 최종 생성물은 염소음이온으로 안정화됨을 보여주고 있다.

이 연구에서는 기존의 라이너가 이산화염소계 소독제와 반응하여 라이너로부터 어떤 화합물이 용출되는 지를 알아보기 위하여 실시하였다.

2. 재료 및 방법

가. 소독제와 라이너의 반응조건

염소계 소독제는 마이코존 (Micozone, 유니화학)과 타이락스 (Tirax, 그린 켄)를 사용하였다. 마이코존은 이산화염소계 소독제로서 1ℓ 당 이산화염소를 5%이상 함유하고 있으며 권장 희석배수는 625~1250배 이지만 이 연구에서는 800배를 권장 희석량으로 정하여 37℃에서 희석용량을 각각 800배, 200배 그리고 100배로 농도를 변화시켰다. 타이락스는 1ℓ 당 차아염소산나트륨을 4.5% 이상 함유하고 있으며 권장 희석배수는 200~250배 이지만 이 연구에서는 200배를 권장희석량으로 정하여 37℃에서 희석용량을 각각 200배 (225 ppm), 그리고 100배 (450 ppm)로 농도를 변화시켰다. 그리고 용출반응 시간은 1시간, 4시간 10시간으로 변화시켜 실험하였다.

나. 자외선 분광광도계에 의한 분석

각각 권장희석량으로 희석시킨 20 ml 소독제에 각각의 라이너 약 1.1 g 을 첨가한 다음, 37℃에서 1시간, 4시간 그리고 10시간 동안 방치하여 반응시킨 후, 각각 3 ml의 용액을 취하여 자외선분광광도계 (Uvikon Model 943, Italy)를 이용해 흡수스펙트럼을 측정하였다.

다. 이온크로마토그래피에 의한 분석

이산화염소를 함유한 소독제에 대한 이온크로마토그래피의 분석조건으로 column은 IC-pak anion exchange, 용출액은 2.0 mmol/L sodium bicarbonate와 1.3 mmol/L sodium carbonate를 1000 ml의 초순수증류수에 녹여서 제조하였으며, 37℃에서 800배, 200배 그리고 100배의 희석량과 1시간, 4시간 및 10시간으로 각각의 라이너를 반응시킨 후 용액 5 μ l를 주입하여 분당 0.8 ml의 흐름속도 (flow rate)에서 분리한 후, suppressor가 포함된 전도도 검출기 (conductivity detector; waters, USA)를 이용해 검출하였다.

차아염소산나트륨을 함유한 소독제에 대한 분석조건은 동일한 column을 사용하였고 용출액은 1.6 mmol/L sodium bicarbonate와 1.3 mmol/L sodium carbonate를 1000 ml의 초순수증류수에 녹여서 제조하였으며, 37℃에서 200배와 100배의 희석량과 1시간, 4시간 및 10시간으로 각각의 라이너를 반응시킨 후 용액 5 μ l를 주입

하여 분당 1.0 ml의 흐름속도에서 분리하여 동일한 검출기를 이용하여 검출하였다.

라. 액체크로마토그래피에 의한 분석

각각 권장희석량을 80°C 20 ml로 하여 각 라이너 1 g과 20분간 반응하여 용출되어지는 물질을 Aqua C₁₈ (150×4.6 mm) column을 장착한 액체크로마토그래피에서 20% 아세토니트릴 수용액에 0.05% trifluoroacetic acid를 mobile phase로 사용하여 분당 1.0 ml의 흐름속도에서 분리한 후, 210 nm의 파장에서 UV 검출기 (영린 M720, Korea)를 이용하여 검출하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 자외선분광광도계에 의한 분석

37°C에서 800배 희석된 마이코존 소독제에 1시간, 4시간 그리고 10시간동안 방치된 각각의 라이너들에 대한 자외선 흡수 스펙트럼은 260 nm 부근에서 최대 흡수 피크를 가지며, 피크의 형태는 대체로 일정하지만 용출반응시간에 따라 흡광도가 변하는 것을 보여 주고 있다 (Fig 6-2). 또한 200배와 100배 희석된 용액에서의 자외선흡수스펙트럼에서도 800배 희석된 경우에서와 마찬가지로 비슷한 결과를 나타내었다. 그림 6-2에 나타낸 바와 같이 라이너 A의 흡수스펙트럼에서는 10시간동안 마이코존 소독제에 방치한 샘플의 경우에는 약 235 nm 부근에서의 흡수피크가 1시간이나 4시간 방치한 흡수스펙트럼의 피크와는 미세한 경향성의 차이를 보여주고 있다. 이러한 경향성의 차이는 라이너 D와 F를 제외한 다른 라이너들의 흡수스펙트럼에서도 나타나고 있지만, 특히 라이너 G의 경우에는 피크형태의 경향성의 차이가 상대적으로 더 크게 나타나고 있다.

200배 희석된 타이락스 소독제에 1시간, 4시간 그리고 10시간동안 방치된 각각의 라이너들에 대한 자외선흡수스펙트럼은 290 nm 부근에서 최대 흡수피크를 가지며, 마이코존 소독제 반응에서와 마찬가지로 피크의 형태는 대체로 일정하지만 용출반응시간에 따라 흡광도가 변하는 것을 보여 주고 있다 (Fig 6-3). 100배 희석된 타이락스용액의 자외선흡수스펙트럼에서도 비슷한 결과를 나타내었다. 하지만 라이너

G의 흡수스펙트럼에서는 1시간이나 4시간 방치한 흡수스펙트럼의 피크와는 달리, 10시간동안 소독제에 방치한 용액의 경우에는 흡수피크의 형태가 변화되었다. 이러한 원인은 라이너가 소독제에 반응하여 새로운 화합물이 생성됨을 의미하거나 또는 라이너로부터 어떤 화합물이 소독제에 용출 그리고 소독제에 존재하는 ClO^- , Cl^- 이온들의 환원 결과로 생기는 ClO_2 의 농도의 변화 중 한가지 이유에 기인한 결과로 생각할 수 있으나, 흡광도가 그렇게 큰 값을 갖지 않기 때문에 이온크로마토그래피를 이용하여 혼합물을 분리하여 확인하는 실험을 다시 수행하였다.

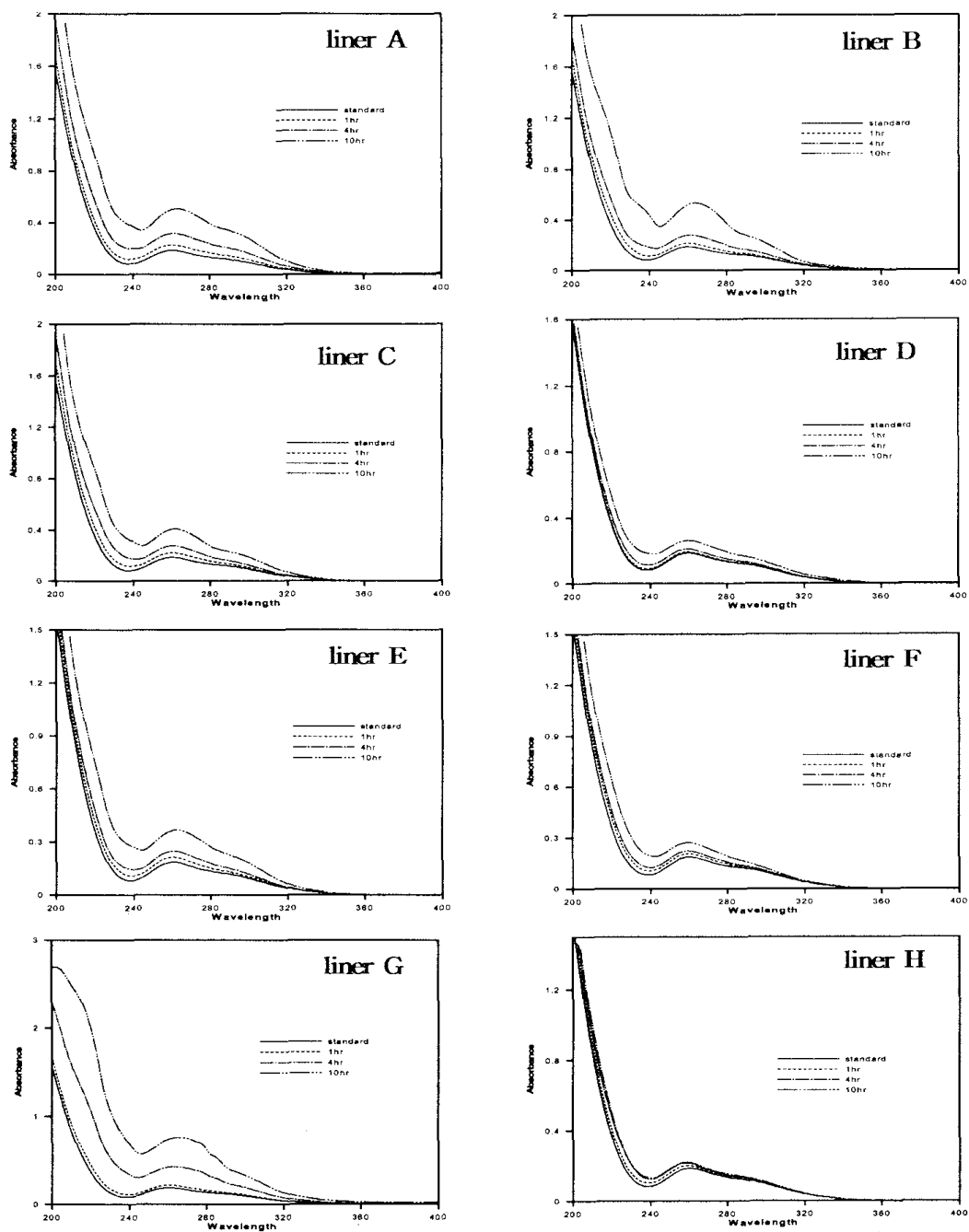


Fig 6-2. UV-spectrum of the aqueous microzone diluted 800 times after reaction with liners in the various reaction time.

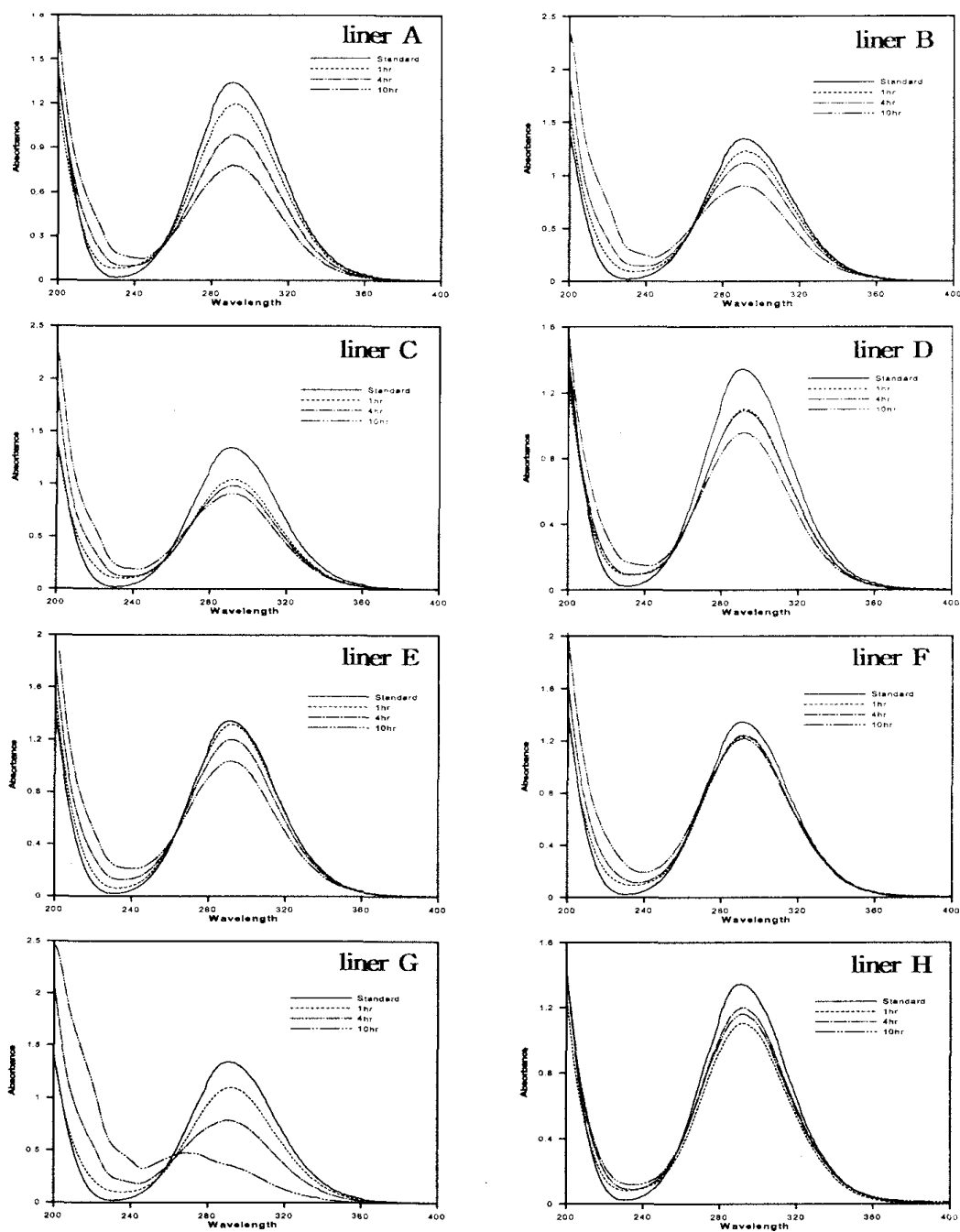


Fig 6-3. UV-spectrum of the aqueous tirax diluted 200 times after reaction with liners in the various reaction time.

나. 이온크로마토그래피에 의한 분석

권장희석량으로 희석된 염소계 소독제에 각각 1, 4 그리고 10시간동안 반응시킨 각 라이너들에 대한 흡수스펙트럼에서 흡광도와 흡수피크의 경향성의 차이가 관찰되었다. 따라서 어떤 이유 때문에 염소계 소독제에 라이너를 일정시간동안 방치한 용액의 자외선흡수스펙트럼에서 흡광도와 흡수피크의 경향성의 차이를 보이는지를 확인하기 위해 이온크로마토그래피를 이용하여 분석하였다

먼저 800배로 희석한 마이코존 소독제만을 1시간동안 방치한 후 측정된 이온크로마토그램에서는 4.1, 4.8 및 8.6분대의 머무름 시간에서 3개의 피크가 생성되었는데, 이것은 각각 ClO_2^- , Cl^- 및 ClO^- 에 기인한 피크임을 확인하였다 (Fig 6-4). 따라서 각각의 라이너에 대하여 동일한 실험조건에서 이온크로마토그램을 측정하였다 (Fig 6-5~6-12). 그 결과 800배에서 1, 4 그리고 10시간으로 용출 시간을 변화시키면서 만든 용액들에 대한 이온크로마토그램에서 나타난 3개의 피크는 그림 6-4에서 얻은 피크와 동일한 머무름 시간을 가짐을 알 수 있었다. 이는 이들 피크가 ClO_2^- , Cl^- 그리고 ClO^- 에 기인한 피크임을 확인하였으며, 소독제에서 라이너로부터 어떠한 화합물도 용출되지 않음을 나타내고 있다. 이러한 결과는 200배와 100배 희석된 용액에서도 비슷하게 나타났다. 하지만 라이너 B와 G를 소독제에 10시간동안 반응시킨 용액에서는 이들 3개의 피크 이외에 16.0분의 머무름 시간을 갖는 하나의 작은 피크가 더 관찰되었다. 이러한 결과는 라이너 B와 G의 경우에는 마이코존 소독제에서 장시간동안 처리하였을 때 새로운 화합물이 생성되거나 또는 라이너로부터 어떤 화합물이 소독제로 용출되고 있음을 나타내고 있다. 이러한 결과는 소독제를 200배와 100배로 희석시킨 용액에서의 이온크로마토그램에서도 비슷하게 나타났다.

타이락스의 경우에도 200배로 희석한 후 측정된 이온크로마토그램에서는 그림 6-13에 나타낸 바와 같이 Cl^- 과 ClO^- 에 기인한 피크가 각각 3.7분과 6.6분대에서 측정되었다. 따라서 각각의 라이너에 대하여 200배 및 100배의 희석배수로 동일한 실험조건에서 이온크로마토그램을 측정하였다 (Fig 6-14~6-21). 그 결과 2개의 피크가 주로 측정되었으며, 이들 측정된 피크는 그림 6-13에서 얻은 피크와 동일한 머무름 시간을 가짐을 알 수 있었다. 이는 이들 피크가 Cl^- 또는 ClO^- 에 기인한 피크임을 확인하였으며, 37°C에서 각각의 라이너를 200배의 소독제와 1, 4 그리고 10

시간 동안 반응시킨 용액의 이온크로마토그래피에 의한 분석에서 어떠한 이온종도 용출되지 않음을 나타내고 있다. 이러한 결과는 100배 희석된 용액에서도 비슷하게 나타났다.

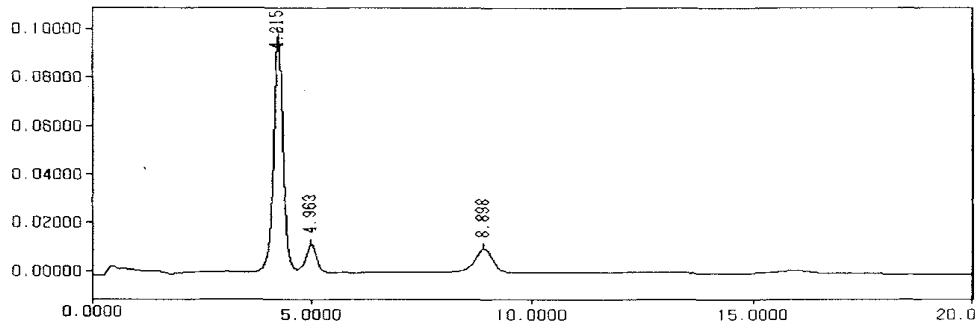


Fig 6-4. Ion chromatogram of the aqueous ClO_2 , Cl and ClO chemical species.

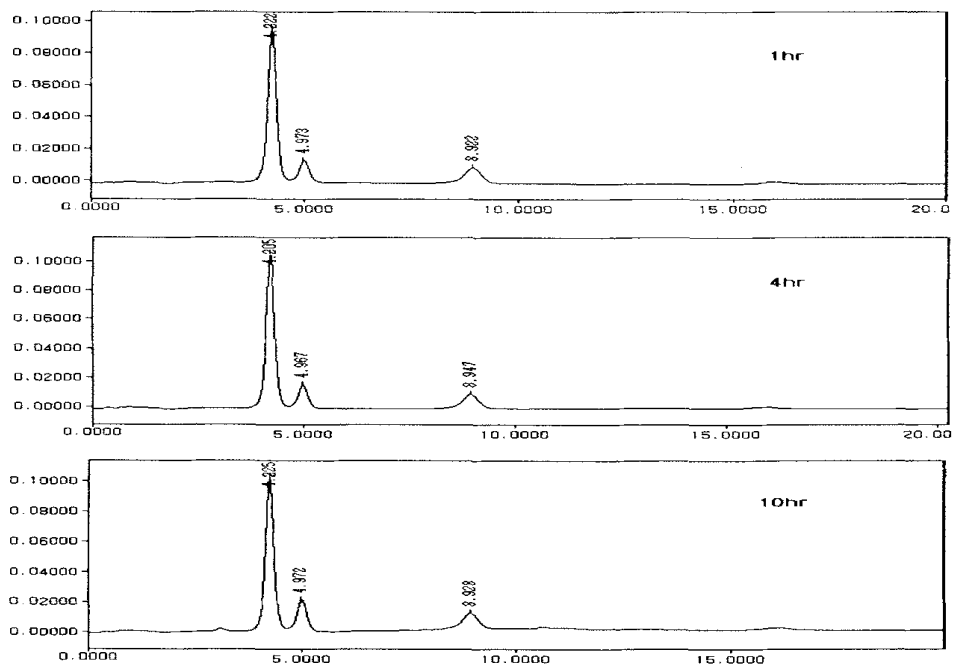


Fig 6-5. Ion chromatogram of the aqueous microzone diluted 800 times after reaction with liner A in various reaction time.

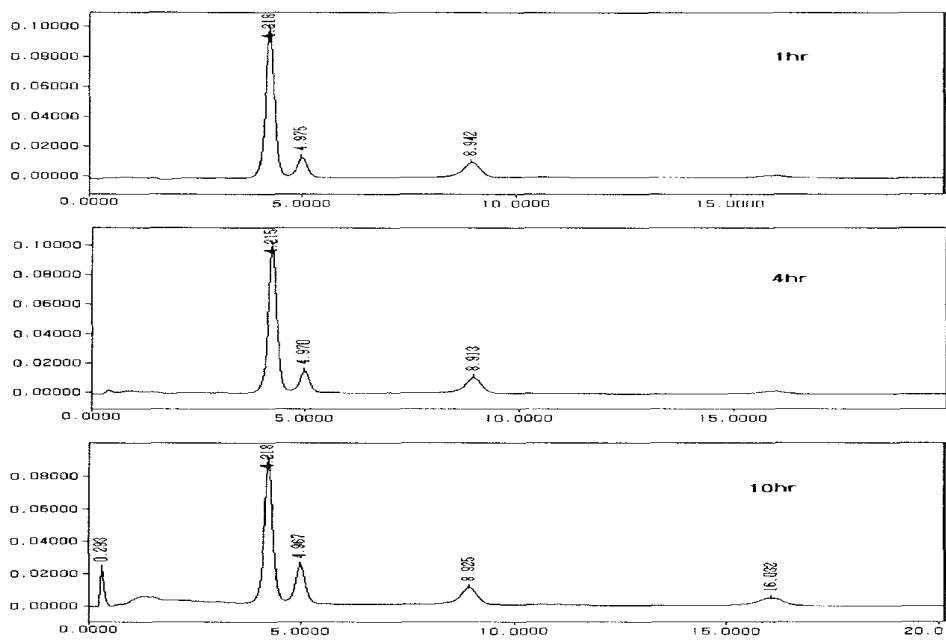


Fig 6-6. Ion chromatogram of the aqueous microzone diluted 800 times after reaction with liner B in various reaction time.

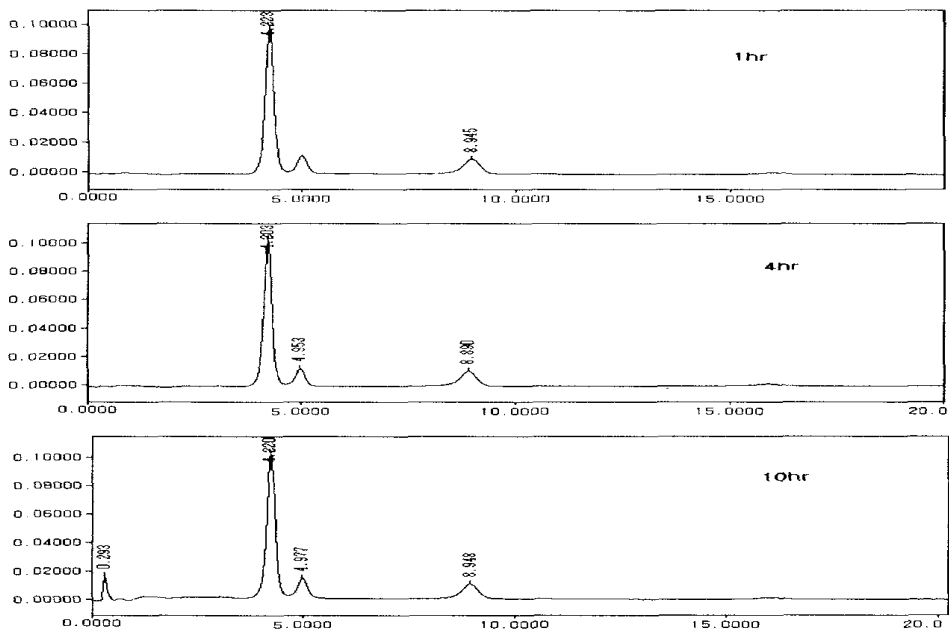


Fig 6-7. Ion chromatogram of the aqueous microzone diluted 800 times after reaction with liner C in various reaction time.

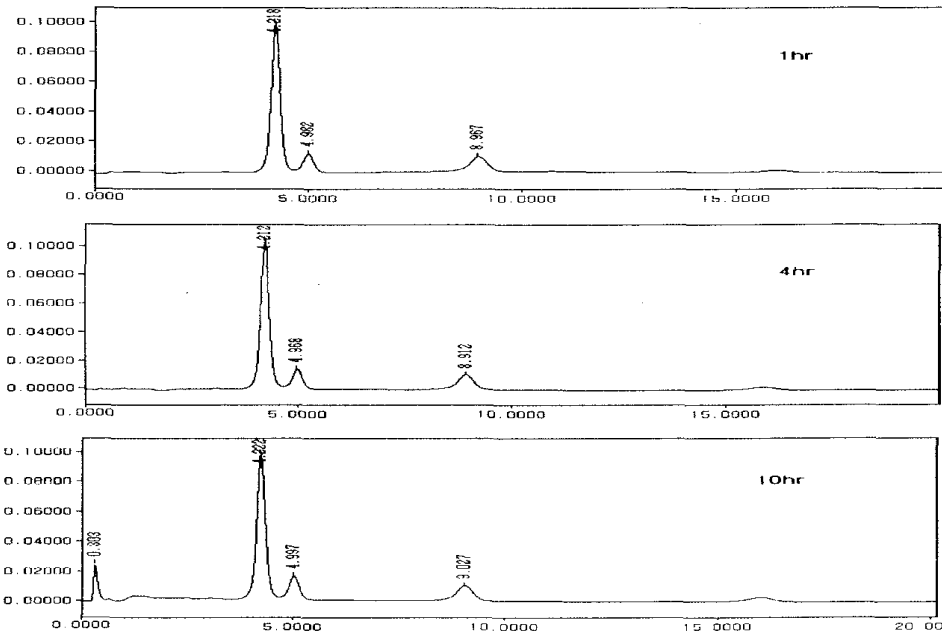


Fig 6-8. Ion chromatogram of the aqueous microzone diluted 800 times after reaction with liner D in various reaction time.

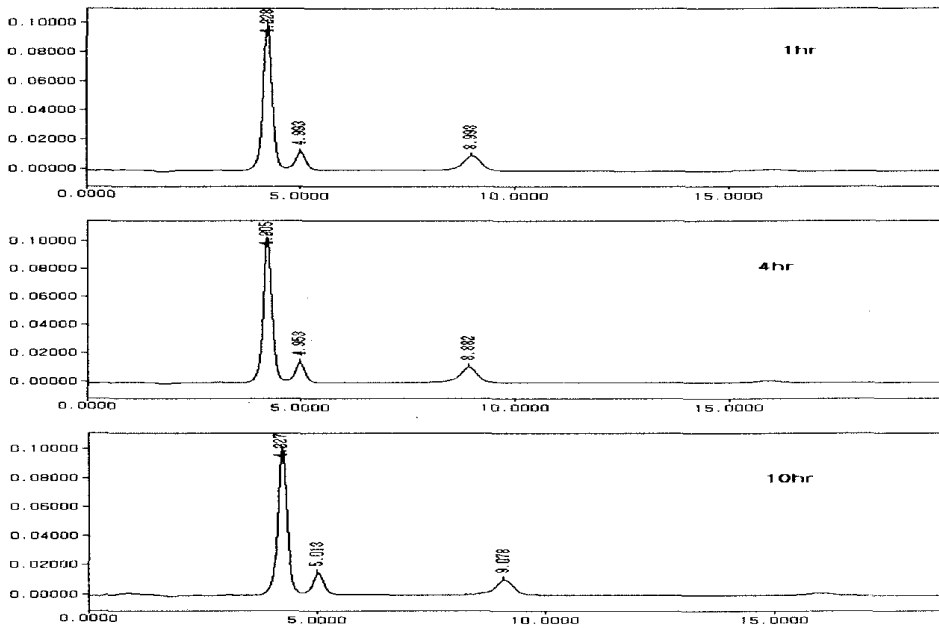


Fig 6-9. Ion chromatogram of the aqueous microzone diluted 800 times after reaction with liner E in various reaction time.

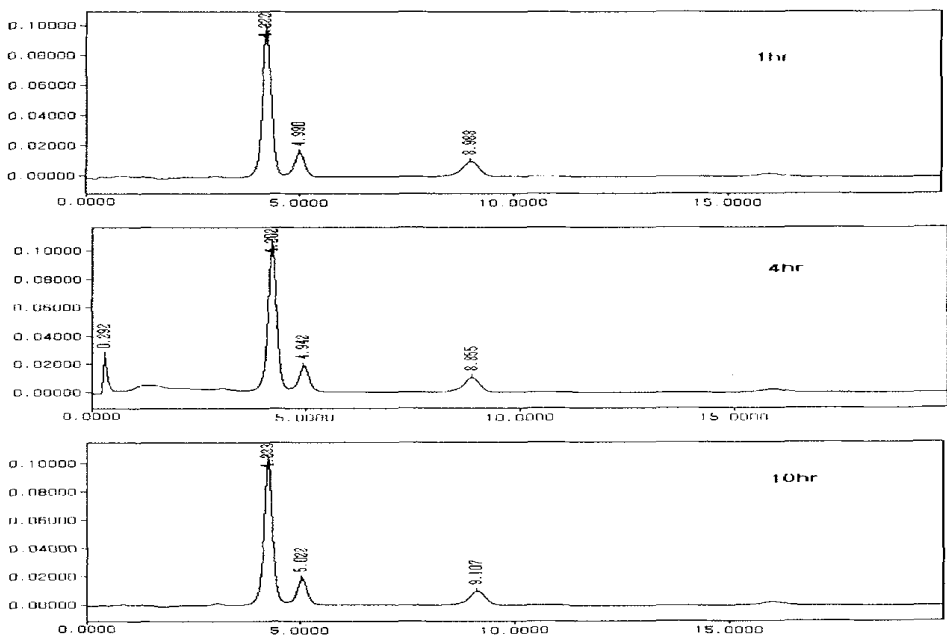


Fig 6-10. Ion chromatogram of the aqueous microzone diluted 800 times after reaction with liner F in various reaction time.

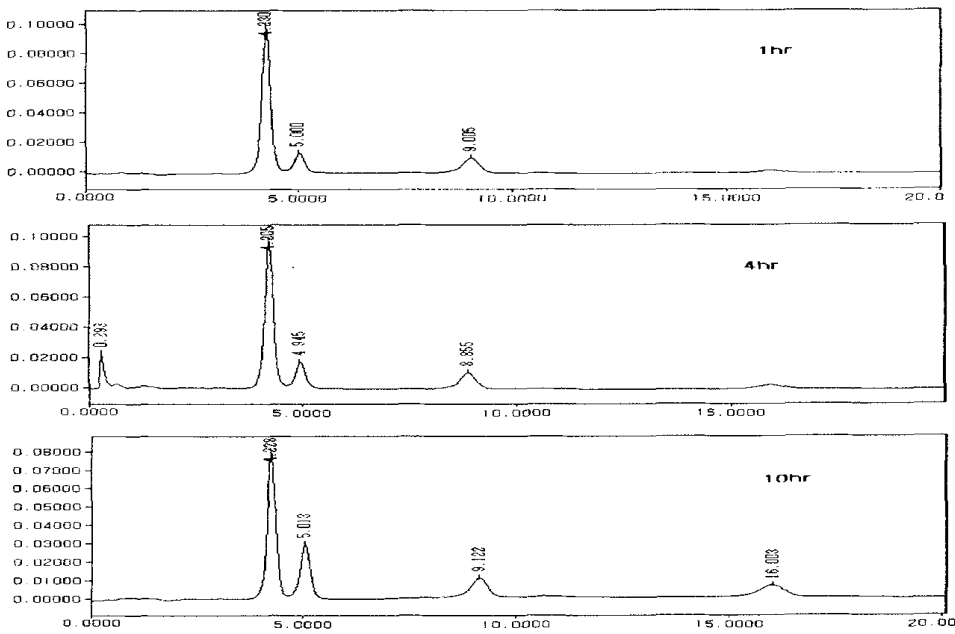


Fig 6-11. Ion chromatogram of the aqueous microzone diluted 800 times after reaction with liner G in various reaction time.

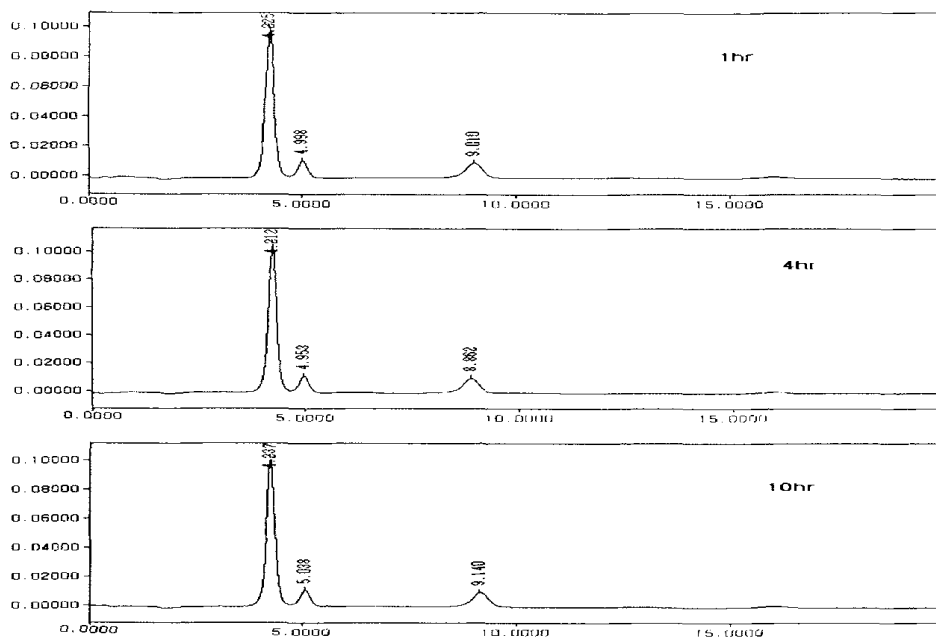


Fig 6-12. Ion chromatogram of the aqueous microzone diluted 800 times after reaction with liner H in various reaction time.

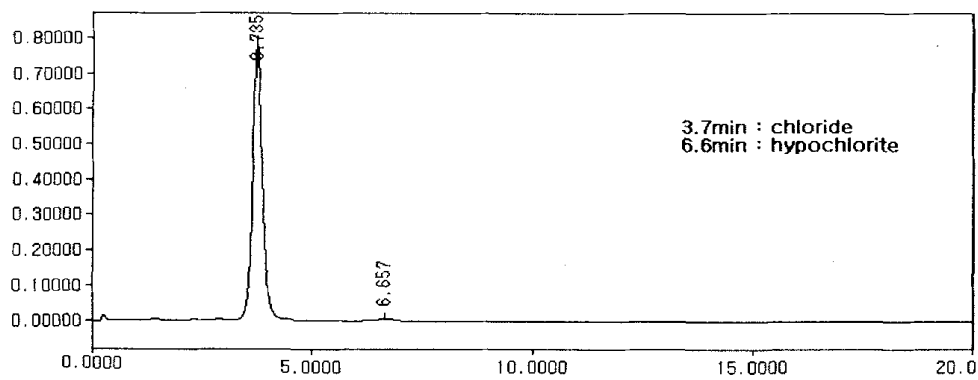


Fig 6-13. Ion chromatogram of the aqueous Cl^- and ClO^- .

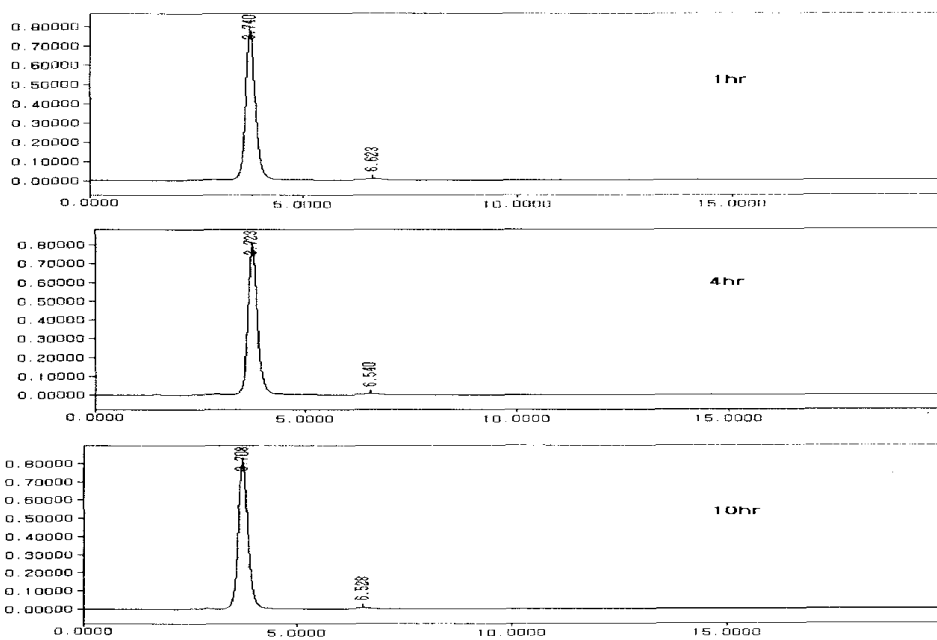


Fig 6-14. Ion chromatogram of the aqueous tirox diluted 200 times after reaction with liner A in various reaction time.

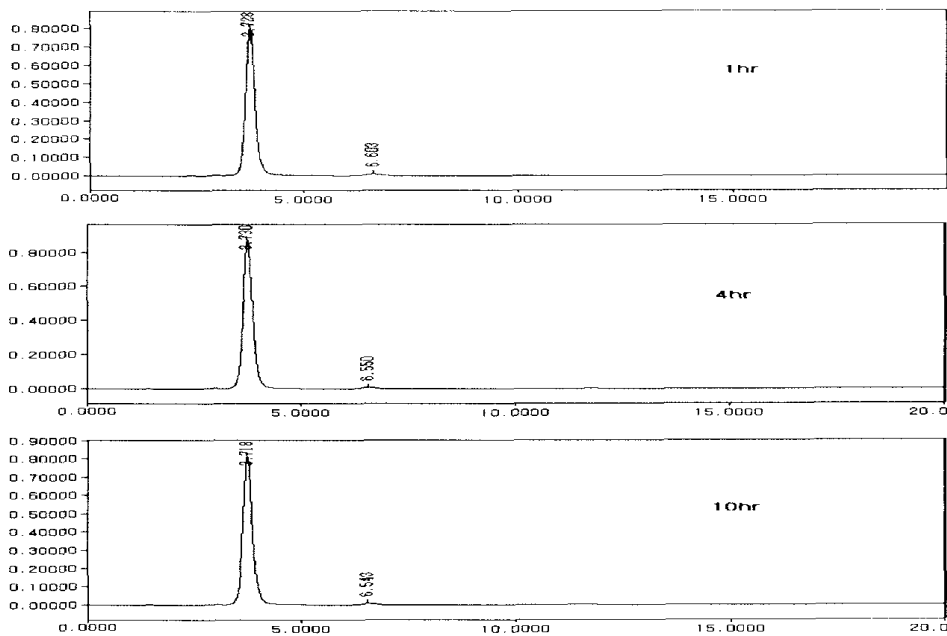


Fig 6-15. Ion chromatogram of the aqueous tirax diluted 200 times after reaction with liner B in various reaction time.

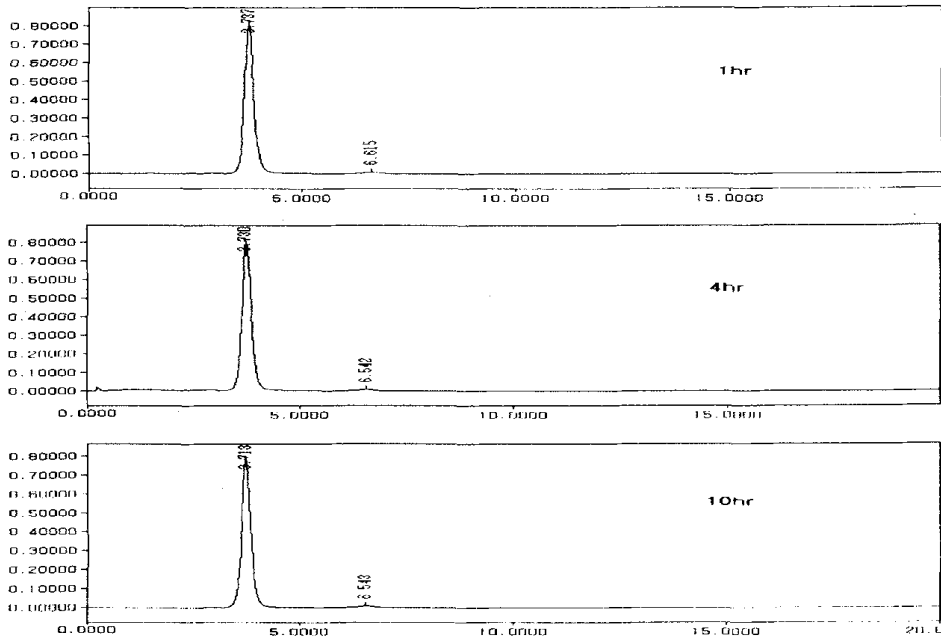


Fig 6-16. Ion chromatogram of the aqueous tirax diluted 200 times after reaction with liner C in various reaction time.

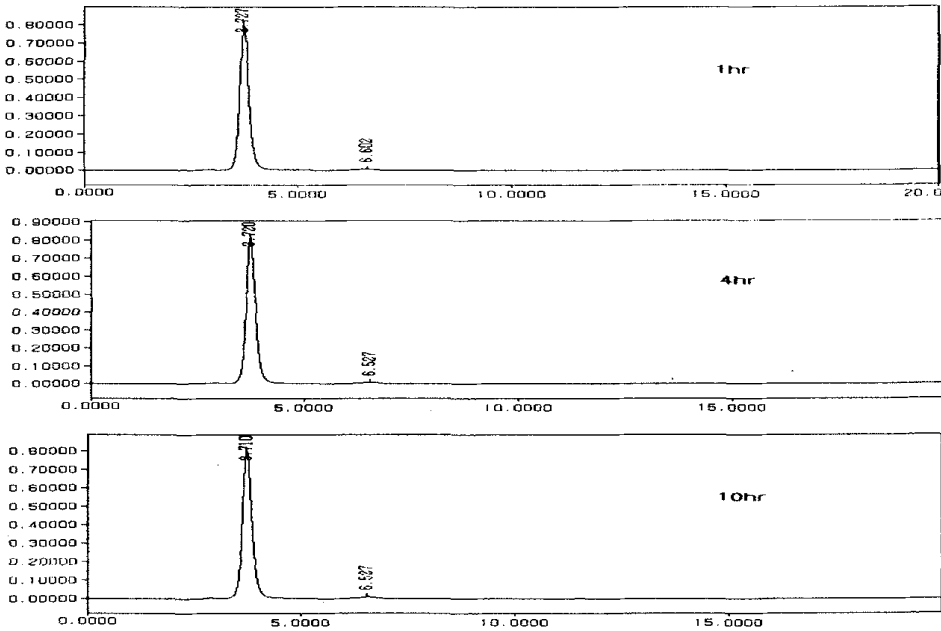


Fig 6-17. Ion chromatogram of the aqueous tirax diluted 200 times after reaction with liner D in various reaction time.

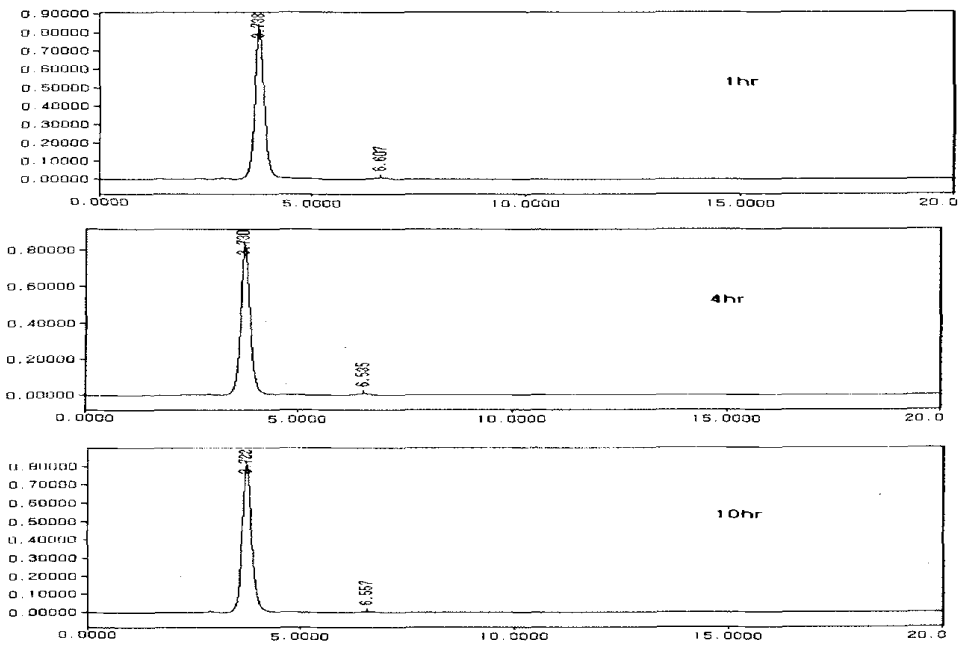


Fig 6-18. Ion chromatogram of the aqueous tirax diluted 200 times after reaction with liner E in various reaction time.

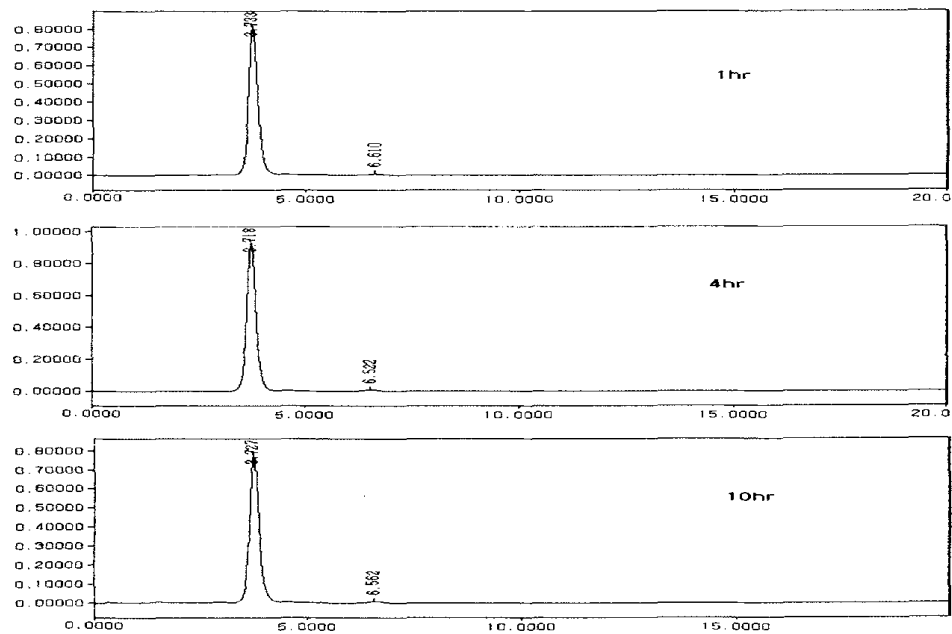


Fig 6-19. Ion chromatogram of the aqueous tirax diluted 200 times after reaction with liner F in various reaction time.

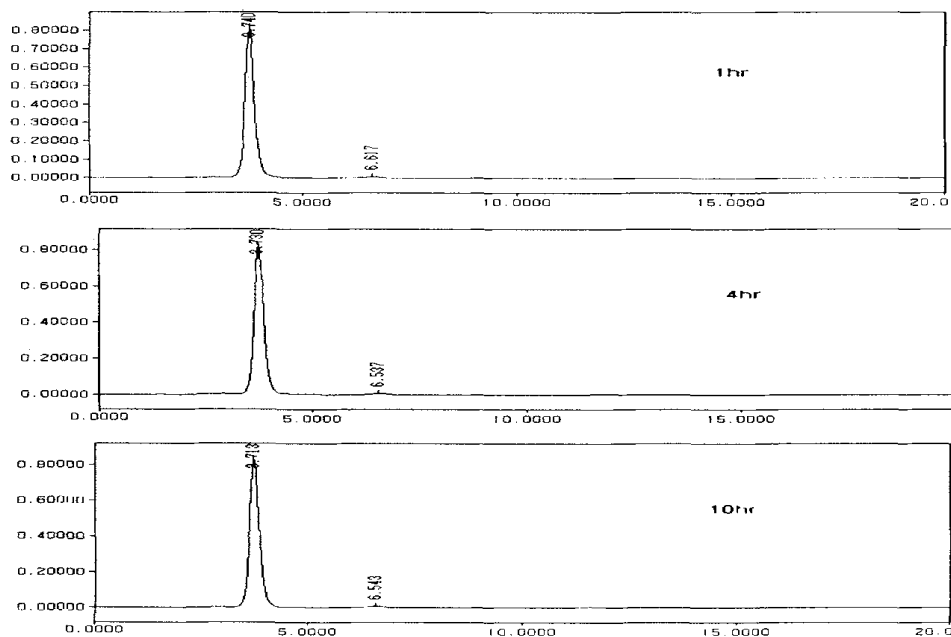


Fig 6-20. Ion chromatogram of the aqueous tirax diluted 200 times after reaction with liner G in various reaction time.

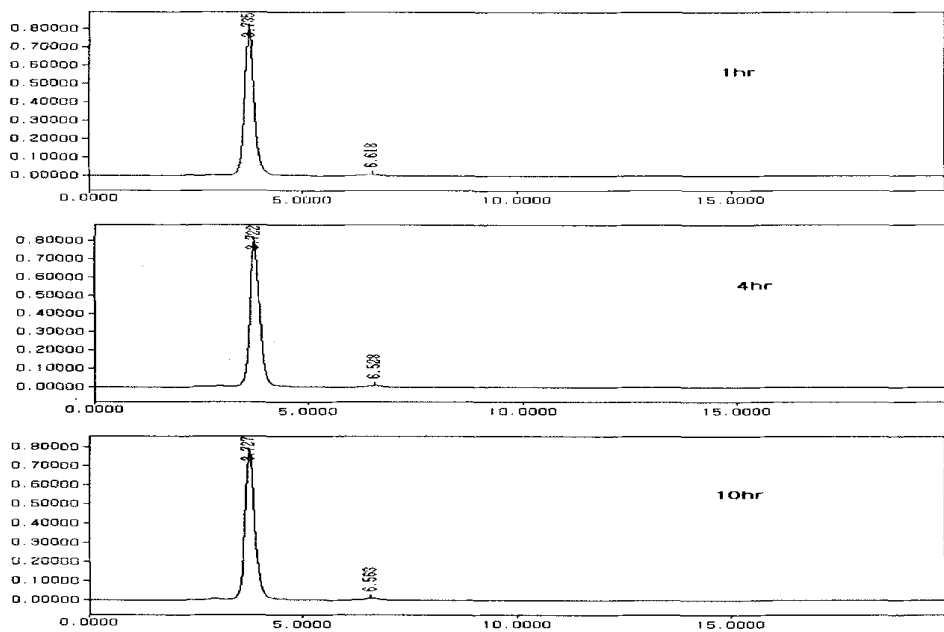


Fig 6-21. Ion chromatogram of the aqueous tirax diluted 200 times after reaction with liner H in various reaction time.

다. 액체크로마토그래피에 의한 분석

액체크로마토그래피에 의한 분석은 각각의 라이너 1 g을 80℃에서 권장 희석량으로 희석시킨 마이코존과 타이락스의 소독제에 첨가하여 20분간 반응시킨 다음, 용출되어지는 물질을 분석하였다. 이를 위하여 먼저 마이코존과 타이락스의 권장 희석량만을 액체크로마토그래피로 분리하였는데, 그림 6-22와 그림 6-34에 나타난 바와 같이 마이코존과 타이락스의 권장 희석량만을 분석한 액체크로마토그램에서는 두 소독제 모두 1, 2분대에 용매 피크만 보일 뿐 50분까지 아무런 피크도 관찰되지 않았다. 하지만 각각의 라이너와 권장 희석량으로 희석시킨 마이코존 소독제와 반응시켜 얻은 액체크로마토그램에서는 그림 6-23~6-33에 나타난 바와 같이 라이너 A~G까지 5.5분대에 피크가 생성되었다. 또한 라이너 D는 10분대에 그리고 라이너 G는 3.3분, 5.5분, 6.3분대에서 3개의 피크가 더 생성되었고 라이너 H는 아무런 피크도 생성되지 않았다.

타이락스의 경우에 있어서도 그림 6-35~6-45에 나타난 바와 같이 라이너 A~G까지 5.5분대에 피크가 생성되었으며, 이 피크 이외에 라이너 G는 3.3분, 5.5분대에서 2개의 피크가 더 생성되었다. 하지만 이들 피크의 크기가 아주 작은 것으로 보아 그 양은 아주 미량일 것으로 판단되며, 이에 대한 유해성 여부의 판단에는 더 많은 연구가 수행되어야 하겠다. 그러나 염소계 소독제와 반응시킨 라이너 B, C와 G를 다시 계면활성계 산성소독제로 처리한 후에 측정된 액체크로마토그램에서는 (Fig 6-25, 6-27, 6-32, 6-37, 6-39, 6-44) 어떤 물질도 용출되지 않았다. 이러한 결과는 마이코존이나 타이락스와 같은 알칼리제로 세척시켰을 때는 미량의 물질이 용출되어지지만 다시 산성소독제로 세척시켰을 때는 라이너와 소독제에서 어떤 물질도 용출되어지지 않음을 알 수 있다. 결국 라이너를 세척할 때에는 염소계 소독제를 이용하여 실시한 후 산성소독제로 중화를 시키는 소독 방법이 필수적이라 생각된다.

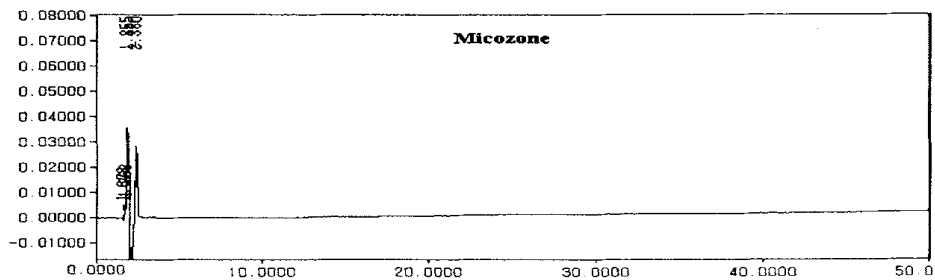


Fig 6-22. Liquid chromatogram of the microzone.

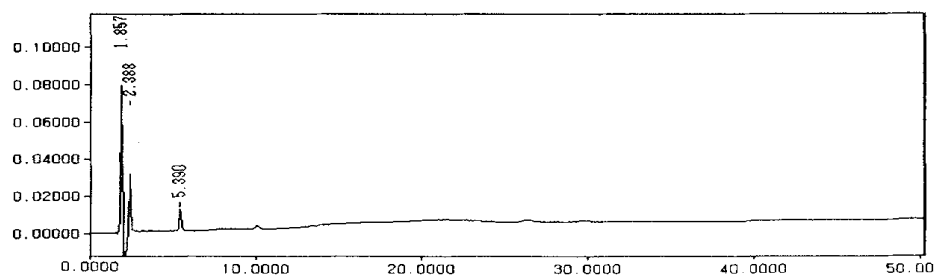


Fig 6-23. Liquid chromatogram of the microzone after reaction with liner A.

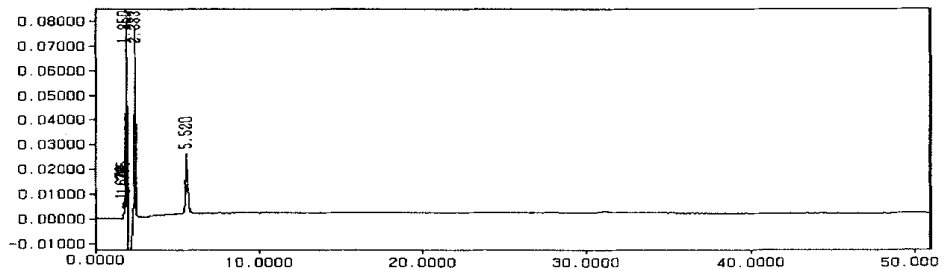


Fig 6-24. Liquid chromatogram of the microzone after reaction with liner B.

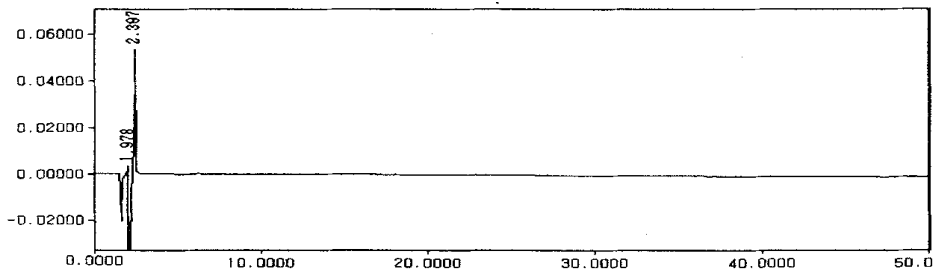


Fig 6-25. Liquid chromatogram of the microzone after reaction of acidic alpacleantop for 5 minutes with liner B.

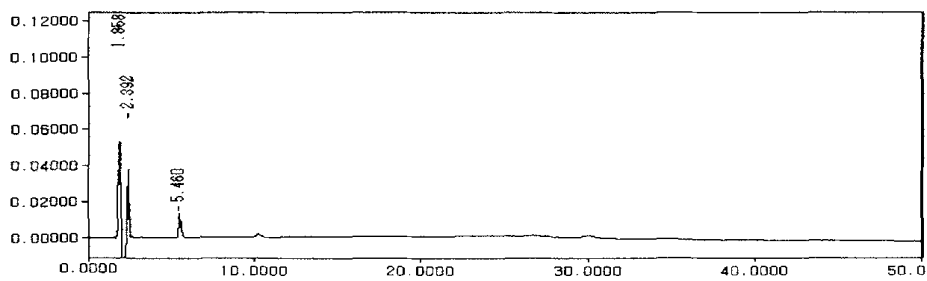


Fig 6-26. Liquid chromatogram of the microzone after reaction with liner C.

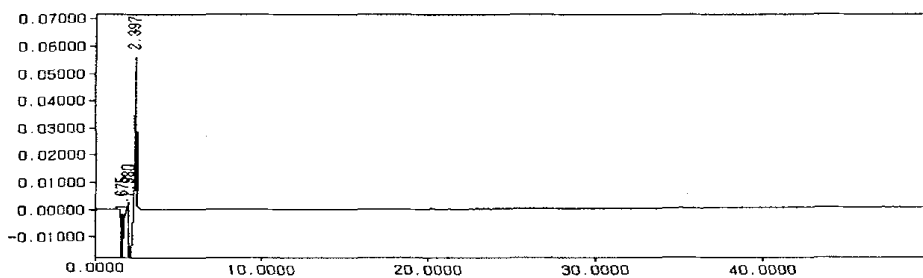


Fig 6-27. Liquid chromatogram of the microzone after reaction of acidic apacleantop for 5 minutes with liner C.

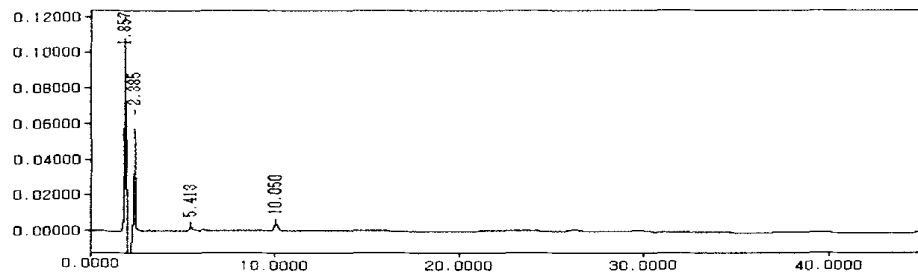


Fig 6-28. Liquid chromatogram of the microzone after reaction with liner D.

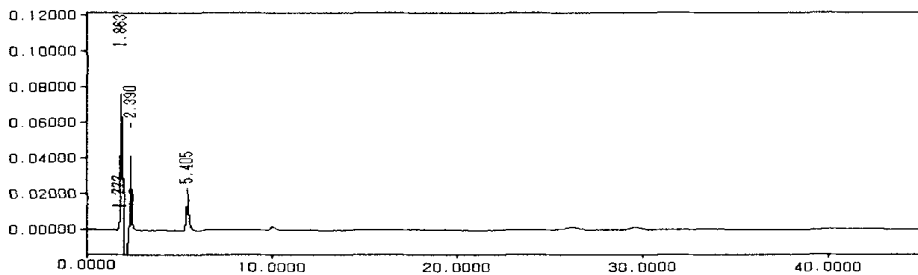


Fig 6-29. Liquid chromatogram of the microzone after reaction with liner E.

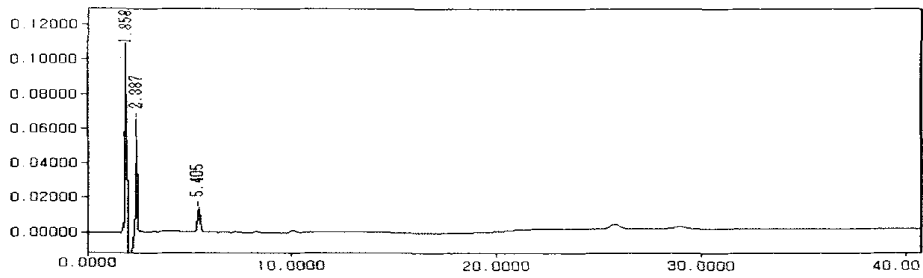


Fig 6-30. Liquid chromatogram of the microzone after reaction with liner F.

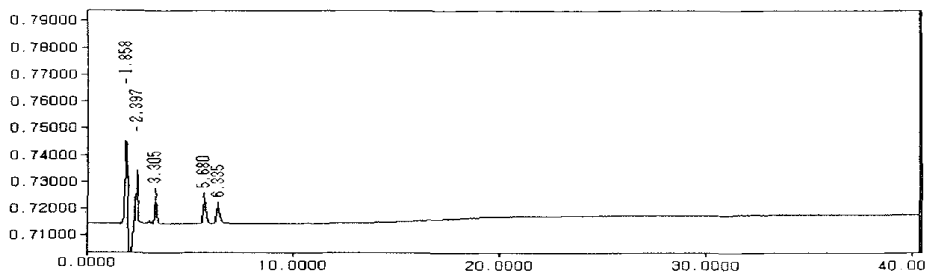


Fig 6-31. Liquid chromatogram of the microzone after reaction with liner G.

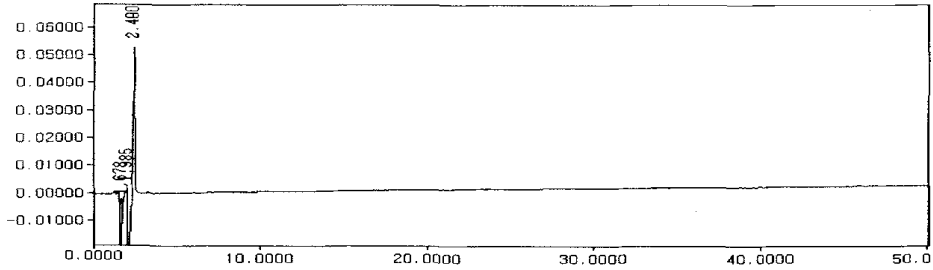


Fig 6-32. Liquid chromatogram of the microzone after reaction of acidic alpacleantop for 5 minutes with liner G.

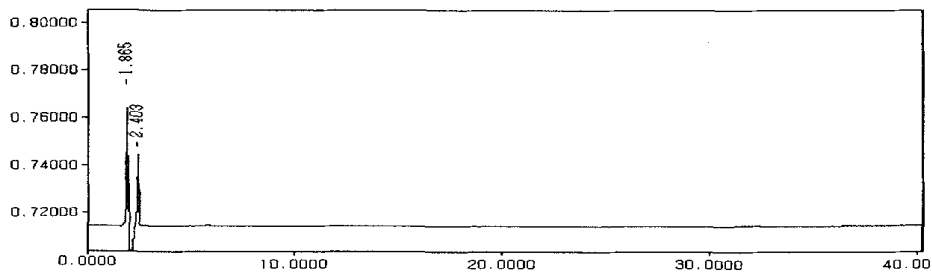


Fig 6-33. Liquid chromatogram of the microzone after reaction with liner H.

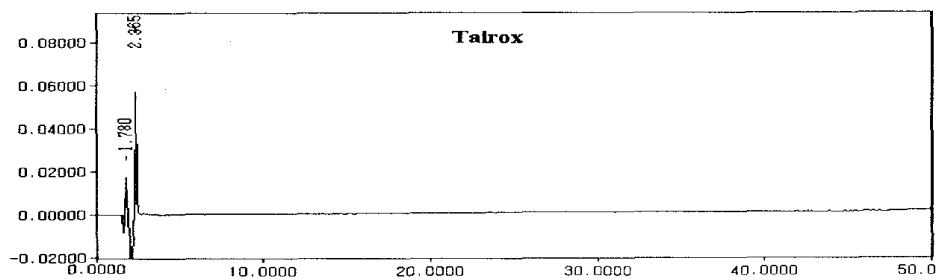


Fig 6-34. Liquid chromatogram of the microzone and tirax.

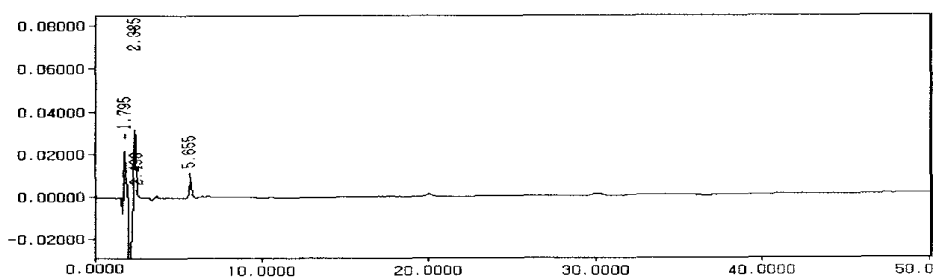


Fig 6-35. Liquid chromatogram of the tirax after reaction with liner A.

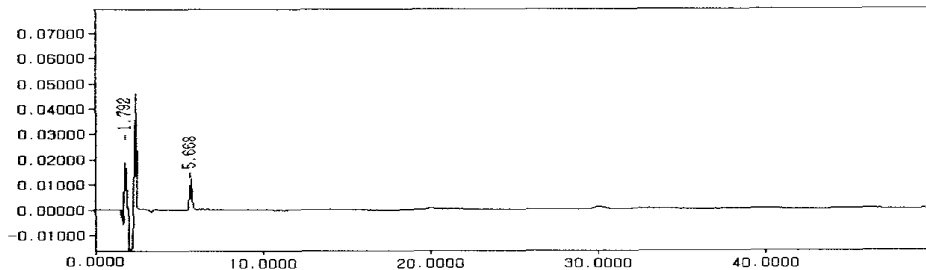


Fig 6-36. Liquid chromatogram of the tirax after reaction with liner B.

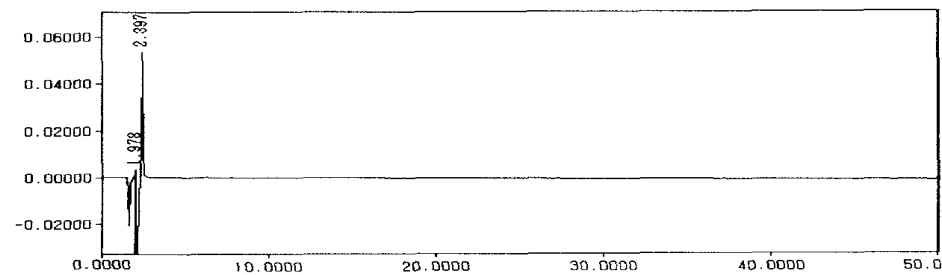


Fig 6-37. Liquid chromatogram of the tirax after reaction of acidic alpacleantop for 5 minutes with liner B.

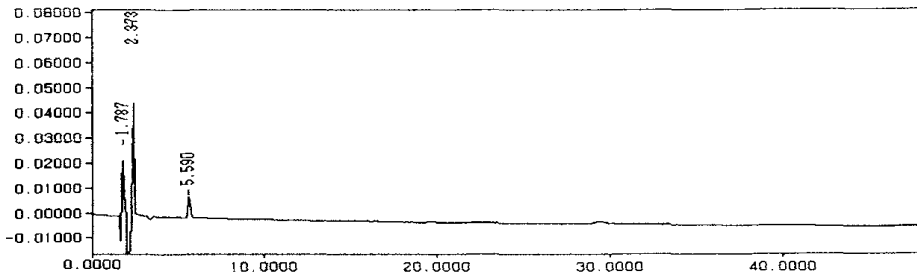


Fig 6-38. Liquid chromatogram of the tirax after reaction with liner C.

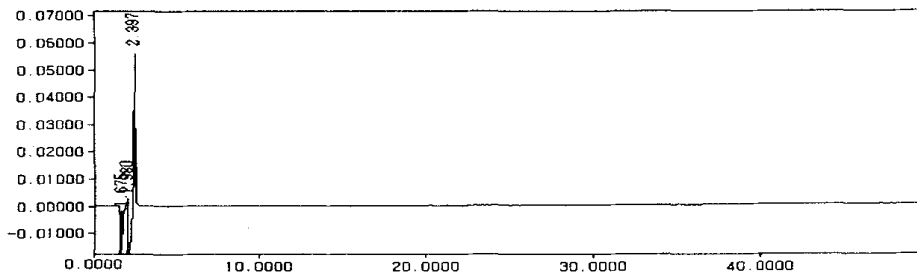


Fig 6-39. Liquid chromatogram of the tirax after reaction of acidic alpaclean top for 5 minutes with liner C.

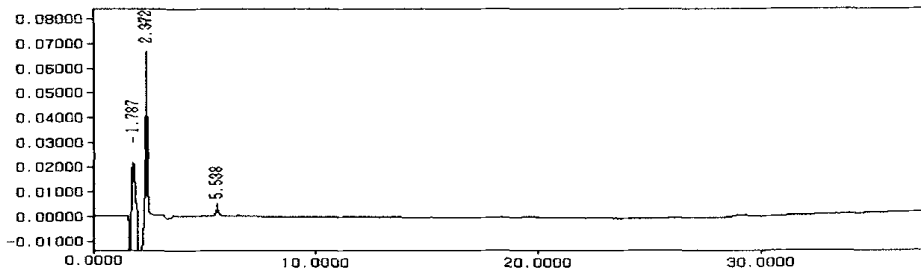


Fig 6-40. Liquid chromatogram of the tirax after reaction with liner D.

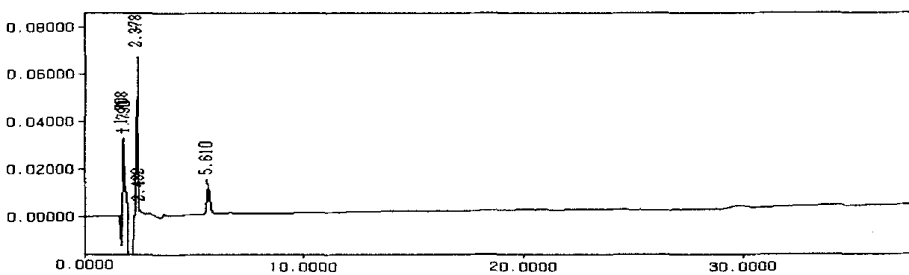


Fig 6-41. Liquid chromatogram of the tirax after reaction with liner E.

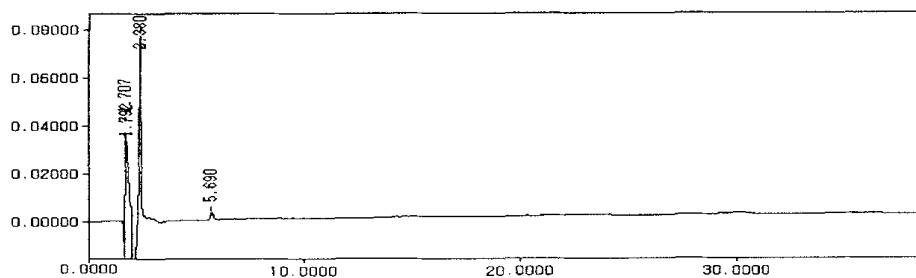


Fig 6-42. Liquid chromatogram of the tirax after reaction with liner F.

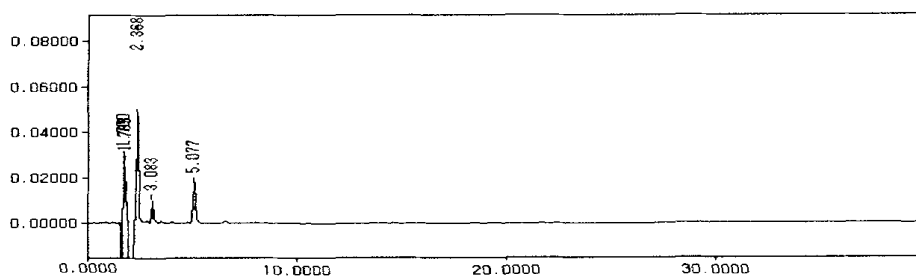


Fig 6-43. Liquid chromatogram of the tirax after reaction with liner G.

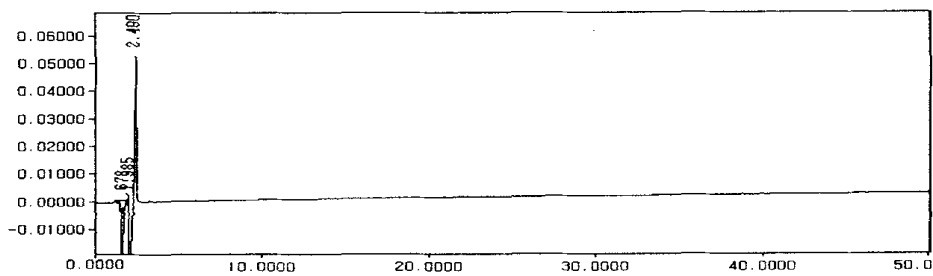


Fig 6-44. Liquid chromatogram of the tirax after reaction of acidic alpacleantop for 5 minutes with liner G.

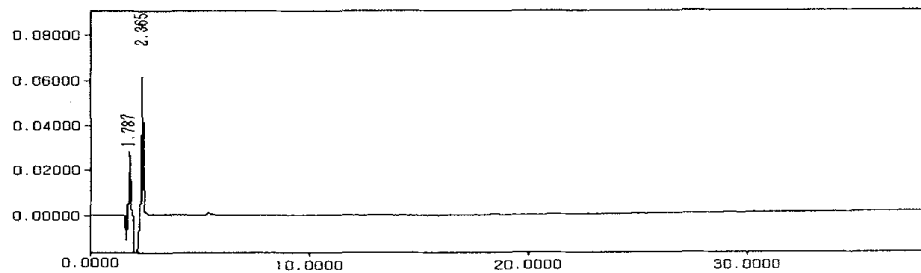


Fig 6-45. Liquid chromatogram of the tirax after reaction with liner H.

4. 결 론

염소계 소독제가 라이너의 재질에 어떠한 화학적 영향을 미치는 가를 조사하기 위하여 소독제의 농도조건을 변화시킨 다음, 라이너와 용출시험을 통해 준비한 샘플용액들을 자외선분광광도계, 이온크로마토그래피 그리고 액체크로마토그래피를 이용하여 생성물의 여부를 분석하였다.

권장 희석량으로 희석된 마이코존 소독제에 각각 1, 4 그리고 10시간동안 반응시킨 각 라이너들에 대한 흡수스펙트럼에서 흡광도와 흡수피크의 경향성에 미세한 차이가 관찰되었다. 그러나 타이락스 소독제에서는 경향성의 차이가 거의 없었으며, 라이너 G를 10시간동안 용출 반응시킨 경우에만 흡수피크형태의 변화가 관찰되었다.

흡광도의 차이와 흡수피크의 경향성의 차이를 보이는 이유를 알아보기 위하여 이온크로마토그래피를 실시하였다. 그 결과 권장 희석량의 마이코존 소독제의 이온크로마토그래피에 1시간 방치시킨 후 측정된 결과 ClO_2^- , Cl^- 및 ClO^- 에 기인한 3개의 피크가 생성되었으며, 37°C 에서 라이너를 800배의 소독제와 1시간동안 반응한 결과 소독제에서 라이너로부터 어떠한 화합물도 용출되지 않음을 확인하였다. 이러한 결과는 200배와 100배 희석된 용액에서도 비슷하게 나타났다. 하지만 라이너 B와 G를 소독제에 10시간동안 반응시킨 경우에는 이들 3개의 피크 이외에 16분의 머무름 시간에서 새로운 화합물의 생성, 또는 라이너로부터 어떤 화합물이 용출되고 있음을 의미하는 새로운 피크가 하나 더 관찰되었다. 또한 권장 희석량의 타이락스 소독제를 1시간 방치시킨 후 측정된 결과 Cl^- 과 ClO^- 에 기인한 두 개의 피크가 관찰되었고 라이너로부터 어떠한 물질도 용출되지 않음을 확인하였다.

액체크로마토그래피에서 기존의 표준물질에서 보이지 않는 피크들이 나타났는데, 특히 라이너 G는 여러 개의 피크들을 확인 할 수 있었다. 하지만 염소계 소독제로 소독한 후 다시 산성소독제로 중화시켰을 때는 라이너에서 어떤 물질도 용출되지 않아 염소계 소독제에서 나왔던 물질들은 산성소독제로 세척시 중화되었음을 알 수 있었다.

제 6-2 절 계면활성제 소독제가 라이너 재질에 미치는 화학적 영향

1. 서 론

계면활성제가 포함되어 있는 소독수는 파이프라인 전용 소독제로서 낙농가에서 착유라인을 소독하는데 사용하고 있으며, 계면활성제가 포함되어 있는 소독수로서 산성과 알칼리성 두 가지로 이루어져 있다. 산성소독제에는 유기산과 무기산 및 계면활성제가 포함되어 있고 알칼리성 소독제에는 계면활성제에 살균제가 포함되어 있다. 이들 소독제를 이용하여 실제 농가에서 라이너를 single phase clean in place (CIP) 공정과 유사한 방법으로 세척한다. 먼저 착유 후 미온수로 행굼·세척하고 그 다음 고온수와 알칼리성 소독제를 희석하여 15~20분 순환·세척한다. 그리고 산성제제와 미온수를 희석하여 세척한다.

이 연구에서는 기존의 라이너와 계면활성제 소독제와 반응하여 라이너로부터 어떤 화합물이 용출되는 지를 알아보기 위하여 현재 낙농가에서 수행하고 있는 세척 방법과 유사한 방법으로 실시하였다.

2. 재료 및 방법

가. 산성 소독제와 라이너의 반응

1) 소독제와 라이너의 반응조건

라이너를 세척하는 방법은 먼저 알칼리성 소독제로 처리한 다음, 산성 소독제로 세척하기 때문에 최종적으로는 산성 소독제로 처리한 것과 유사하다고 할 수 있다. 따라서 산성 소독제 (알파크린톱 산성, 서울낙농사)의 권장 희석량 (5 g/L H₂O)과 권장 희석량의 두배 (10 g/L H₂O)로 희석된 소독제 20 ml에 극한의 조건으로 각각의 라이너들을 37℃에서 1시간과 4시간 동안 방치하여 준비한 샘플용액을 제조하는 두 가지 방법으로 나누어 실험하였다.

2) 자외선분광광도계에 의한 분석

소독제와 반응한 라이너 재료의 흡광도를 측정하기 위하여 먼저 산성 알파크린톱 소독제의 권장 희석량과 권장 희석량의 두배로 희석시킨 소독제 20 ml에 각각

의 라이너를 약 1.1 g를 첨가한 다음, 37°C의 온도에서 1시간과 4시간 동안 방치하여 반응시킨 후, 샘플용액을 자외선분광광도계 (Uvikon Model 943, Italy)를 이용해 흡수스펙트럼을 측정하였다.

3) 이온크로마토그래피에 의한 분석

이온크로마토그래피의 분석조건으로 column은 IC-pak anion exchange, 용출액은 2.0 mmol/L sodium bicarbonate와 1.3 mmol/L sodium carbonate를 1000 ml의 초순수증류수에 녹여서 제조하였으며, 37°C에서 권장 희석량과 권장 희석량의 두배로 희석시킨 산성 알파크린토프 소독제에 약 1.1 g의 라이너를 1시간과 4시간 동안 용출반응시킨 반응용액 5 μ l를 주입하여 분당 1.0 ml의 흐름속도 (flow rate)에서 분리한 후, suppressor가 포함된 전도도 검출기 (conductivity detector; waters, USA)를 이용해 검출하였다.

나. CIP 공정과 유사한 소독방법에 의한 계면활성제 소독제와 라이너의 반응

1) 소독제와 라이너의 반응조건

현재 농가에서 수행하고 있는 소독방법과 같이 샘플용액을 각 단계별로 채취하였다. 첫 번째 용액은 알칼리성 소독제 (알파크린토프 알칼리성, 서울낙농사)의 권장 희석량 (5 g/L H₂O)으로 희석된 소독제 20 ml에 각각의 라이너 약 1.1 g을 첨가한 다음, 80°C의 온도에서 20분동안 반응시켜 제조하였으며, 두 번째 용액은 알칼리성 소독제에 방치한 라이너를 꺼내어 다시 상온에서 산성 소독제 (알파크린토프 산성, 서울낙농사)의 권장 희석량 (5 g/L H₂O)으로 희석된 소독제 20 ml에 5분간 방치하여 제조하였고, 세 번째 용액은 두 번째 과정에서 용출반응시킨 다음, 꺼낸 라이너를 다시 한번 더 동일한 산성 소독제 20 ml에 5분간 방치하여 제조하였다.

2) 자외선분광광도계에 의한 분석

소독제와 라이너를 반응시켜 나온 세가지 샘플에 대하여 자외선분광광도계 (Uvikon Model 943, Italy)를 이용해 흡수스펙트럼을 각각 측정하였다.

3) 이온크로마토그래피에 의한 분석

소독제와 라이너를 반응시킨 샘플 용액들에 대한 분석조건은 IC-pak anion exchange column을 장착한 이온크로마토그래피에서 샘플용액의 화학적 조성에 따라 분리용매를 다르게 선택하였는데, 알칼리성 소독제와 반응시킨 샘플용액은 1.6 mmol/L sodium bicarbonate와 1.4 mmol/L sodium carbonate를 1000 ml의 초순수 증류수에 녹여서 제조한 용액을 사용하였고, 산성 소독제와 반응시킨 용액은 2.0 mmol/L sodium bicarbonate와 1.3 mmol/L sodium carbonate를 1000 ml의 초순수 증류수에 녹여서 제조한 용액을 사용하여 5 μ l를 주입한 다음, 분당 1.0 ml의 흐름 속도에서 분리한 후, suppressor가 포함된 전도도 검출기 (conductivity detector; waters, USA)를 이용해 검출하였다.

4) 액체크로마토그래피 (Liquid chromatography)에 의한 분석

분석조건은 Aqua C₁₈ (150×4.6 mm) column을 장착한 액체크로마토그래피에서 20% 아세토니트릴 수용액에 0.05% trifluoroacetic acid를 mobile phase로 사용하여 분당 1.0 ml의 흐름속도에서 분리한 후, 210 nm의 파장에서 UV 검출기 (영린 M720, Korea)를 이용하여 검출하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 산성소독제와 라이너의 반응

1) 자외선분광광도계에 의한 분석

권장희석량으로 희석된 산성 소독제를 37°C에서 1시간동안 방치하여 반응시킨 라이너들의 자외선흡수스펙트럼은 대체로 라이너를 첨가하지 않은 순수한 산성 소독제의 흡광도와 크게 다르지 않았고 흡수피크의 형태도 실험오차의 범위내에서 변화하였다. 하지만 4시간 동안 용출반응시킨 용액의 경우에는 흡광도도 크게 증가하였고 흡수피크의 형태도 현저하게 변화하였다 (Fig 6-46). 이러한 경향성은 권장 희석량의 두배로 희석시킨 소독제와의 반응에서도 비슷하게 나타났으며, 흡수피크 형태의 변화는 라이너가 소독제에 반응하여 새로운 화합물이 생성됨을 의미하거나 또는 라이너로부터 어떤 화합물이 소독제에 용출된다고 할 수 있다.

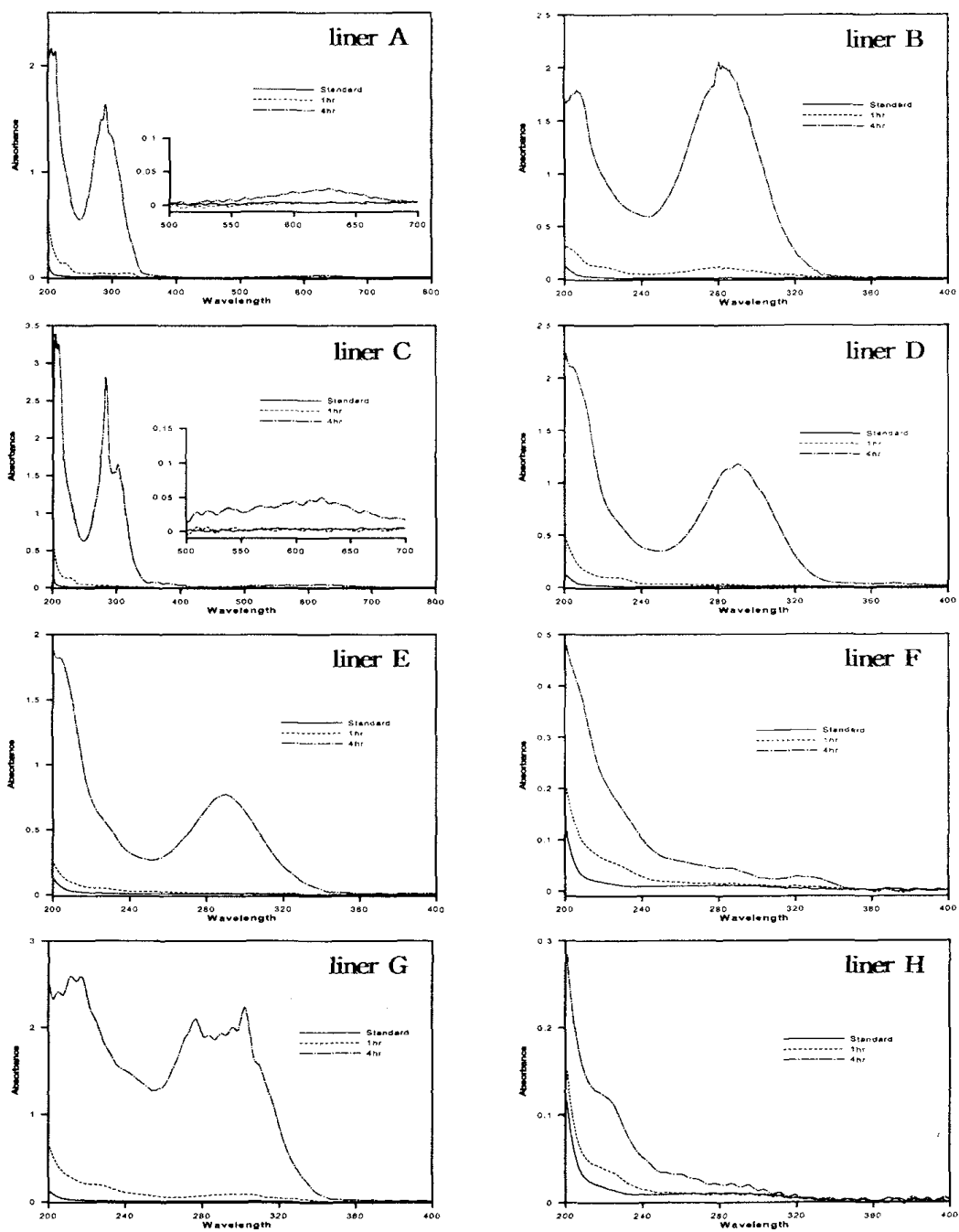


Fig 6-46 UV-spectrum of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liners in the various reaction time.

2) 이온크로마토그래피에 의한 분석

산성 소독제의 주성분인 유기산과 무기산은 수용액중에서 이온화되거나 소독제 속에 포함되어 있는 계면활성제의 영향을 받아 여러 가지 이온종들을 생성할 수 있기 때문에 37°C에서 권장 희석량과 권장 희석량의 두배로 희석시킨 산성 소독제에 일정량의 라이너를 1시간과 4시간 동안 용출반응시킨 반응용액들에서 어떠한 이온종들이 생성되는지를 알아보기 위하여 이온크로마토그래피를 이용하여 분석하였다.

앞에서 언급한 이온크로마토그래피의 분석조건에서 산성 소독제의 경우에는 그림 6-47에 나타낸 바와 같이 각각 9.6분과 11.4분대에서 분리가 일어났다. 따라서 라이너와 반응한 산성 소독제에서는 어떠한 피크가 측정되는가를 비교하기 위하여 동일한 실험조건에서 이온크로마토그램을 측정하였다 (Fig 6-48~6-55). 그 결과 산성 소독제만의 이온크로마토그램에서 얻은 두 개의 피크 이외에는 어떠한 피크도 관찰되지 않았으며, 권장 희석량의 두배로 희석시킨 산성 소독제에서도 동일한 결과를 나타내었다. 이는 산성 소독제에 각 라이너를 1시간과 4시간 동안 방치하였을 때 어떠한 이온종도 생성되지 않았음을 알 수 있다.

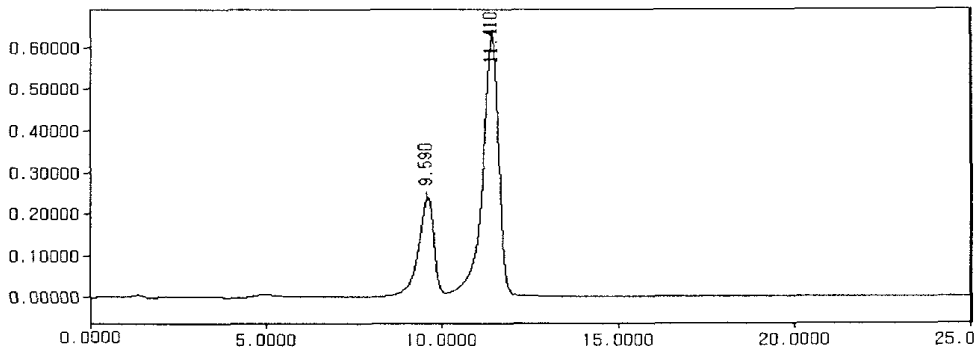


Fig 6-47. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphaclean top (5 g/L H₂O).

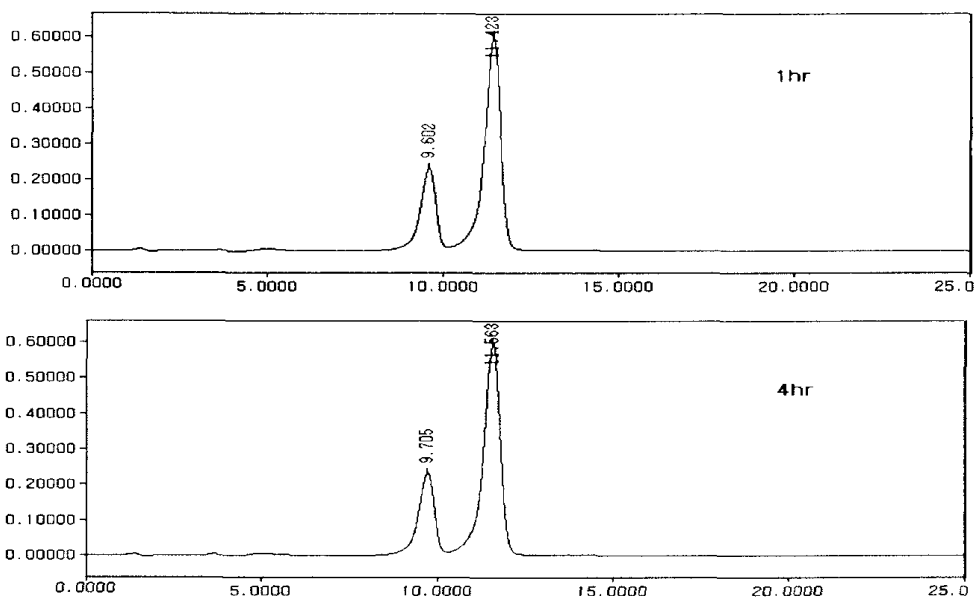


Fig 6-48. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphaclean top (5 g/L H₂O) after reaction with liner A in various reaction time.

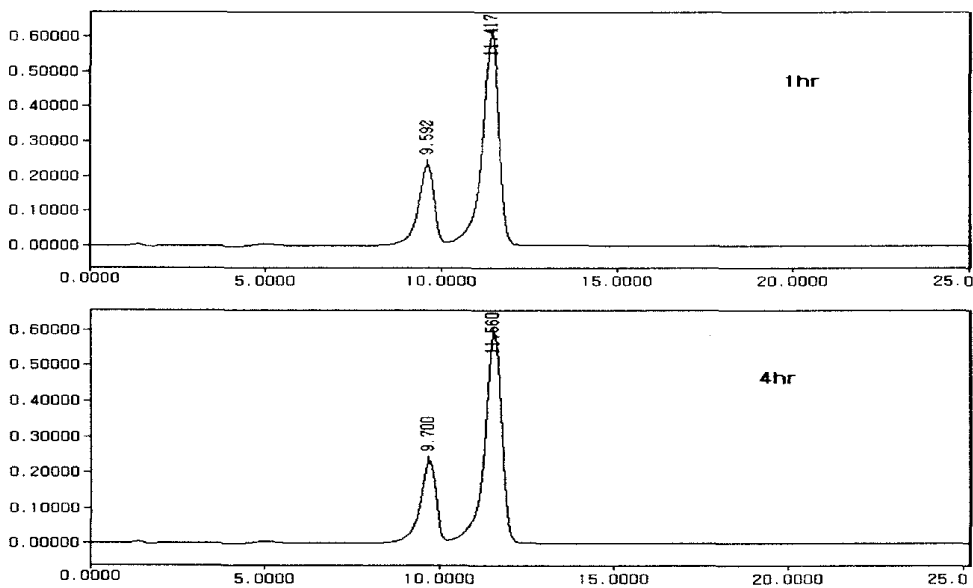


Fig 6-49. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphaclean top (5 g/L H₂O) after reaction with liner B in various reaction time.

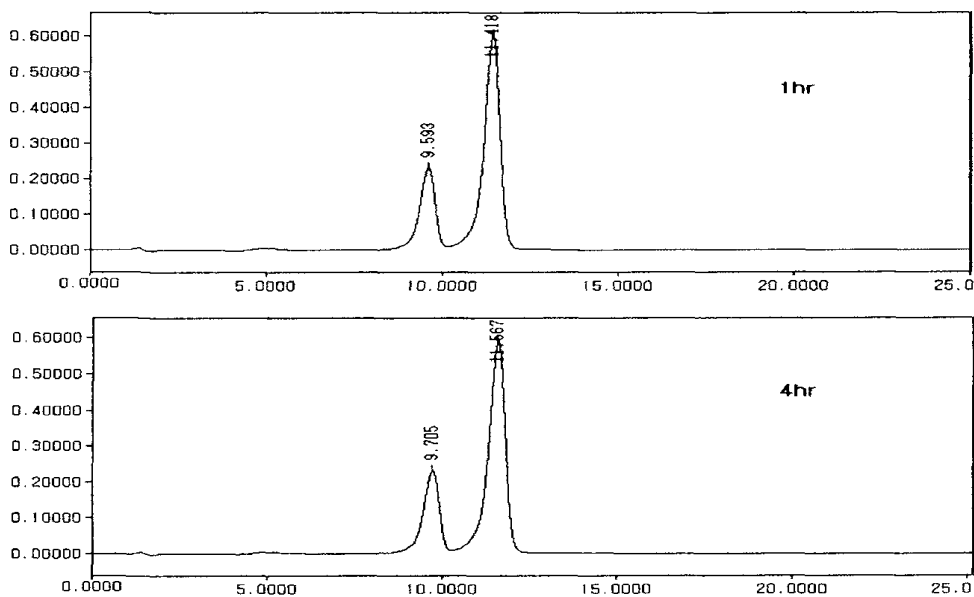


Fig 6-50. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphaclean top (5 g/L H₂O) after reaction with liner C in various reaction time.

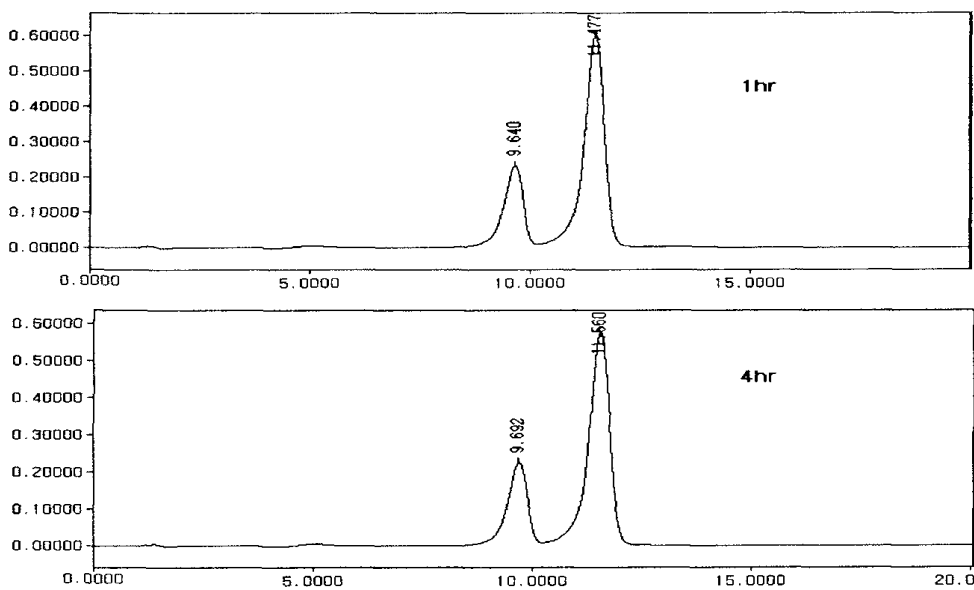


Fig 6-51. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphaclean top (5 g/L H₂O) after reaction with liner D in various reaction time.

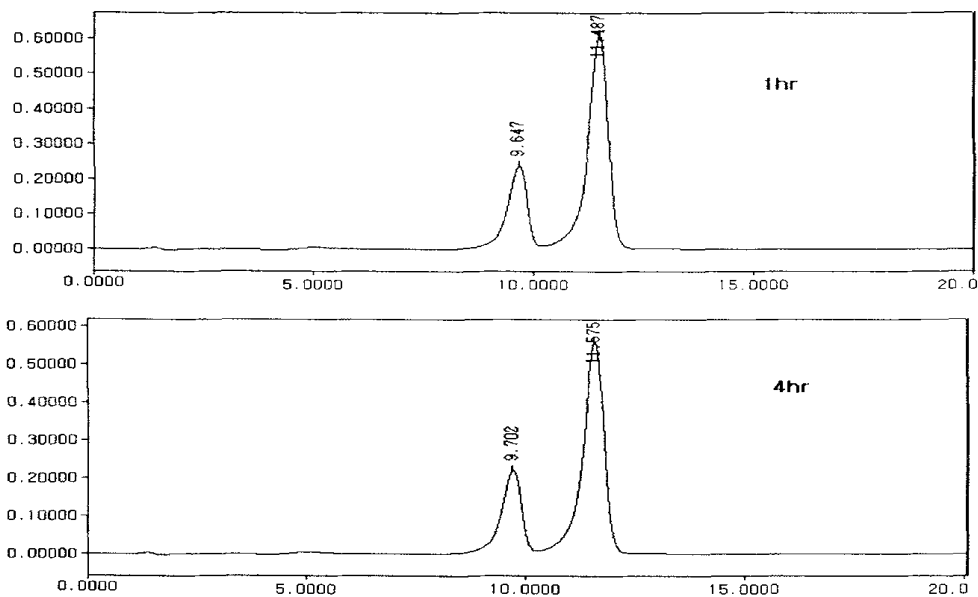


Fig 6-52. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner E in various reaction time.

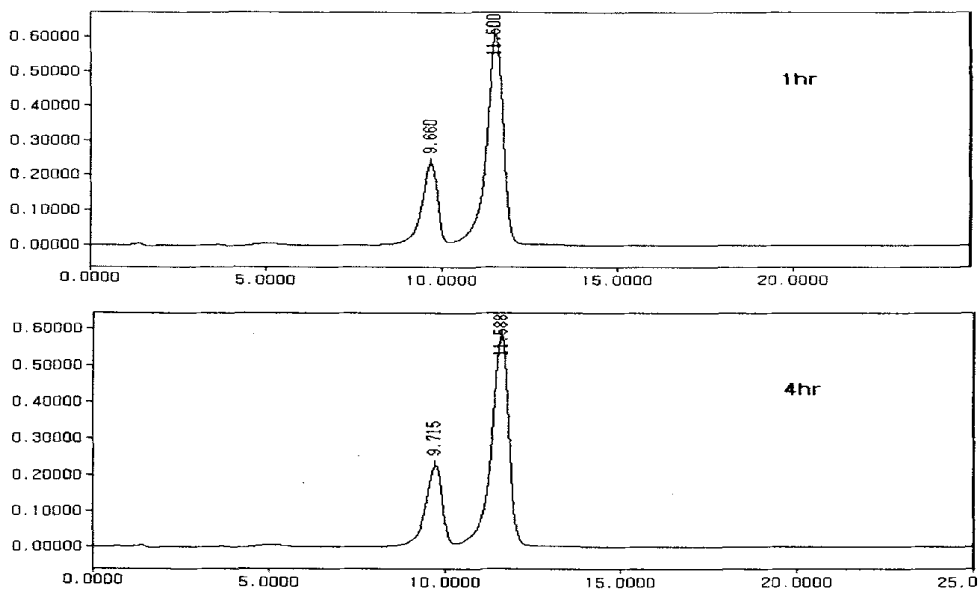


Fig 6-53. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner F in various reaction time.

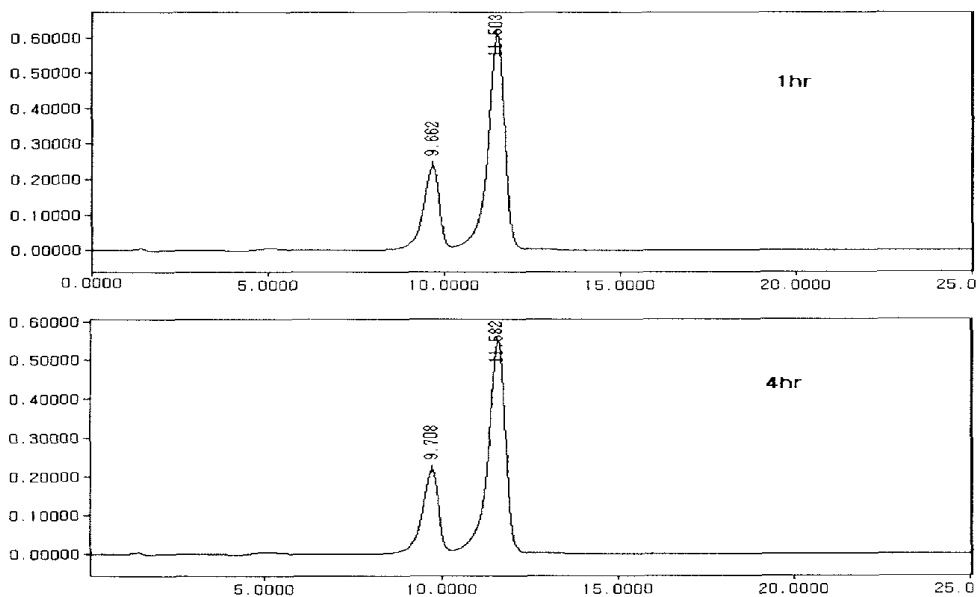


Fig 6-54. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphaclean top (5 g/L H₂O) after reaction with liner G in various reaction time.

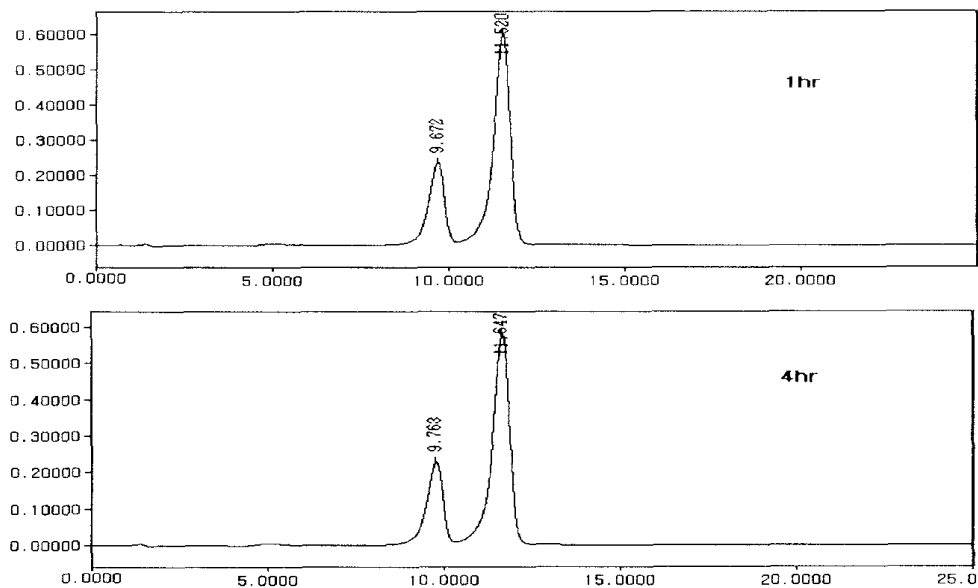


Fig 6-55. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphaclean top (5 g/L H₂O) after reaction with liner H in various reaction time.

나. CIP 공정과 유사한 소독방법에 의한 계면활성제 소독제와 라이너의 반응

1) 자외선분광광도계에 의한 분석

그림 6-56에 나타낸 바와 같이 라이너 A의 첫번째 샘플용액의 흡수스펙트럼에서는 라이너와 반응시키지 않은 순수한 알칼리성 알파크린톱 소독제만의 흡수스펙트럼과 비교할 때 흡광도나 흡수피크의 형태가 크게 다름을 보여주고 있다. 하지만 두 번째 샘플용액과 세 번째 샘플용액의 흡수스펙트럼에서는 그림 6-57에 나타낸 바와 같이 흡광도가 0.1 이하로 크게 감소되었으며, 라이너 E, F 및 H의 경우와는 달리 라이너 A, B, C, D 및 G의 경우에는 흡수피크의 형태도 본 실험의 조건에서는 약간 차이가 있음을 보여 주고 있다 (Fig 6-56~6-71).

흡광도나 흡수피크의 형태변화는 라이너가 소독제에 반응하여 새로운 화합물이 생성됨을 의미하거나 또는 라이너로부터 어떤 화합물이 소독제에 용출된다고도 해석된다. 크로마토그래피법에는 기체크로마토그래피법, 액체크로마토그래피법 그리고 이온크로마토그래피법 등 여러 가지의 방법이 있는데, 수용액중에서 유기산이나 무기산 그리고 끓는점이 높은 화합물들이 포함되어 있는 경우에는 액체크로마토그래피법이나 이온크로마토그래피법이 훨씬 더 효과적이다. 염소계 소독제의 경우에는 소독제의 성분이 주로 차아염소산이나 이산화염소와 같은 성분에 의해 구성되어 있기 때문에 이온종들이 주로 생성되므로 이온크로마토그래피법에 의해 혼합물을 분리할 수 있다. 하지만 알파크린 톱에는 유기산과 무기산 이외에 계면활성제가 포함되어 있기 때문에 이온크로마토그래피법과 액체크로마토그래피법 두가지 방법을 이용하여 혼합물을 분리 확인하였다.

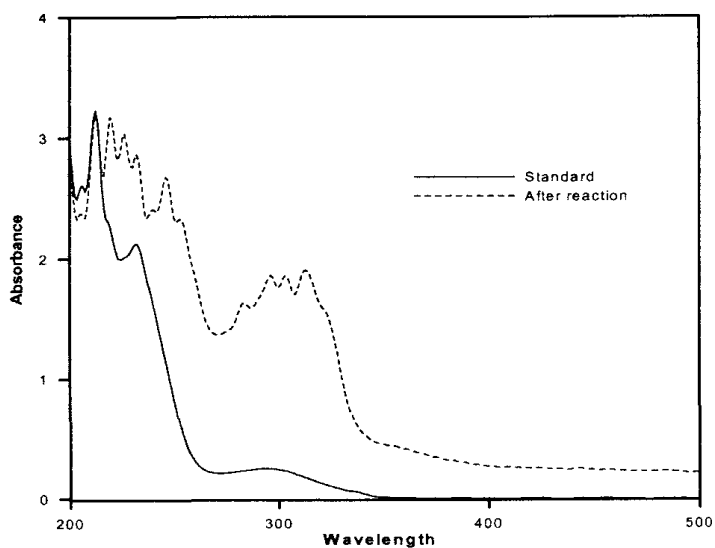


Fig 6-56. UV-spectrum of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner A at 80°C.

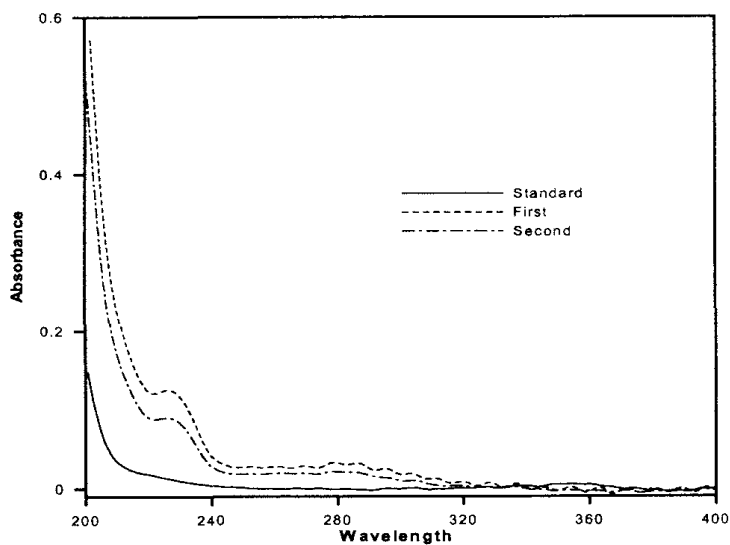


Fig 6-57. UV-spectrum of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner A. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

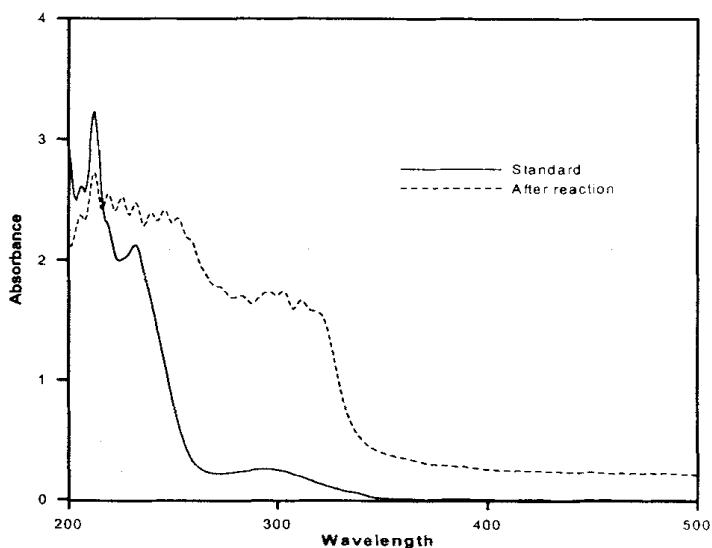


Fig 6-58. UV-spectrum of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner B at 80°C.

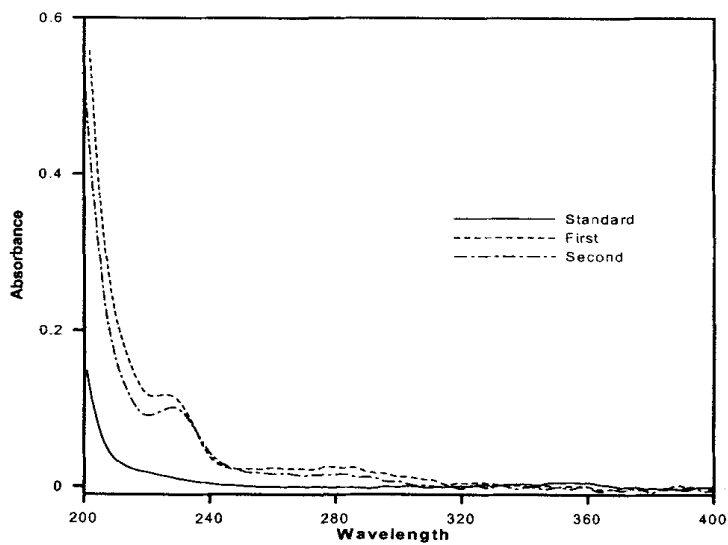


Fig 6-59. UV-spectrum of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner B. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

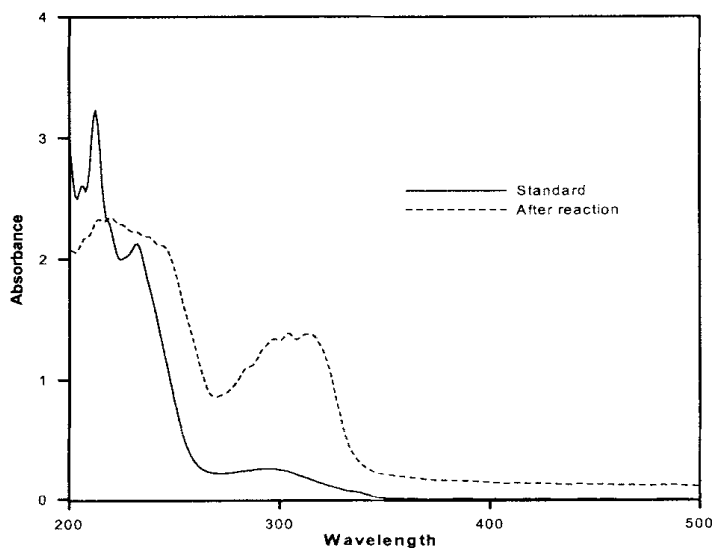


Fig 6-60. UV-spectrum of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner C at 80°C.

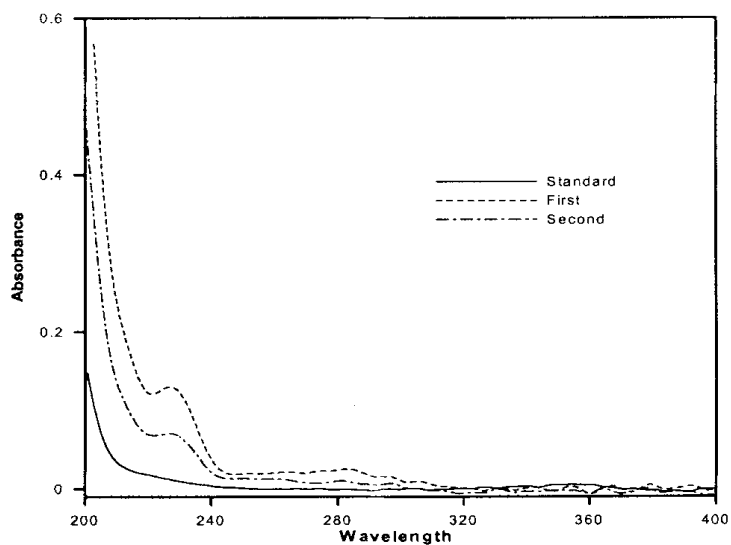


Fig 6-61. UV-spectrum of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner C. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

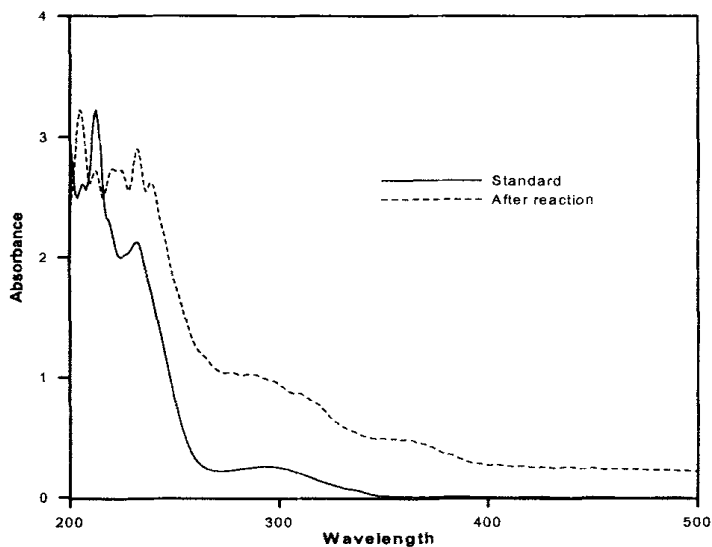


Fig 6-62. UV-spectrum of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner D at 80°C.

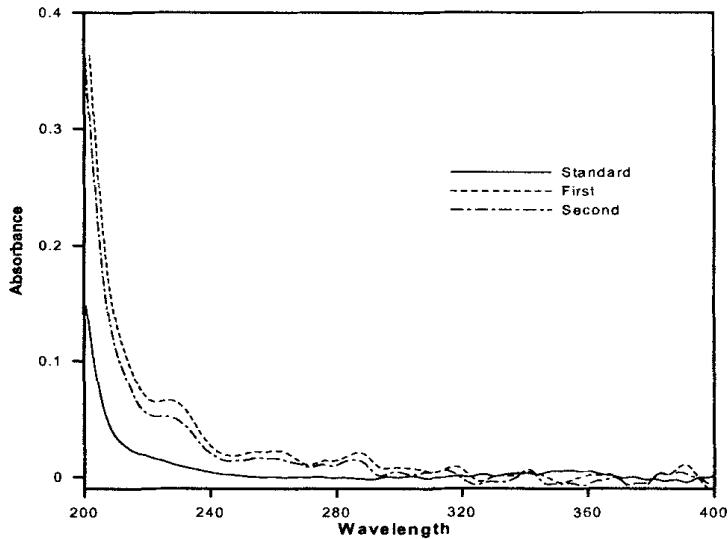


Fig 6-63. UV-spectrum of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner D. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

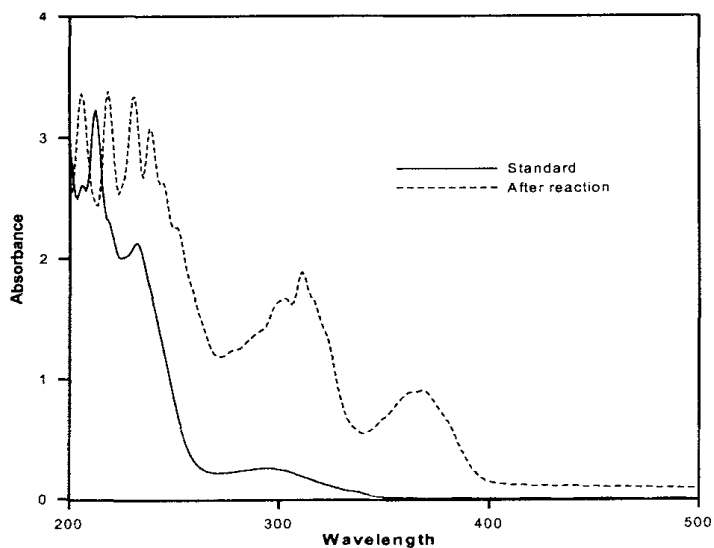


Fig 6-64. UV-spectrum of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner E at 80°C.

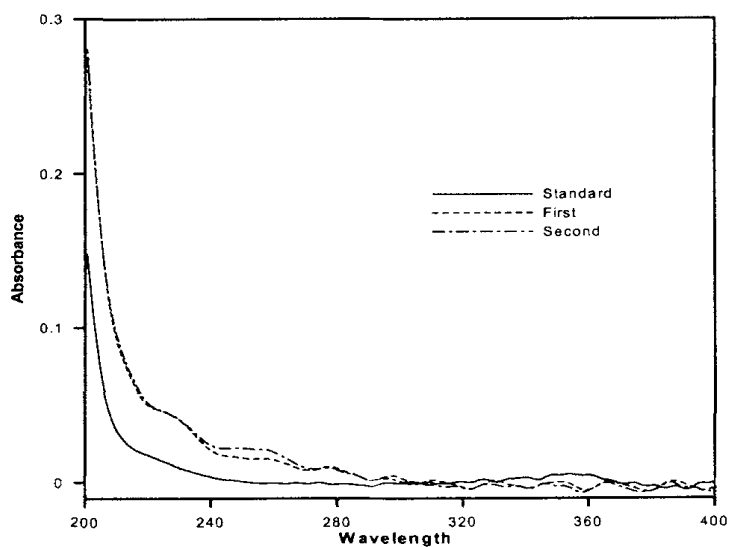


Fig 6-65. UV-spectrum of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner E. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

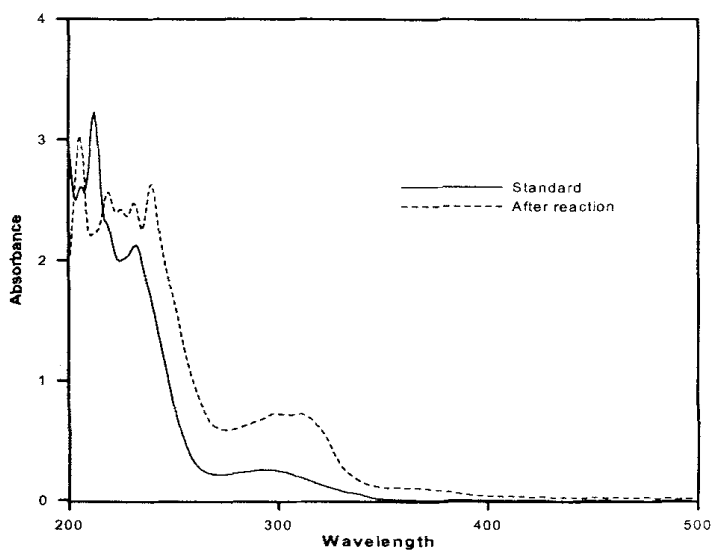


Fig 6-66. UV-spectrum of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner F at 80°C.

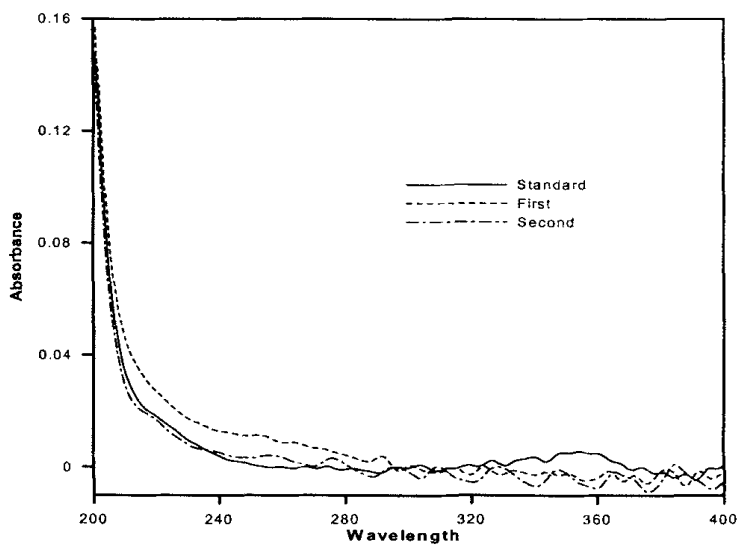


Fig 6-67. UV-spectrum of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner F. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

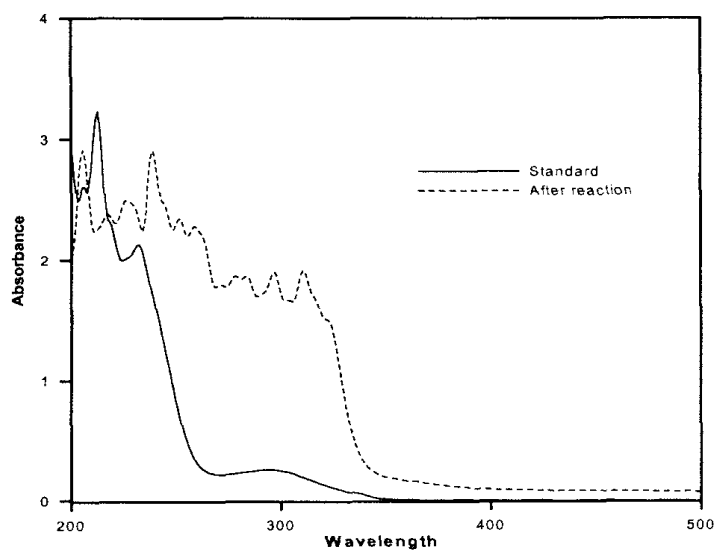


Fig 6-68. UV-spectrum of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner G at 80°C.

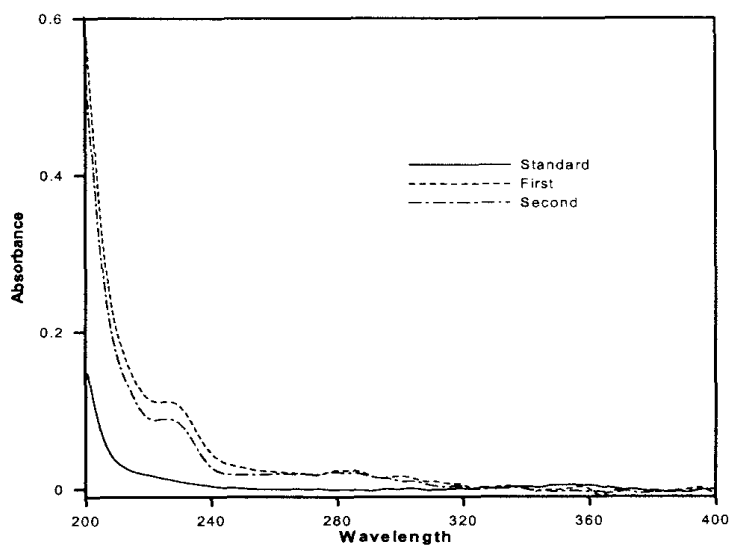


Fig 6-69. UV-spectrum of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner G. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

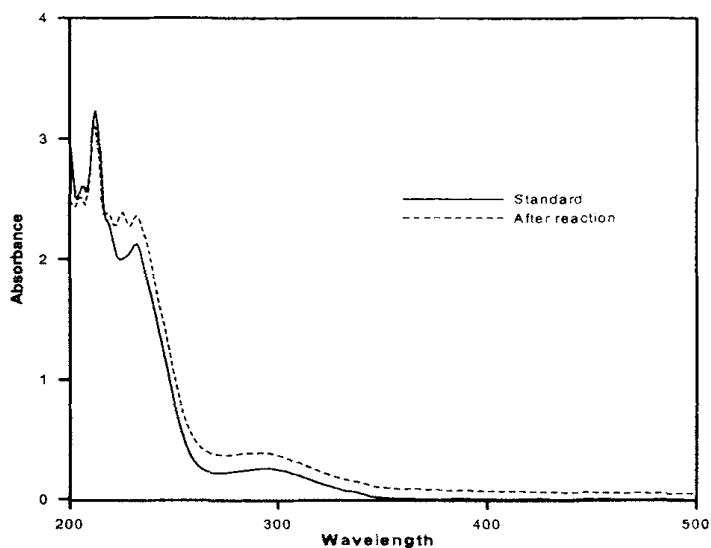


Fig 6-70. UV-spectrum of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner H at 80°C.

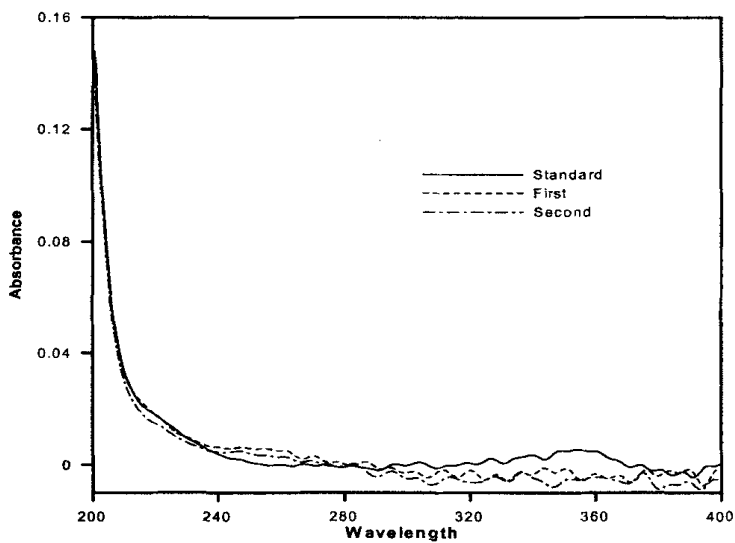


Fig 6-71. UV-spectrum of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner H. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

2) 이온크로마토그래피에 의한 분석

소독제에 라이너를 침지하여 용출반응시킨 용액에서의 생성물을 분리 확인하기 위하여 먼저 순수한 소독제만을 이온크로마토그래피를 이용해 분리하였다. 그림 6-72와 같이 알칼리성 소독제만을 권장 희석량으로 희석시켜 20분 동안 80℃의 온도에서 방치시킨 후, 측정된 이온크로마토그램에서는 1.4분과 2.0분대의 머무름 시간을 갖는 두 개의 주된 피크가 측정되었으며, 또한 산성 소독제만을 권장 희석량으로 희석시켜 측정된 이온크로마토그램에서는 그림 6-73에 나타난 바와 같이 9.6분과 11.4분의 머무름 시간을 갖는 두 개의 피크가 관찰되었다. 따라서 소독제에 각각의 라이너를 반응시켜 얻은 세 가지 샘플에 대한 이온크로마토그램을 측정하여 그림 6-74~6-89에 나타내었다. 첫 번째 샘플용액의 이온크로마토그램에서는 1.4분과 2.0분대의 머무름 시간을 갖는 두 개의 주된 피크만이 측정되었으며, 두 번째와 세 번째 샘플용액의 이온크로마토그램에서도 9.6분과 11.4분의 머무름 시간을 갖는 두 개의 피크가 관찰되었다. 이러한 결과는 이 연구에 사용된 모든 라이너들이 이 실험의 분석조건하에서 소독제와 반응하여 어떠한 이온종들도 용출되지 않았다.

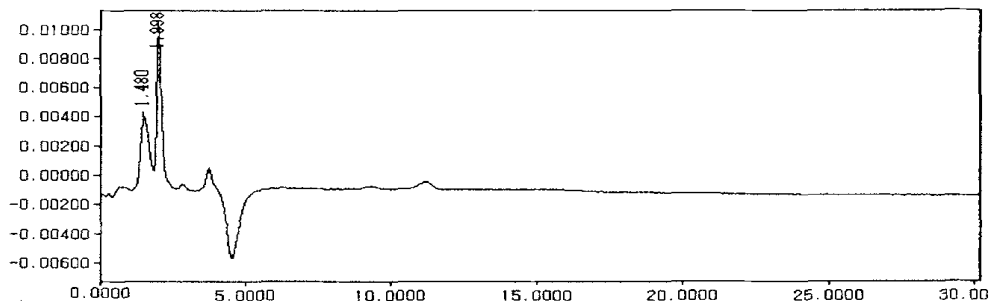


Fig 6-72. Ion chromatogram of the aqueous basic alphaclean top (5 g/L H₂O) only after reaction for 20 minutes at 80°C.

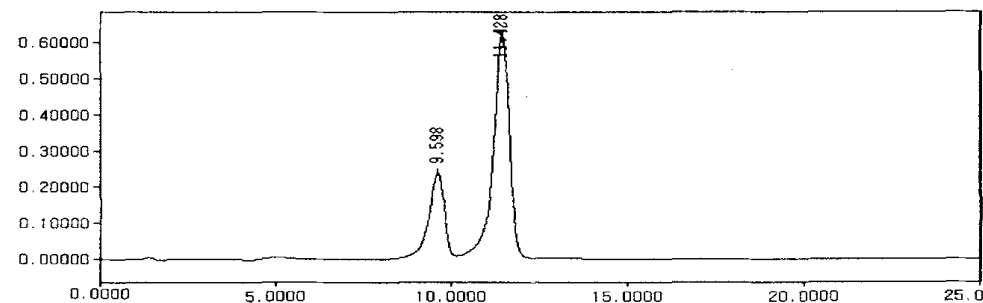


Fig 6-73. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphaclean top (5 g/L H₂O) only.

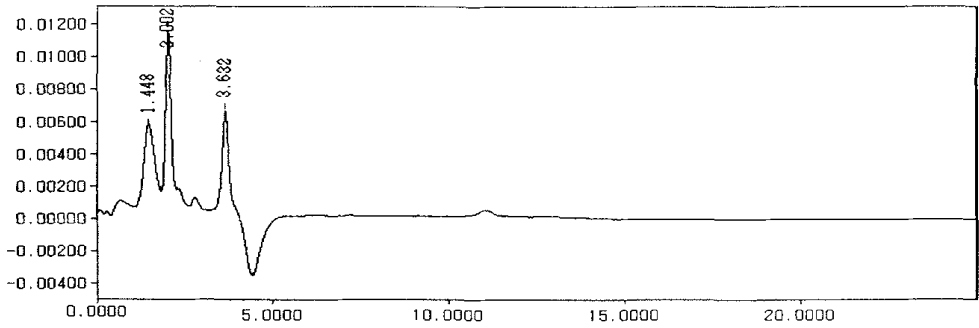


Fig 6-74. Ion chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner A at 80°C.

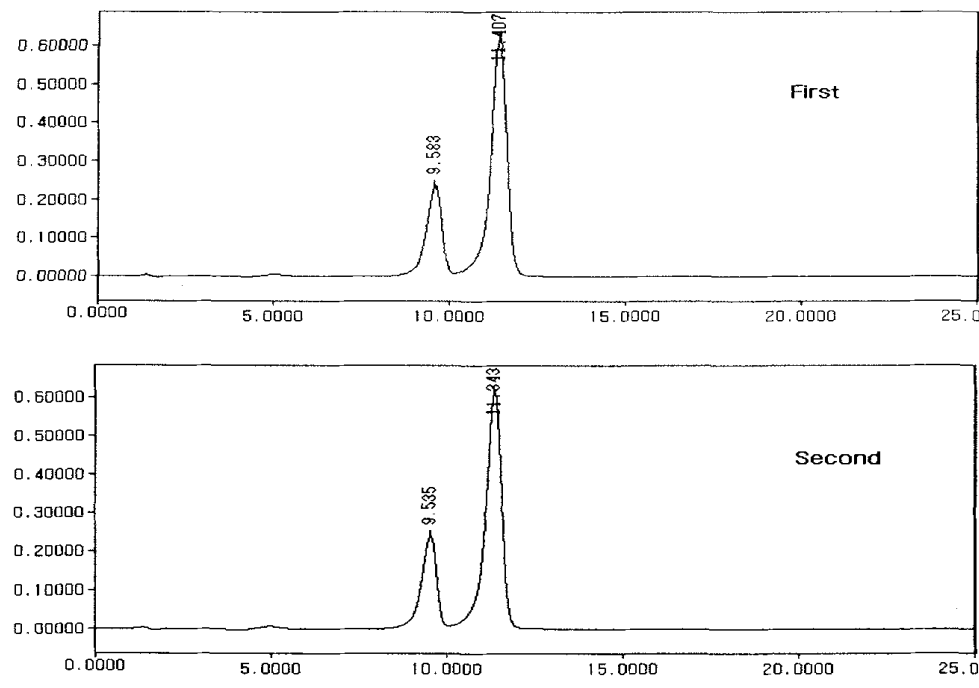


Fig 6-75. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner A. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

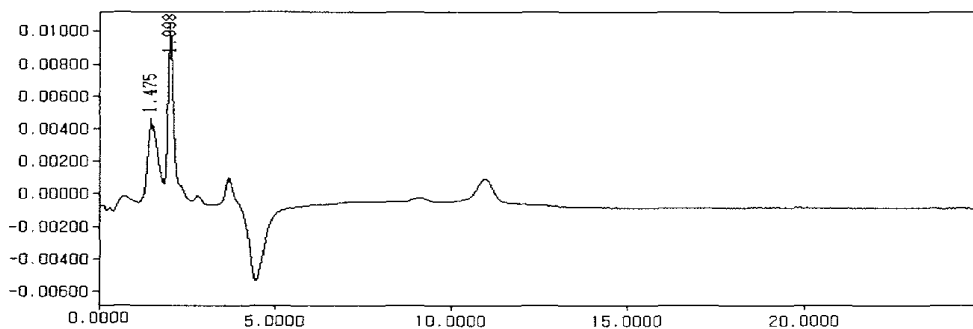


Fig 6-76. Ion chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner B at 80°C.

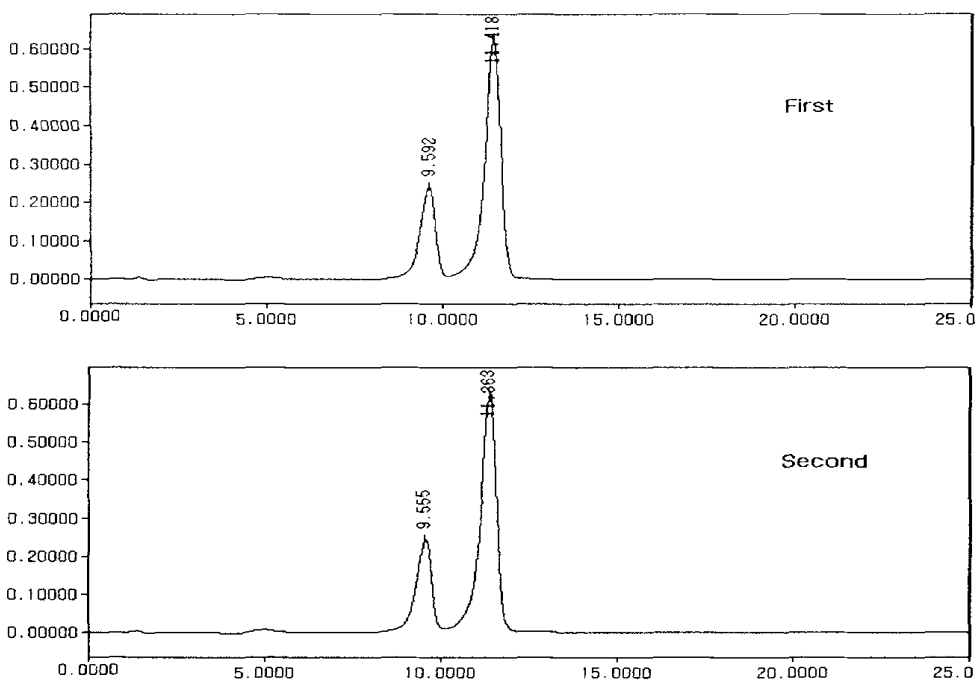


Fig 6-77. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner B. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

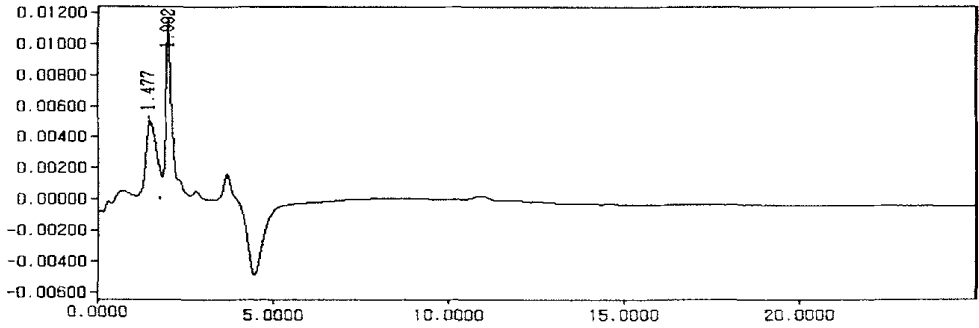


Fig 6-78. Ion chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner C at 80°C.

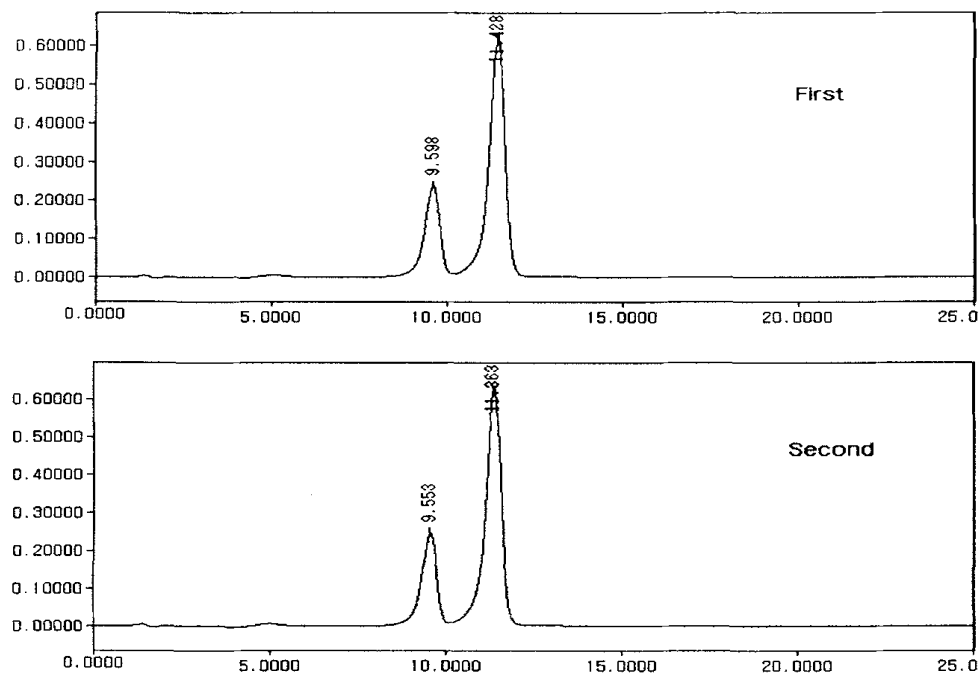


Fig 6-79. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner C. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

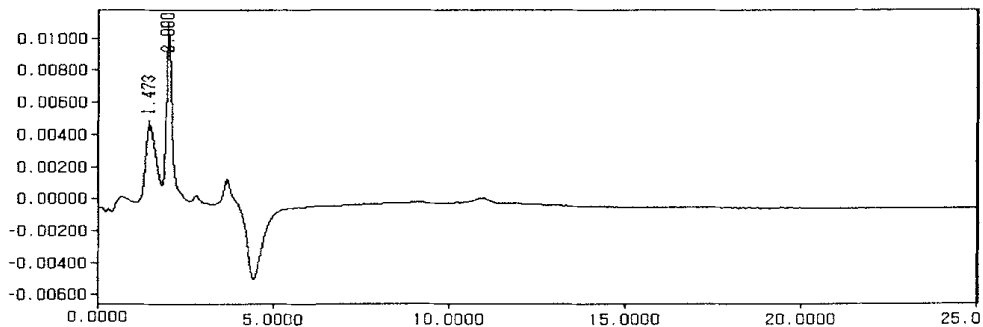


Fig 6-80. Ion chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner D at 80°C.

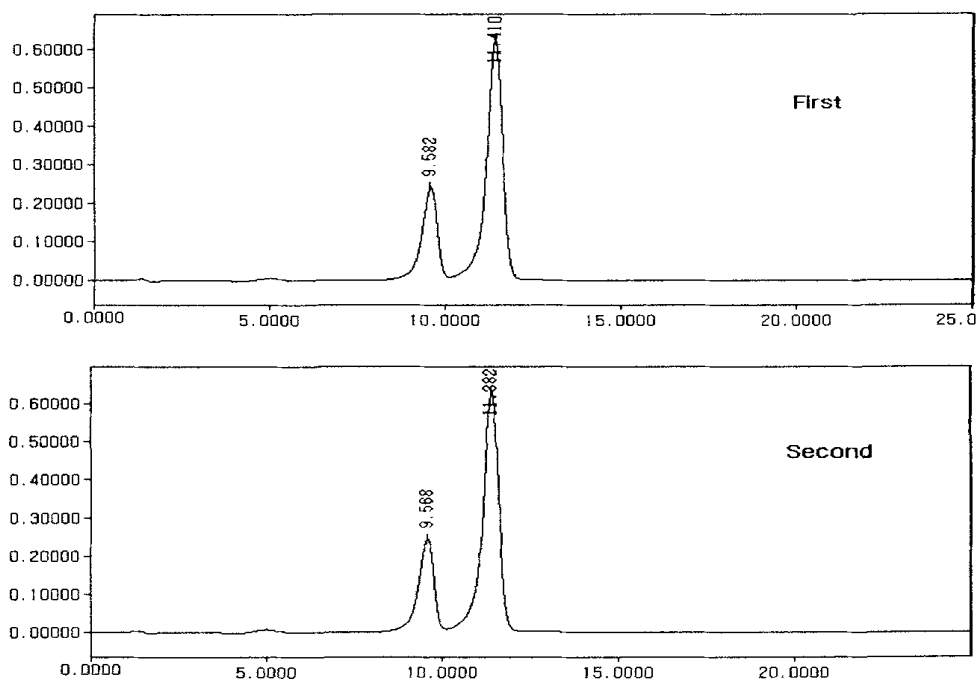


Fig 6-81. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner D. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

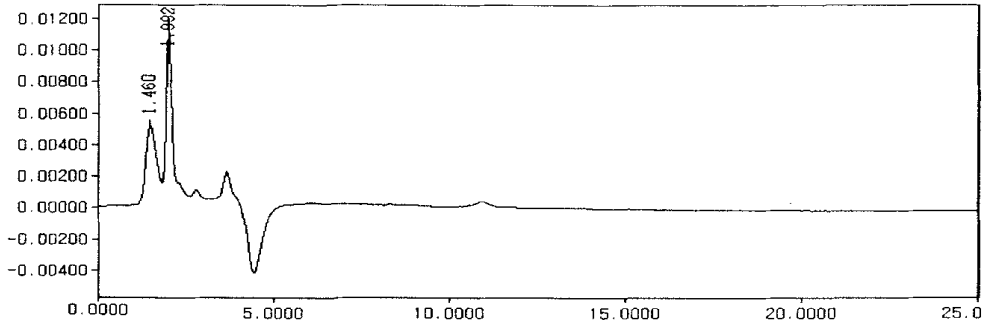


Fig 6-82. Ion chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner E at 80°C.

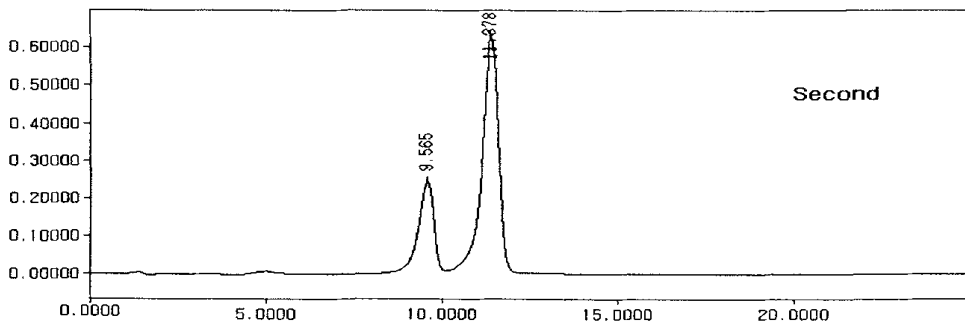
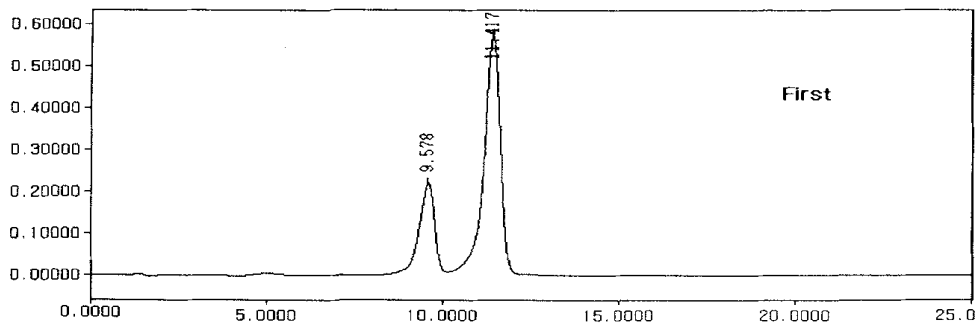


Fig 6-83. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner E. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

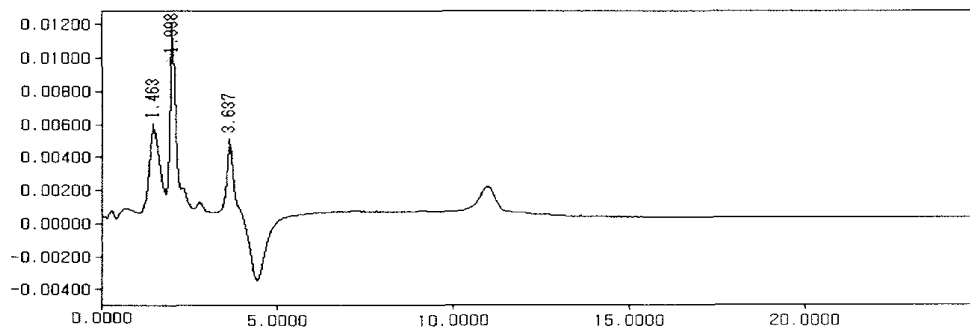


Fig 6-84. Ion chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner F at 80°C.

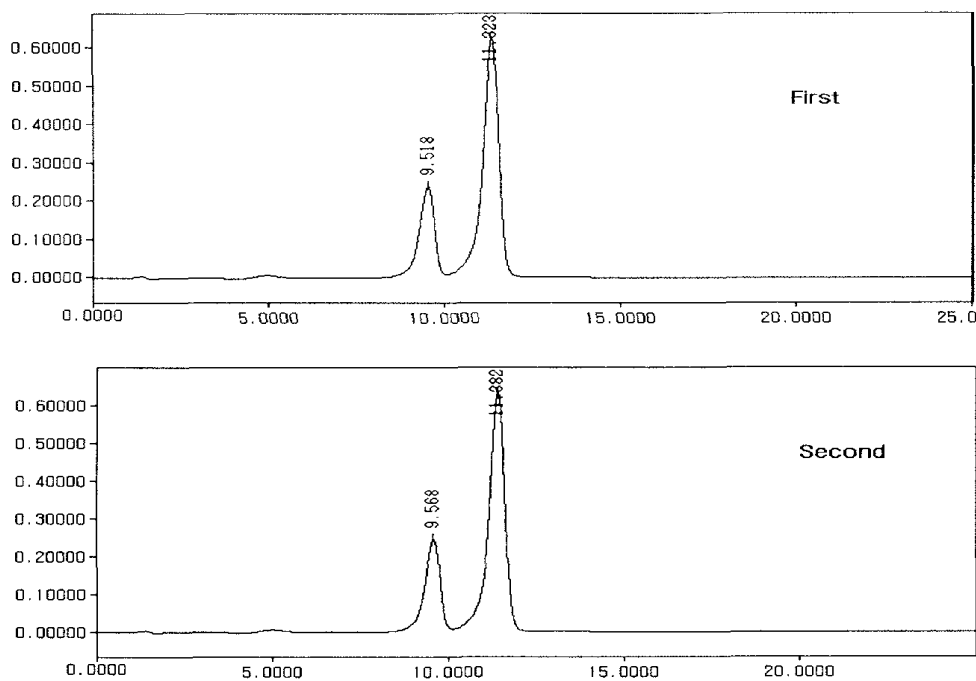


Fig 6-85. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner F. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

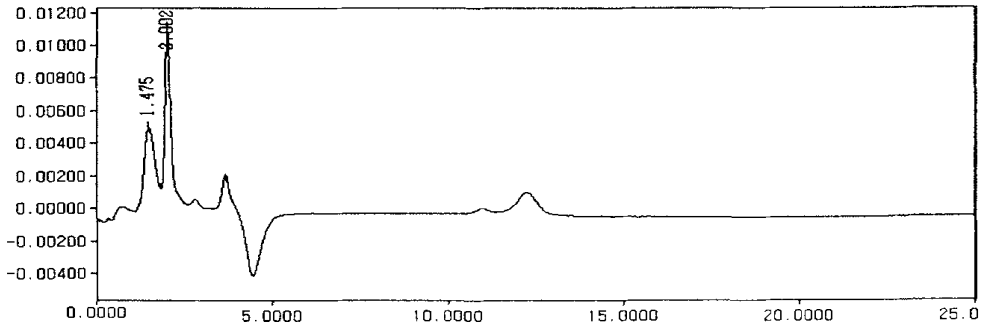


Fig 6-86. Ion chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner G at 80°C.

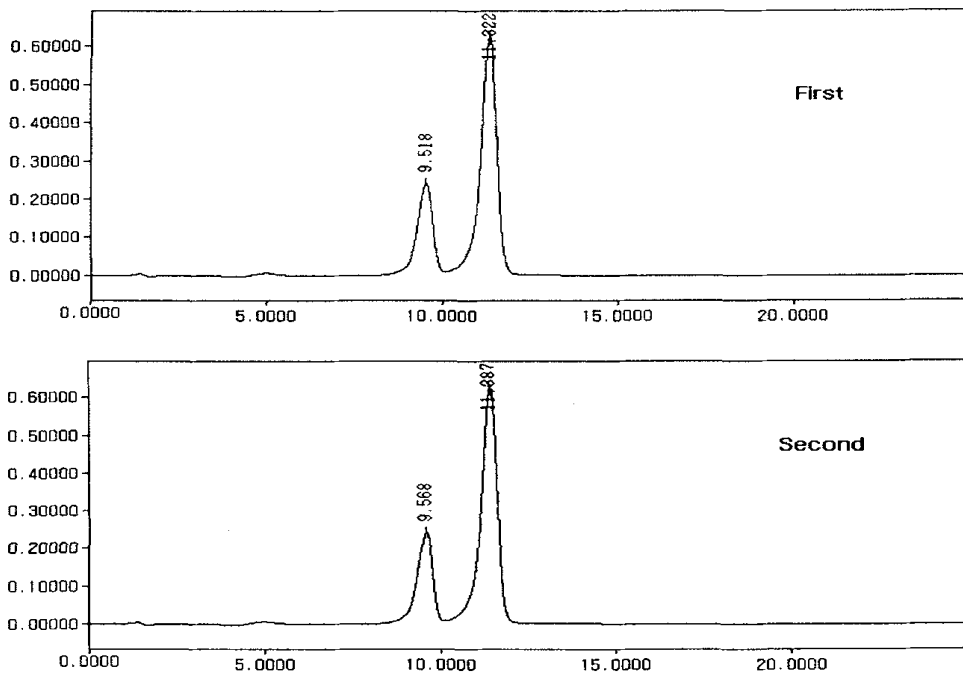


Fig 6-87. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner G. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

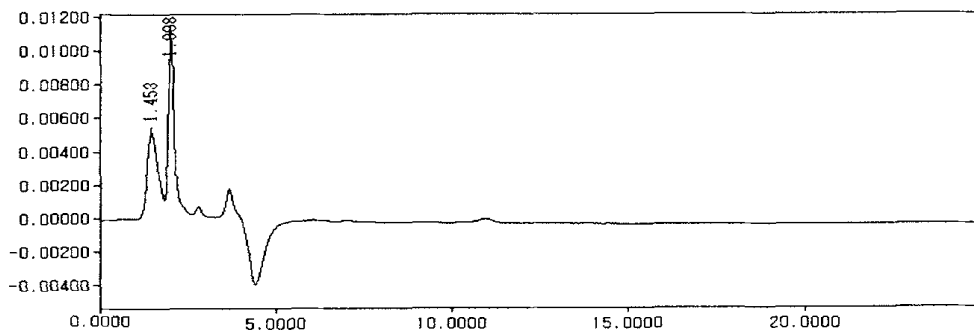


Fig 6-88. Ion chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner H at 80°C.

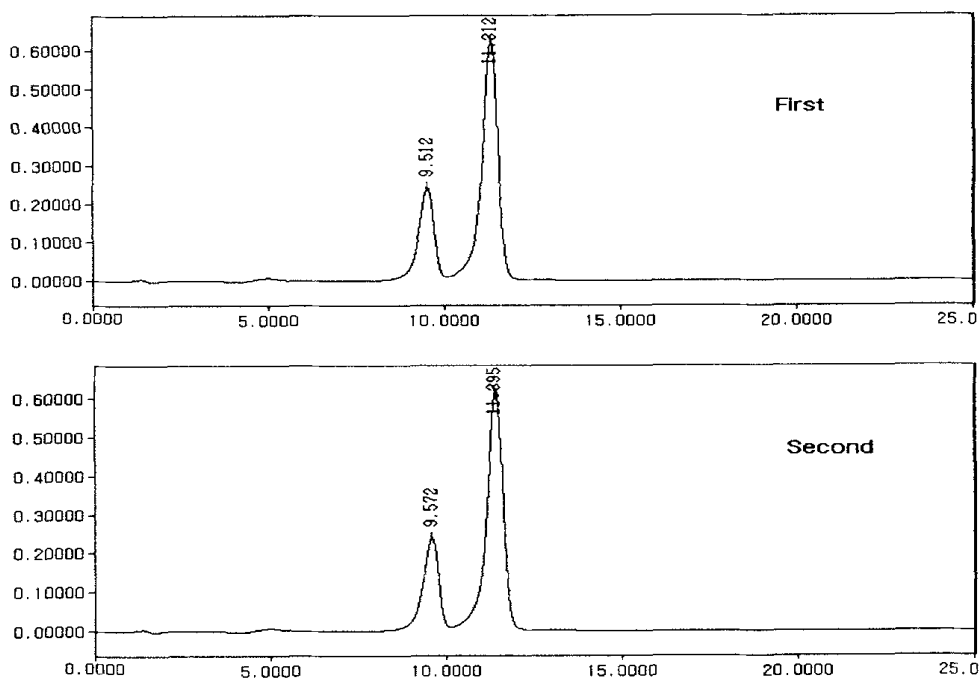


Fig 6-89. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner H. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

3) 액체크로마토그래피에 의한 분석

소독제에 포함된 유기산과 무기산 이외에 계면활성제는 라이너와 반응하여 생성될 수 있는 분자성 물질의 경우 이온크로마토그래피법에 의해서는 분리할 수 없기 때문에 액체크로마토그래피법을 이용하여 혼합물을 분리 확인하였다.

먼저 순수 소독제만을 액체크로마토그래피를 이용해 분리한 결과는 그림 6-90에 나타낸 바와 같이 알칼리성 소독제만을 권장 희석량으로 희석시켜 20분 동안 80℃의 온도에서 반응시킨 후, 측정된 액체크로마토그램에서는 6분과 8분대의 머무름 시간을 갖는 두 개의 주된 피크가 측정되었으며, 산성 소독제만을 권장 희석량으로 희석시켜 측정된 액체크로마토그램에서는 그림 6-91에 나타낸 바와 같이 2.3분대의 머무름 시간을 갖는 하나의 피크만이 관찰되었다. 그리고 소독제에 각각의 라이너를 반응시켜 얻은 세 가지 샘플에 대한 액체크로마토그램을 측정하여 그림 6-92~6-107에 나타내었다. 첫 번째 샘플용액의 액체크로마토그램에서는 6분과 8분대의 머무름 시간을 갖는 두 개의 주된 피크이외에 7.4분, 33분, 46분 등에서 새로운 피크가 관찰되었다. 이러한 결과는 알칼리성 소독제와 라이너가 반응하여 여러 가지 분자성 물질이 생성되거나 라이너로부터 용출되고 있음을 나타내는 결과이다. 하지만, 각 라이너에 대한 두 번째와 세 번째 샘플용액의 액체크로마토그램에서는 2.3분대의 머무름 시간을 갖는 하나의 피크만이 관찰되었다. 더우기 산성으로 세척한 용액을 다시 동일한 산성용액으로 두 번째 세척했을 때는 용출되어지는 물질이 없어졌다. 이러한 결과는 산성으로 여러번 세척을 하면 알칼리성 소독제에 의해 용출되어졌던 물질들이 산성제의 세척에 의해 모두 제거되는 것으로, 비록 라이너들이 알칼리성 소독제에만 방치된 경우에는 다른 분자성 물질이 생성되거나 용출될 수 있지만, 알칼리성 소독제를 이용해 소독한 다음, 산성 소독제를 이용하여 세척한 경우에는 안정하게 이용할 수 있다는 것을 의미하는 것으로써, 착유기의 소독에 있어서 알칼리성 소독제로 소독한 다음 반드시 산성 소독제로 세척해 주어야 함을 알 수 있었다.

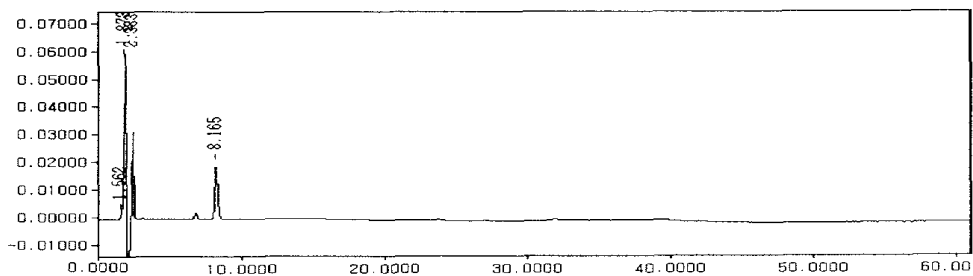


Fig 6-90. Liquid chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) only after reaction for 20 minutes at 80°C.

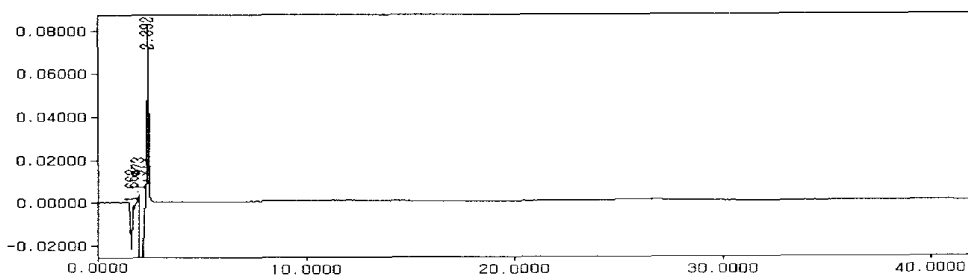


Fig 6-91. Liquid chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) only.

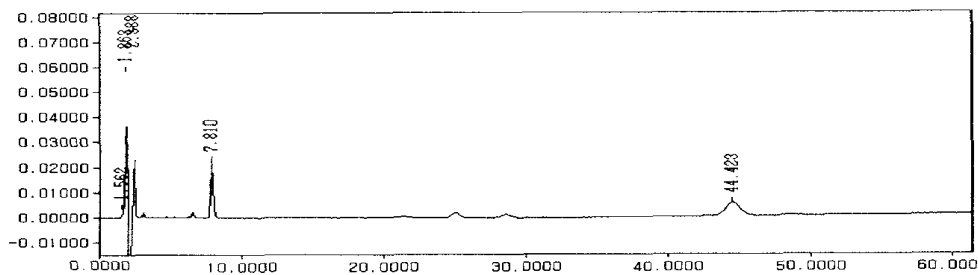


Fig 6-92. Liquid chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner A at 80°C.

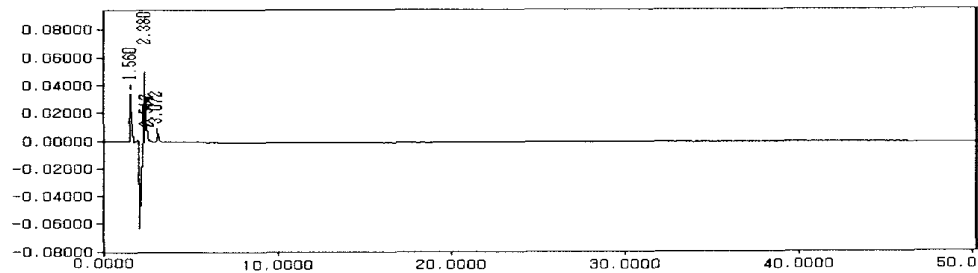


Fig 6-93. Liquid chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner A.

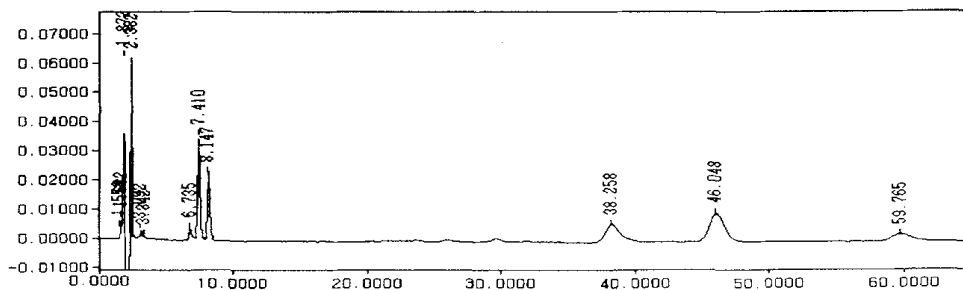


Fig 6-94. Liquid chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner B at 80°C.

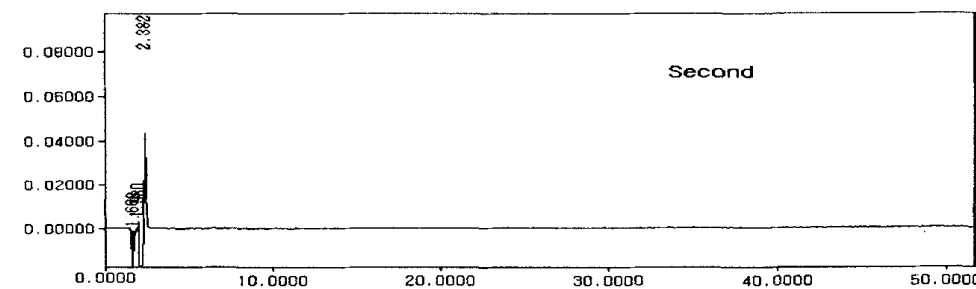
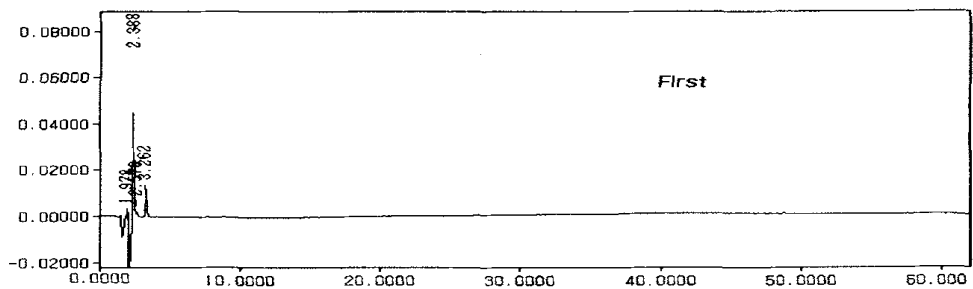


Fig 6-95. Liquid chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner B.

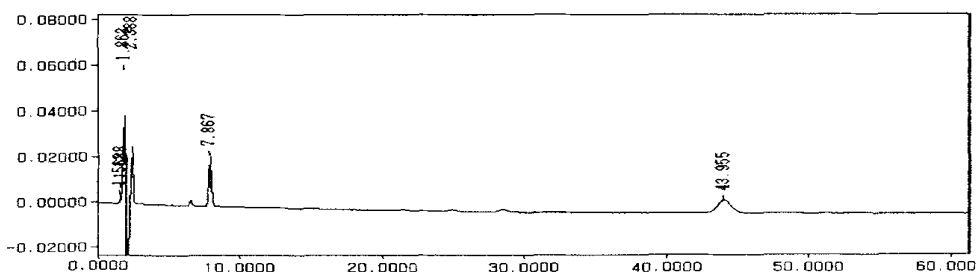


Fig 6-96. Liquid chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner C at 80°C.

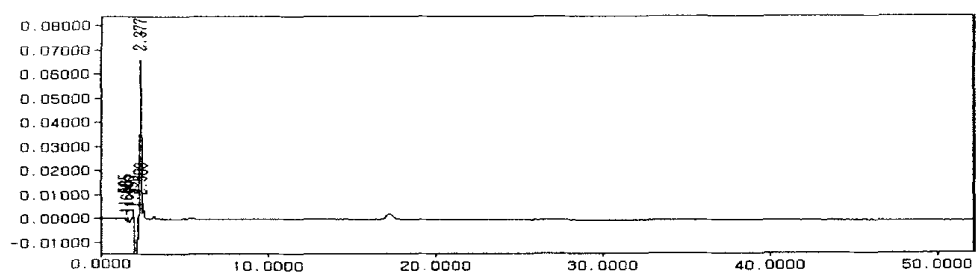


Fig 6-97. Liquid chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner C.

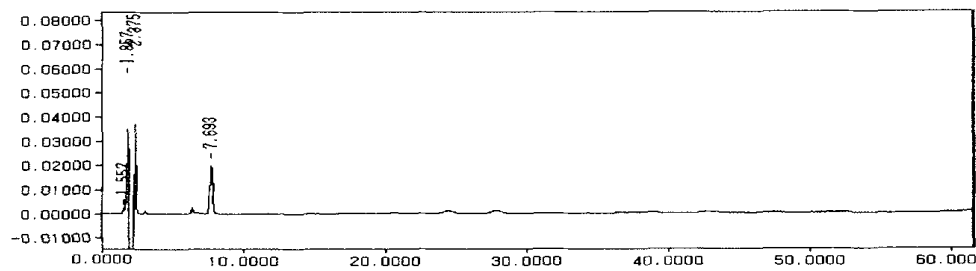


Fig 6-98. Liquid chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner D at 80°C.

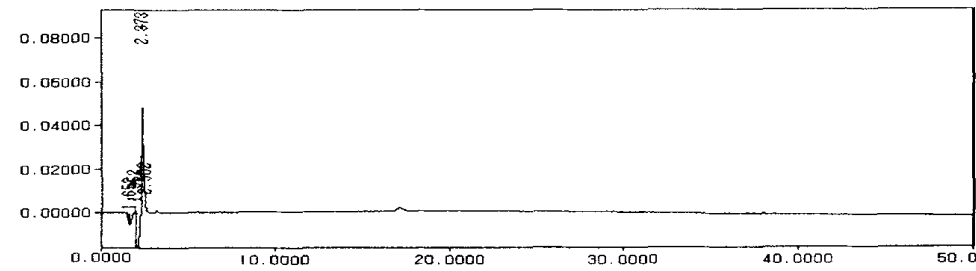


Fig 6-99. Liquid chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner D.

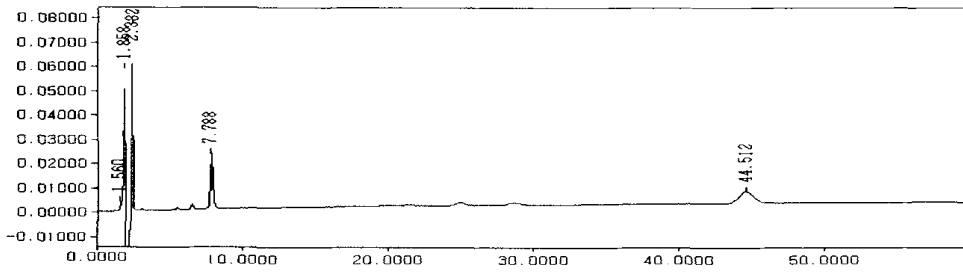


Fig 6-100. Liquid chromatogram of the aqueous basic alphacalcantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner E at 80°C.

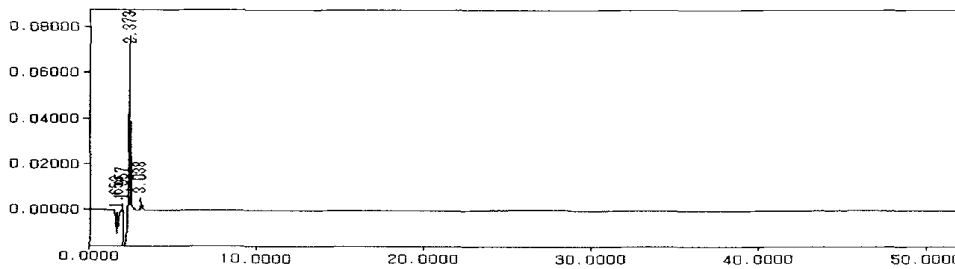


Fig 6-101. Liquid chromatogram of the aqueous acidic alphacalcantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner E.

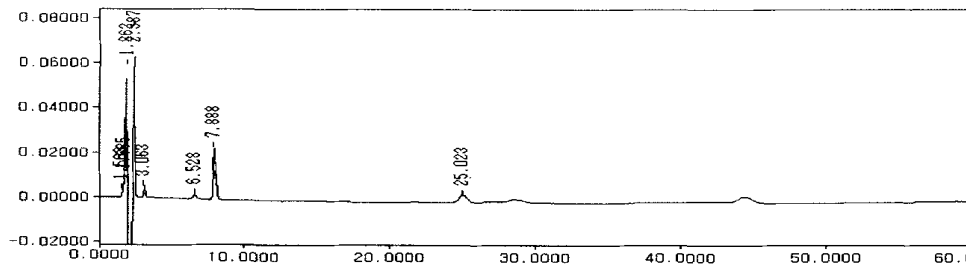


Fig 6-102. Liquid chromatogram of the aqueous basic alphacalcantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner F at 80°C.

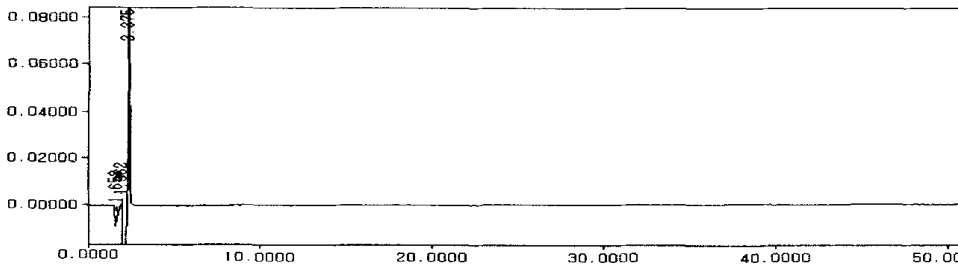


Fig 6-103. Liquid chromatogram of the aqueous acidic alphacalcantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner F.

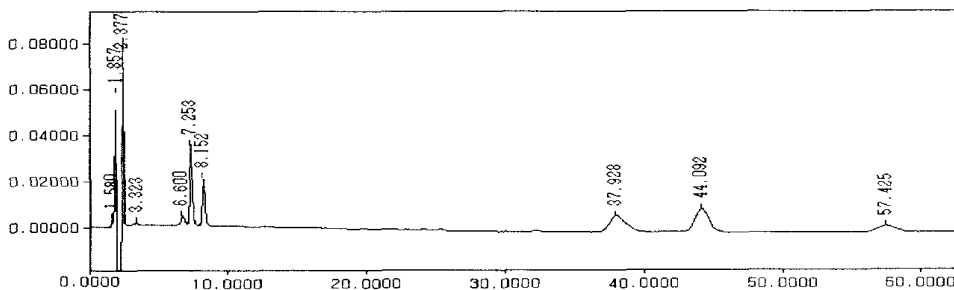


Fig 6-104. Liquid chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner G at 80°C.

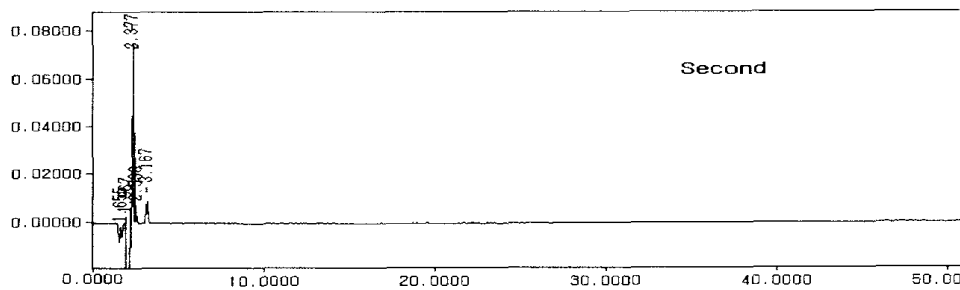
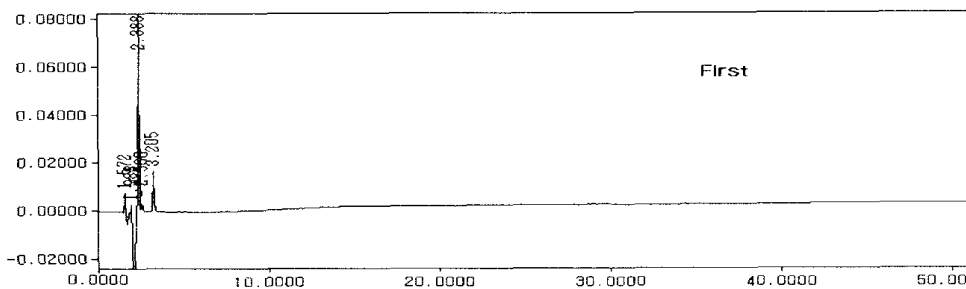


Fig 6-105. Liquid chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner G.

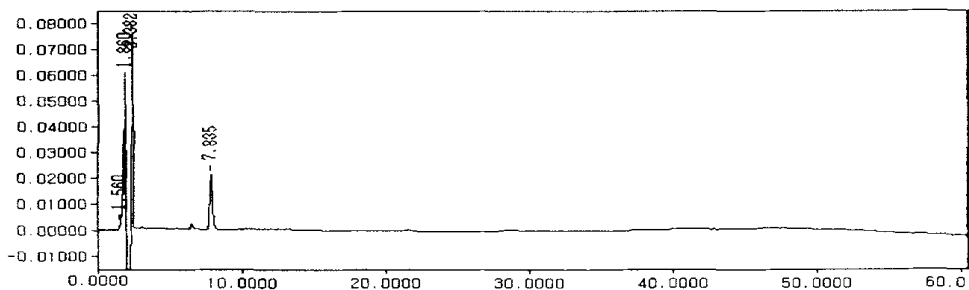


Fig 6-106. Liquid chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner H at 80°C.

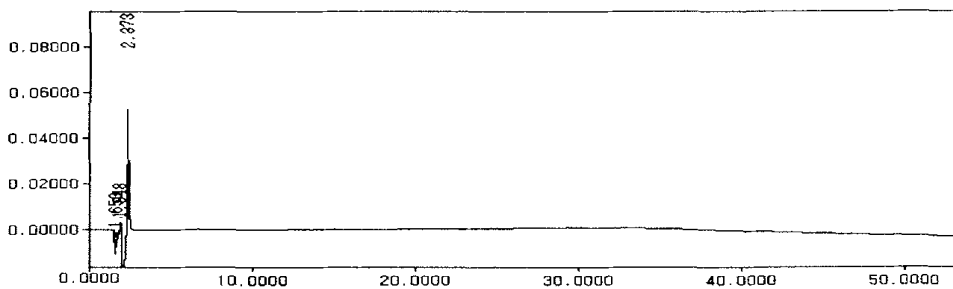


Fig 6-107. Liquid chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner H.

4. 결 론

계면활성제 소독제가 라이너들의 재질에 어떠한 화학적 영향을 미치는가를 조사하기 위하여 먼저 권장 희석량과 두배로 희석한 산성 소독제에 라이너를 37℃에서 각각 1시간과 4시간동안 반응시킨 샘플용액에 대한 자외선분광광도계와 이온크로마토그래피를 이용하여 분석한 결과 권장 희석량에서 1시간 동안 반응시킨 용출용액의 흡광도와 흡수피크의 차이는 적었으나 4시간동안 용출반응시킨 경우에는 흡광도와 흡수피크형태가 변화하였다. 또한 이들 용출용액의 이온크로마토그래피 결과에서도 산성 소독제에서만 얻은 두 개의 피크이외에 다른 피크가 측정되지 않아 어떠한 이온종도 생성되지 않았다. 또한 산성과 알칼리성 소독제와 라이너를 반응시켜 얻은 3종류의 샘플용액을 제조하여 자외선분광광도계, 이온크로마토그래피 그리고 액체크로마토그래피를 이용하여 생성물의 생성여부를 확인하였다. 첫 번째 샘플용액의 흡수스펙트럼에서는 순수한 알칼리성 소독제만의 흡수스펙트럼과 비교할 때 흡광도나 흡수피크의 형태가 많이 다르게 나타났으나, 이온크로마토그램에서는 순수 알칼리성 소독제에 의해서만 나타나는 1.4분과 2.0분대의 머무름 시간을 갖는 두 개의 주된 피크만이 측정되었다. 그러나 액체크로마토그램에서는 6분과 8분대의 머무름 시간을 갖는 순수 알칼리성 소독제에 기인하는 두 개의 주된 피크이외에 7.4분과 33분, 46분 등에서 새로운 피크가 관찰되어 여러 가지 분자성 물질이 생성되었거나 라이너로부터 용출되고 있음을 의미하나 두 번째와 세 번째 샘플용액들의 자외선흡수스펙트럼에서는 첫 번째 용액의 자외선흡수스펙트럼과는 달리 흡광도가 0.1 이하로 크게 감소하고 있으며, 라이너 A, B, C, D 및 G와는 달리 흡수피크의 형태도 라이너 E, F 및 H의 경우에는 큰 차이가 없음을 보여주고 있다. 또한 두 번째와 세 번째 샘플용액들의 이온크로마토그램에서도 권장 희석량의 산성 소독제만을 측정할 이온크로마토그램에서 얻은 두 개의 피크만이 관찰되었다. 특히, 산성 소독제를 이용해 알칼리성 세척제와 반응한 라이너를 세척한 경우에는 첫 번째 샘플용액들에 대한 액체크로마토그램에서 관찰된 여러 가지 피크들이 모두 사라지고 산성 소독제에 의해 나타나는 하나의 피크만이 측정되어 착유기의 세척은 알칼리성 소독제로 세척한 다음 반드시 산성 소독제로 세척과정을 거쳐야 할 것으로 판단되었다.

제 7 절 소독제가 개량된 라이너 재질에 미치는 화학적 영향

1. 서 론

착유전 후에 실시되는 소독제의 선택은 인체에 해가 없으면서도 착유기 내의 유해 미생물이나 병원 미생물의 증식을 억제할 수 있는 적절한 소독제를 선택하여야 한다. 소독제로는 일반적으로 산화제, 알데히드제, 산과 알칼리제, 알코올계, 페놀계, 계면활성제, 4급 암모늄제 등 여러 가지 소독제들이 사용되고 있다. 이중에서도 금속성 물질인 유두캡보다는 착유과정에서 직접 젖소의 유두에 침입하거나 착유 후, 라이너 내에 부착되어 있는 병원성 미생물 등을 인체에 해가 없이 신속하게 제거할 수 있는 소독제로는 산화제인 염소계 소독제와 계면활성계 소독제가 있다.

이 연구에서는 개량된 세가지 라이너 재질이 현재 사용중인 소독제에 화학적으로 안정한가를 조사하기 위하여 이들 소독제들과 개량된 라이너 재질의 반응성을 극한의 조건에서 용출실험을 통해 수행하였으며, 용출된 재료용액들을 분석하였다.

2. 재료 및 방법

가. 염소계 소독제가 개량된 라이너 재질에 미치는 화학적 영향

소독제가 개량된 라이너의 재질에 미치는 영향을 조사하기 위하여 개량된 3가지 라이너를 사용하였고 이들의 명칭은 통상 라이너 1, 2, 3으로 표기하였다. 소독제의 종류와 반응조건 그리고 자외선분광광도계, 이온크로마토그래피 및 액체크로마토그래피에 의한 분석방법은 가능한 기존 라이너와 소독제의 반응조건 실험과 동일하게 설정하였다.

나. 계면활성계 소독제가 개량된 라이너 재질에 미치는 화학적 영향

1) 산성 소독제와 라이너의 반응

산성 소독제가 개량된 라이너의 재질에 미치는 영향을 조사하기 위하여 개량된 3가지 라이너를 사용하였고 이들의 명칭은 앞에서와 마찬가지로 통상 라이너 1, 2, 3으로 표기하였다. 소독제의 종류와 반응조건 그리고 자외선분광광도계, 이온크로

마토그래피 및 액체크로마토그래피에 의한 분석방법은 가능한 기존 라이너와 소독제의 반응조건 실험과 동일하게 설정하였다.

2) CIP 공정과 유사한 소독방법에 의한 계면활성제 소독제와 라이너의 반응

계면활성제 소독제와 라이너 재질의 반응조건 및 자외선분광광도계, 이온크로마토그래피 그리고 액체크로마토그래피에 의한 분석방법 역시 가능한 기존라이너와 계면활성제 소독제의 분석조건과 동일하게 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 염소계 소독제가 개량된 라이너 재질에 미치는 화학적 영향

1) 자외선분광광도계에 의한 분석

37°C에서 800배 희석된 마이코존 소독제에 1, 4 그리고 10시간동안 방치된 각각의 라이너들에 대한 자외선 흡수 스펙트럼은 260 nm 부근에서 최대 흡수피크를 가지며, 피크의 형태는 대체로 일정하지만 용출반응시간에 따라 흡광도가 변하는 것을 보여 주고 있다 (Fig 7-1). 200배와 100배 희석된 마이코존 용액의 자외선흡수스펙트럼에서도 마찬가지로 비슷한 결과를 나타내었다. 하지만 라이너 1은 10시간동안 마이코존 소독제에 방치한 경우에는 약 240 nm 부근에서의 흡수피크가 1시간이나 4시간 방치한 흡수스펙트럼의 피크와는 미세한 경향성의 차이를 보여주고 있다. 이러한 경향성의 차이는 라이너 1이 소독제와 반응하여 새로운 화합물이 생성됨을 의미하거나 또는 라이너로부터 어떤 화합물이 소독제에 용출 그리고 소독제에 존재하는 ClO^- , Cl^- 들의 환원 결과로 생기는 ClO_2 의 농도의 변화 중 한가지 이유에 기인한 결과로 생각할 수 있으나, 흡광도는 그렇게 큰 값을 갖지 않기 때문에 이온크로마토그래피를 이용하여 혼합물을 분리 확인하였다.

37°C에서 200배 희석된 타이락스 소독제에 1, 4 그리고 10시간동안 방치된 각각의 라이너들에 대한 자외선흡수스펙트럼은 290 nm 부근에서 최대 흡수피크를 가지며, 피크의 형태는 대체로 일정하지만 용출반응시간에 따라 흡광도가 변하는 것을 보여 주었으며 (Fig 7-2), 이러한 경향성은 100배 희석된 용액에서도 비슷한 결과를 나타내었다.

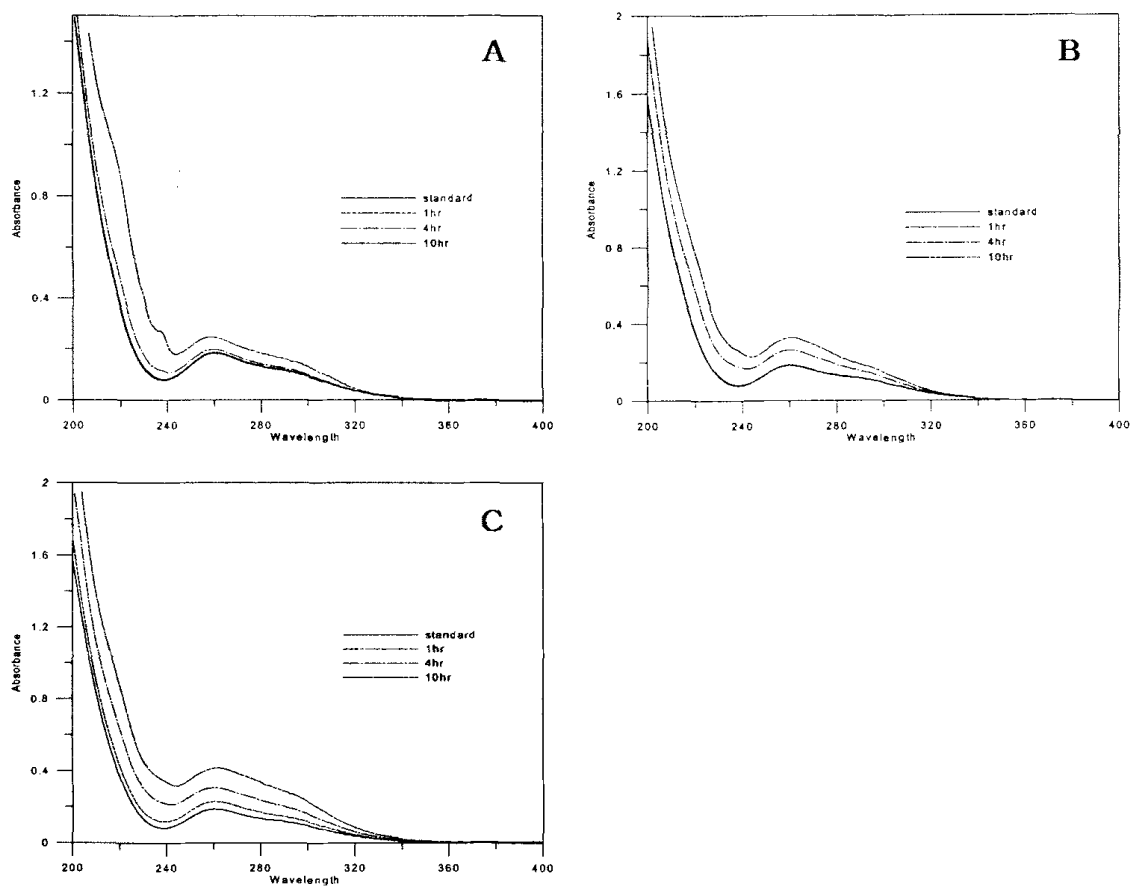


Fig 7-1. UV-spectrum of the aqueous microzone diluted 800 times after reaction with new liner compounds as a function of reaction time. A, liner compound 1; B, liner compound 2; C, liner compound 3.

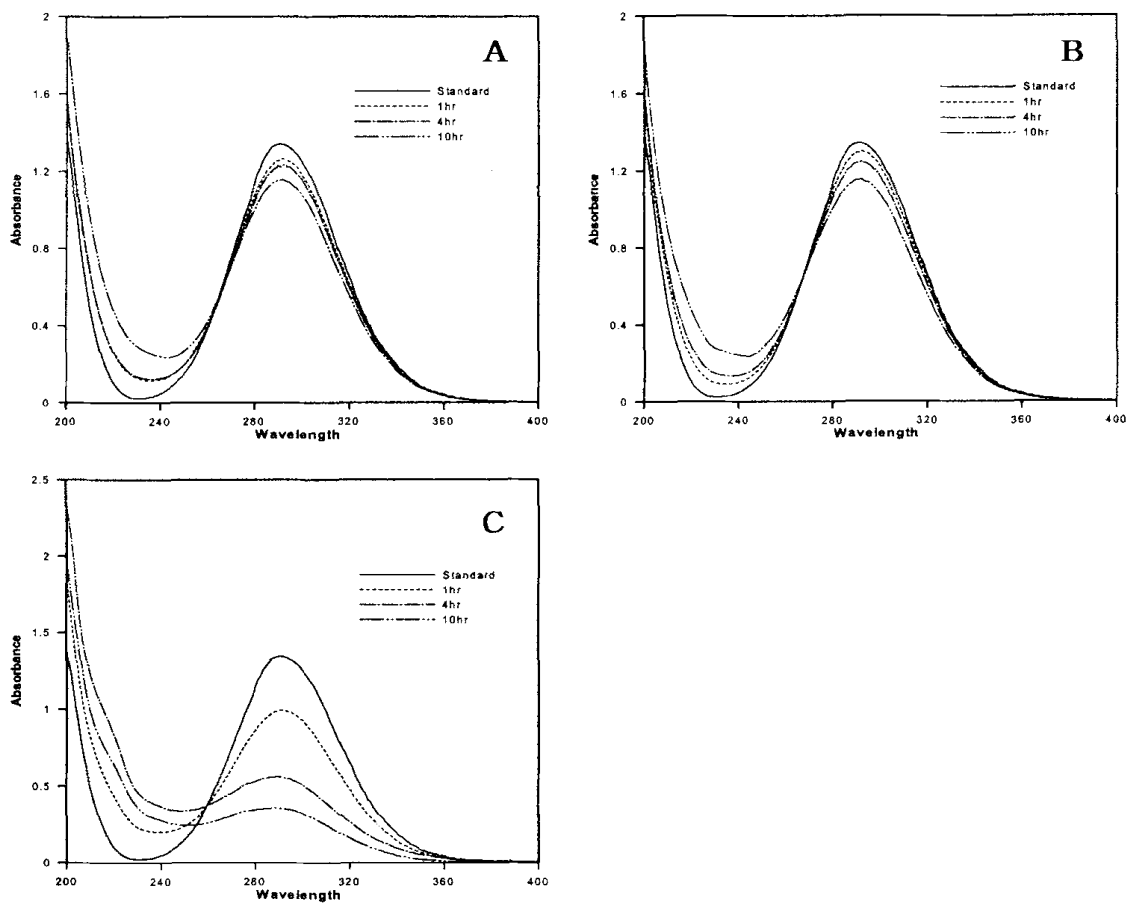


Fig 7-2. UV-spectrum of the aqueous tirax diluted 200 times after reaction with new liner compounds as a function of reaction time. A, liner compound 1; B, liner compound 2; C, liner compound 3.

2) 이온크로마토그래피에 의한 분석

37℃에서 800배로 희석한 마이코존 소독제만을 1시간동안 방치한 후 측정된 이온크로마토그램에서는 4.8, 5.0 및 9.1분대의 머무름 시간에서 3개의 피크가 생성되었는데, 이것은 각각 ClO_2^- , Cl^- 및 ClO^- 에 기인한 피크임을 확인하였다 (Fig 7-3). 따라서 각각의 라이너에 대하여 동일한 실험조건에서 이온크로마토그램을 측정하였다 (Fig 7-4~7-6). 그 결과 이온크로마토그램에서 나타난 3개의 피크는 그림 7-3에서 얻은 피크와 동일한 머무름 시간을 가짐을 알 수 있었다. 이는 이들 피크가 ClO_2^- , Cl^- 그리고 ClO^- 에 기인한 피크임을 확인하였고, 소독제에서 라이너로부터 어떠한 화합물도 용출되지 않음을 나타내고 있으며, 이러한 결과는 200배와 100배 희석된 용액에서도 비슷하게 나타났다.

타이락스의 경우에 있어서도 타이락스만을 200배로 희석한 후 측정된 이온크로마토그램에서 Cl^- 과 ClO^- 는 그림 7-7에 나타낸 바와 같이 각각 3.7분과 6.6분대에서 분리가 일어났다. 따라서 각각의 라이너에 대해서도 동일한 실험조건에서 이온크로마토그램을 측정하였다 (Fig 7-8~7-10). 그 결과 2개의 주된 피크가 측정되었으며, 이들 피크는 그림 7-7에서 얻은 피크와 동일한 머무름 시간을 가짐을 알 수 있었다. 이는 이들 피크가 Cl^- 또는 ClO^- 에 기인한 피크임을 확인하였으며, 37℃에서 각각의 라이너를 200배의 소독제와 1, 4 그리고 10시간 동안 반응시킨 용액의 이온크로마토그래피에 의한 분석에서 어떠한 이온종도 용출되지 않음을 나타내고 있으며, 이러한 결과는 100배 희석된 용액에서도 비슷하게 나타났다.

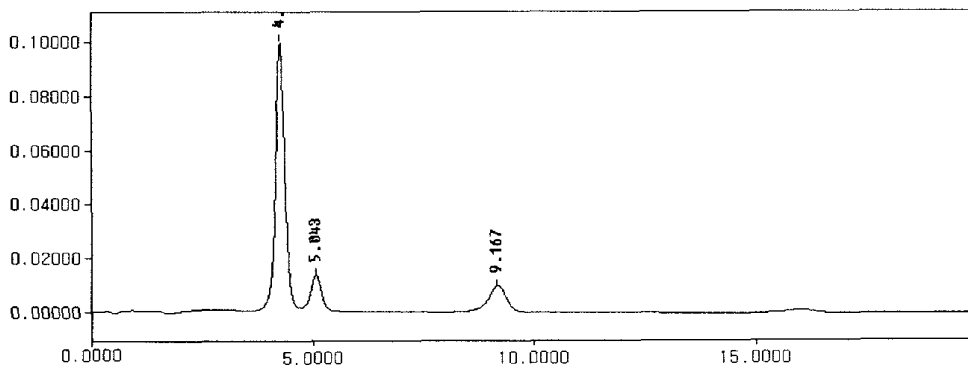


Fig 7-3. Ion chromatogram of the aqueous ClO_2^- , Cl^- and ClO^- chemical species.

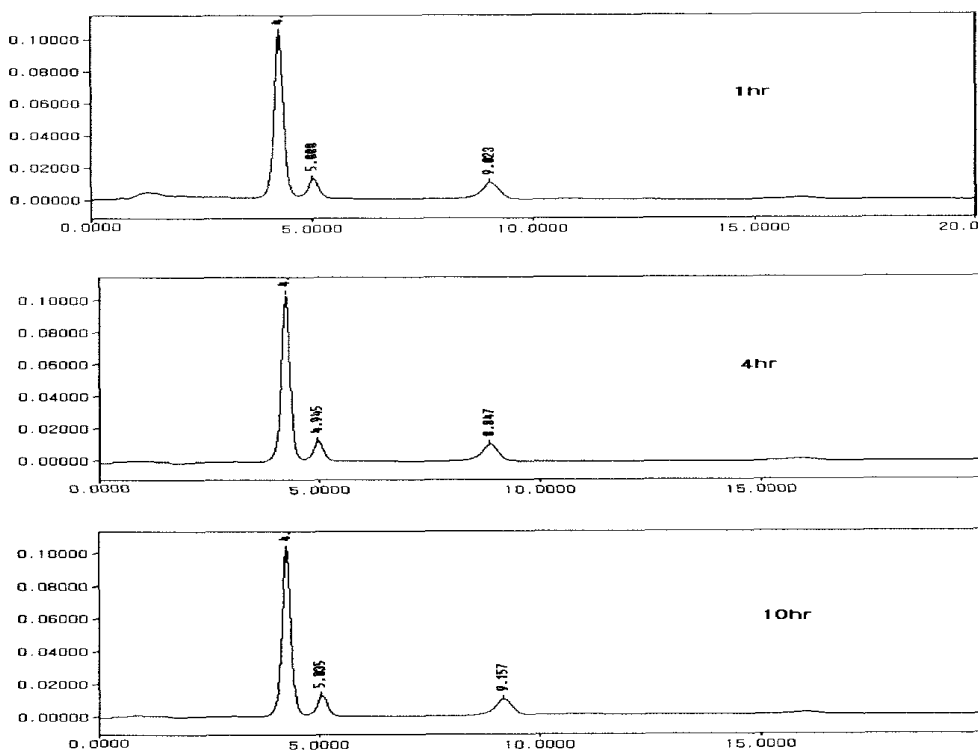


Fig 7-4. Ion chromatogram of the aqueous microzone diluted 800 times after reaction with liner compound 1 in various reaction time.

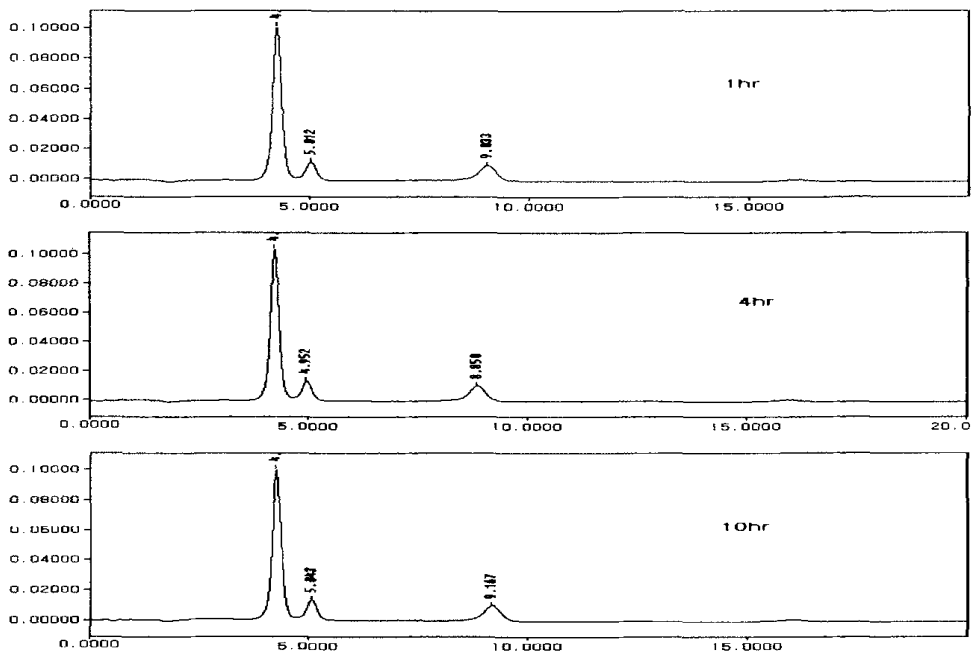


Fig 7-5. Ion chromatogram of the aqueous microzone diluted 800 times after reaction with liner compound 2 in various reaction time.

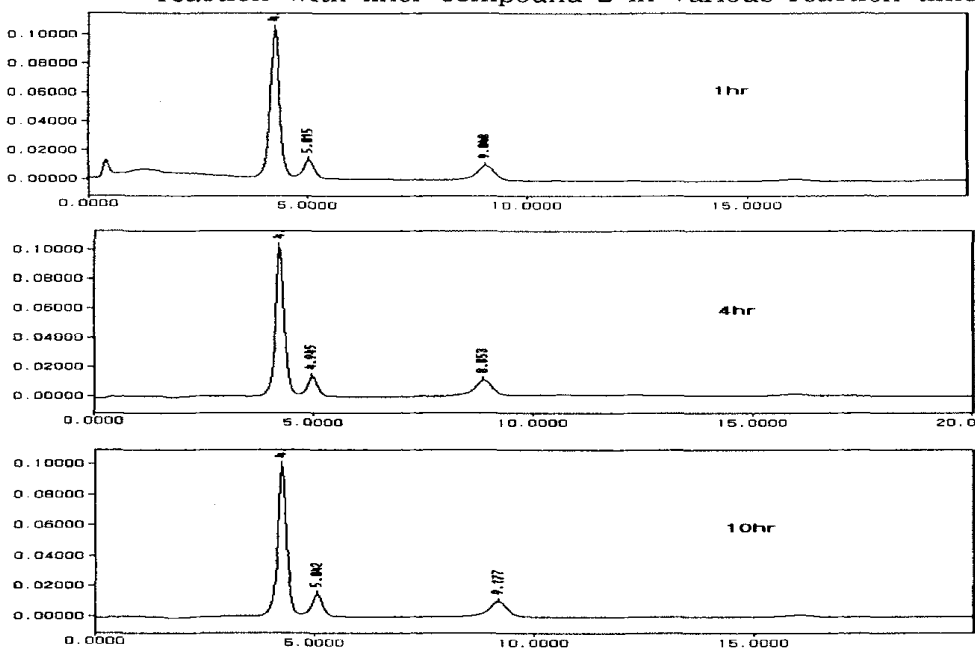


Fig 7-6. Ion chromatogram of the aqueous microzone diluted 800 times after reaction with liner compound 3 in various reaction time.

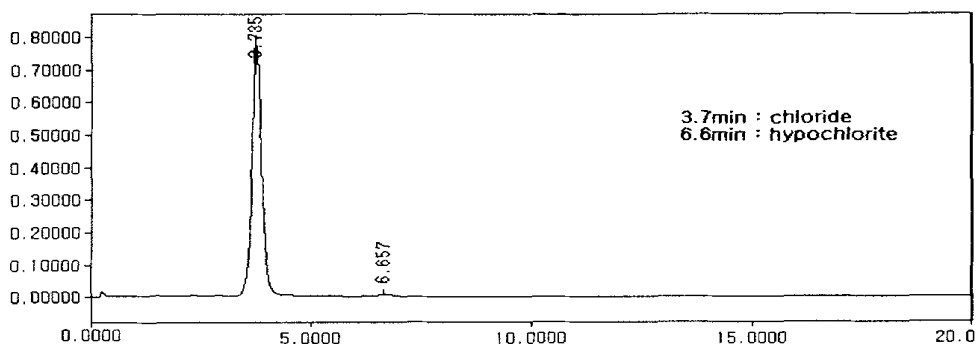


Fig 7-7. Ion chromatogram of the aqueous Cl^- and ClO^- .

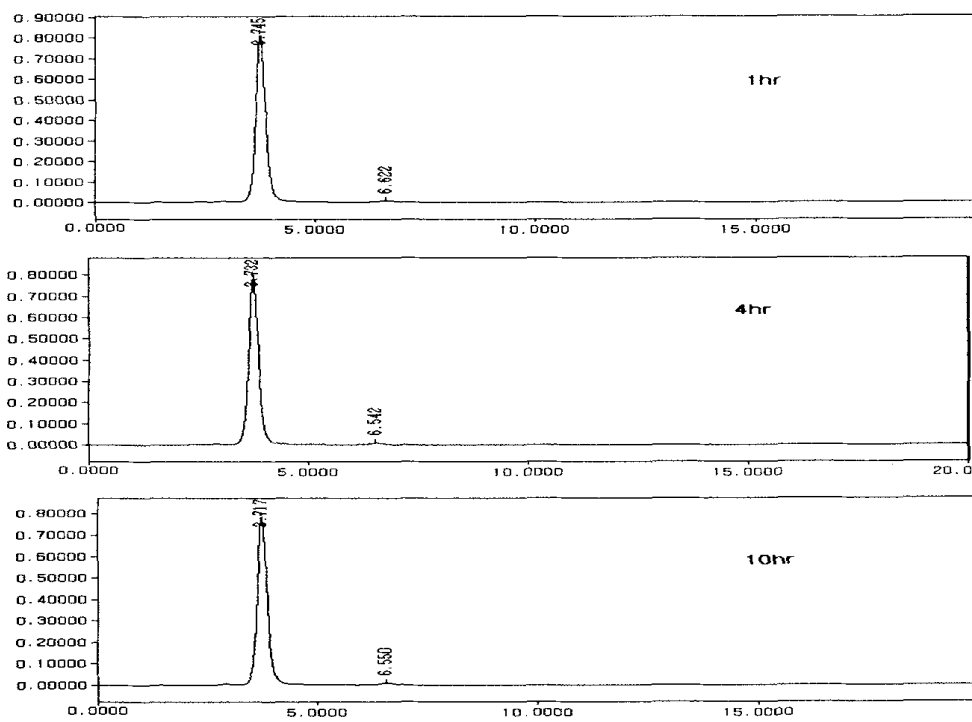


Fig 7-8. Ion chromatogram of the aqueous tirax diluted 200 times after reaction with liner compound 1 in various reaction time.

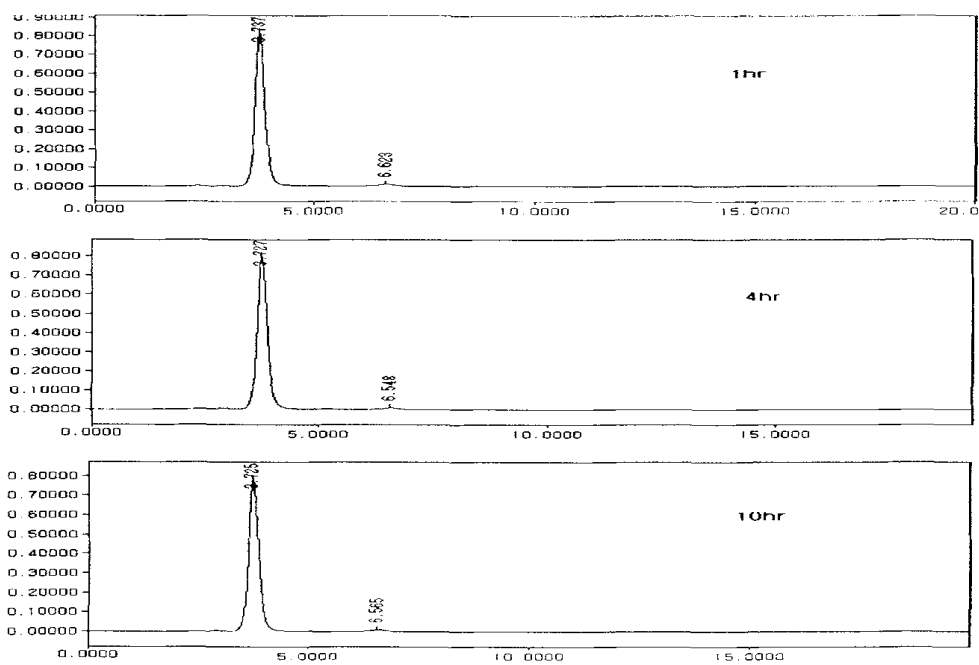


Fig 7-9. Ion chromatogram of the aqueous tirax diluted 200 times after reaction with liner compound 2 in various reaction time.

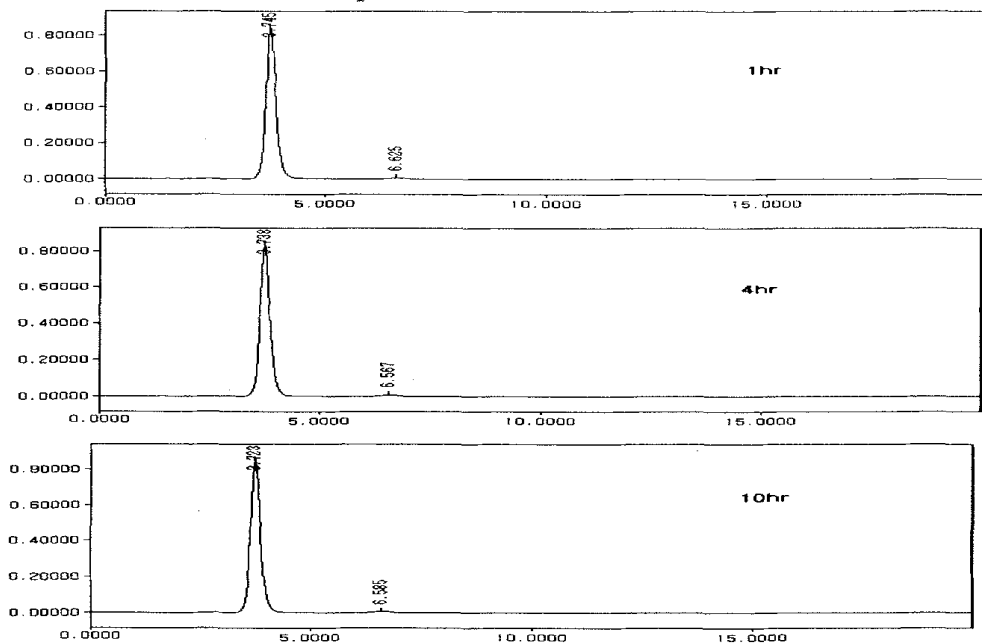


Fig 7-10. Ion chromatogram of the aqueous tirax diluted 200 times after reaction with liner compound 3 in various reaction time.

3) 액체크로마토그래피에 의한 분석

순수 마이코존만을 권장 회석량으로 회석하여 측정된 액체크로마토그램은 그림 7-11에 나타난 바와 같이 1~2분대의 머무름시간에서 용매피크만이 관찰될 뿐 어떠한 피크도 측정되지 않았다. 또한 80℃에서 권장 회석량으로 회석된 마이코존에 개량 라이너재질을 첨가하여 반응시킨 용액의 액체크로마토그램 역시 그림 7-12~7-14에서 보여주고 있는 바와 같이 순수한 마이코존을 액체크로마토그래피로 분리하였을 때와 동일한 결과가 얻어졌다.

타이락스의 경우에 있어서도 권장 회석량만으로 회석시킨 액체크로마토그램에서는 그림 7-15에서 보여주고 있는 바와 같이 1~2분대에서 용매피크만이 측정될 뿐 어떠한 피크도 측정되지 않았으며, 80℃에서 권장 회석량으로 회석된 타이락스에 개량 라이너 재질을 첨가하여 반응시킨 용액의 경우에도 그림 7-16~7-18에서 보여주고 있는 바와 같이 순수 타이락스의 액체크로마토그램과 동일한 결과가 얻어졌다. 이러한 결과는 마이코존이나 타이락스와 같은 염소계 소독제들이 개량 라이너의 재질과 반응하여 어떠한 물질도 용출되지 않는다는 것을 의미한다.

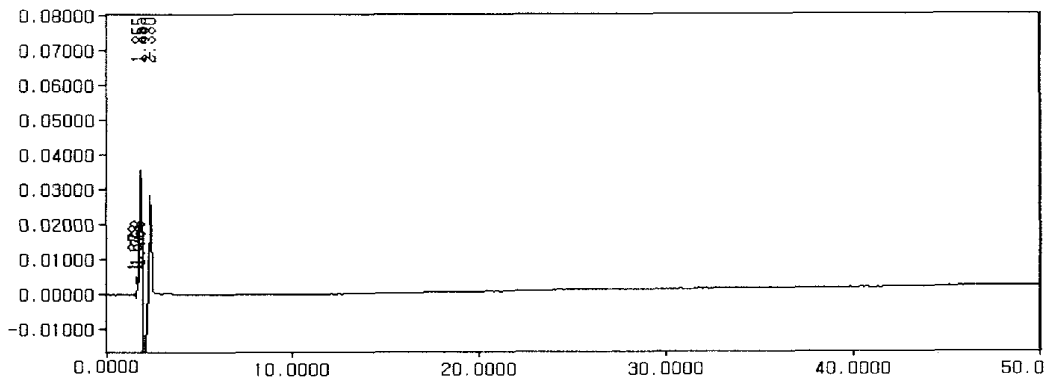


Fig 7-11. Liquid chromatogram of the microzone.

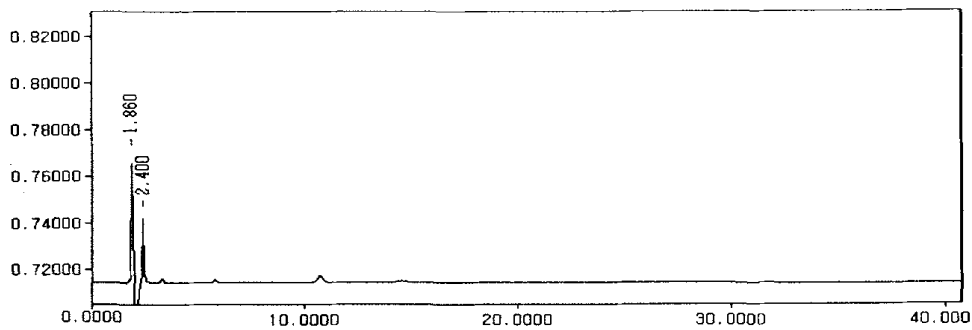


Fig 7-12. Liquid chromatogram of the microzone after reaction with liner compound 1.

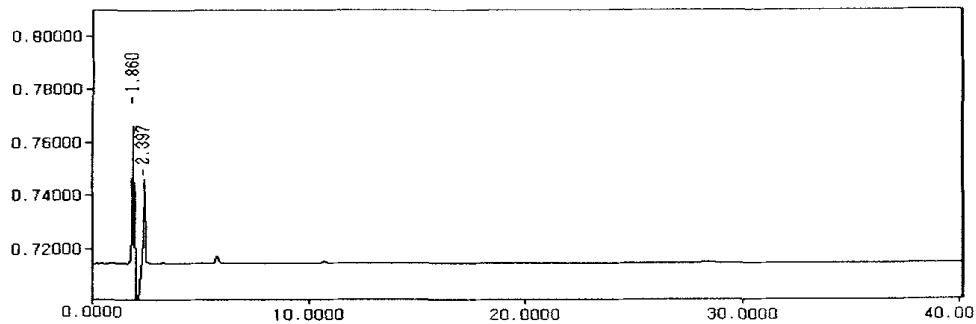


Fig 7-13. Liquid chromatogram of the microzone after reaction with liner compound 2.

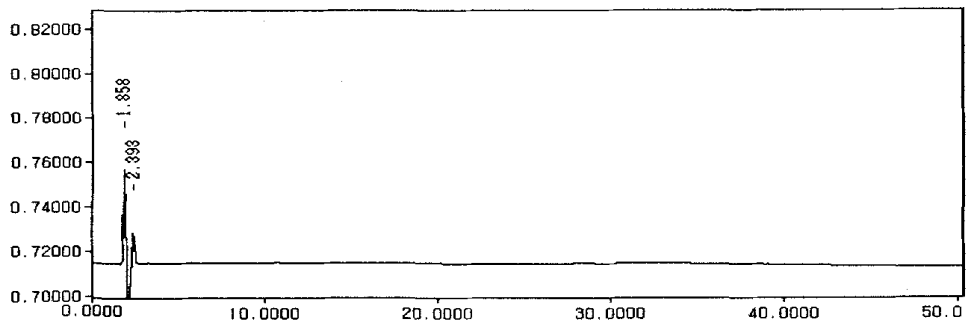


Fig 7-14. Liquid chromatogram of the microzone after reaction with liner compound 3.

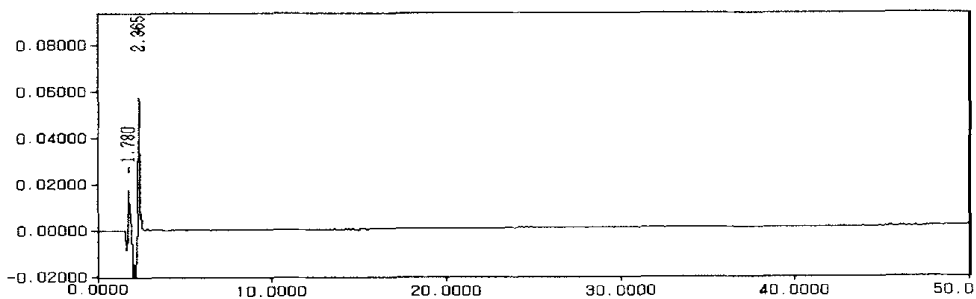


Fig 7-15. Liquid chromatogram of tirax.

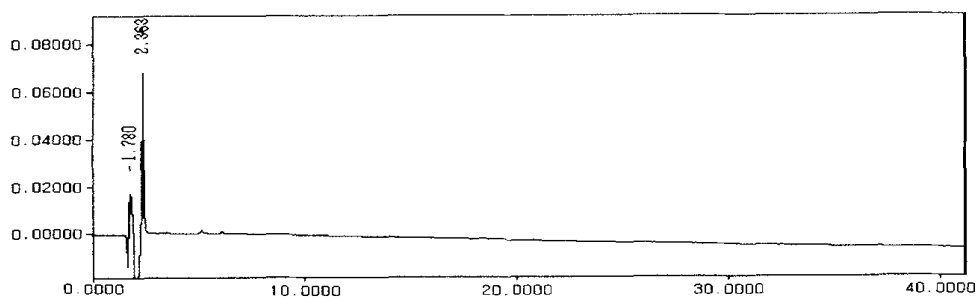


Fig 7-16. Liquid chromatogram of the tirax after reaction with liner compound 1.

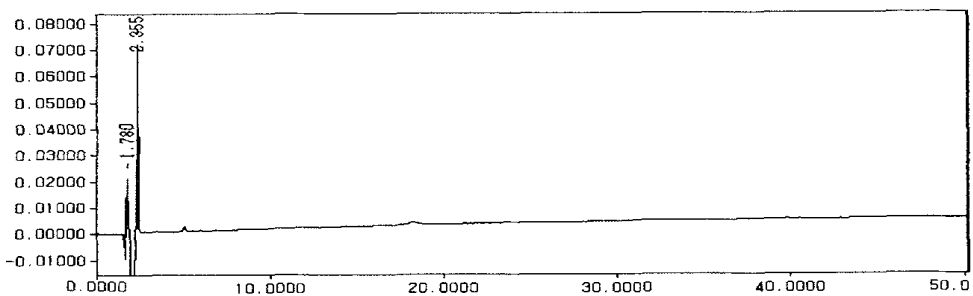


Fig 7-17. Liquid chromatogram of the tirax after reaction with liner compound 2

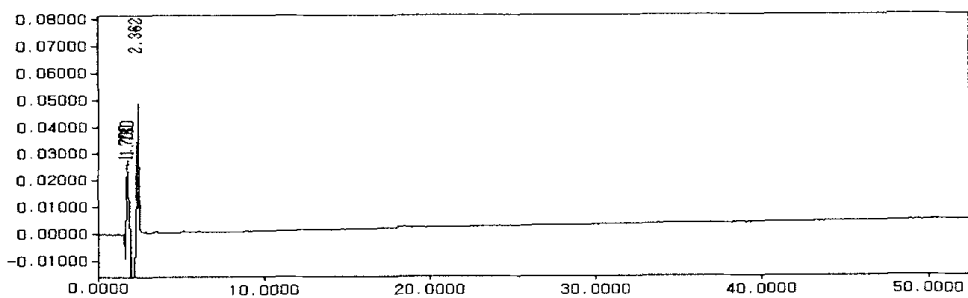


Fig 7-18. Liquid chromatogram of the tirax after reaction with liner compound 3

나. 계면활성제 소독제가 개량된 라이너 재질에 미치는 화학적 영향

1) 산성 소독제와 라이너의 반응 실험

가) 자외선분광광도계에 의한 분석

37°C에서 권장 희석량으로 희석된 산성 소독제에 개량된 라이너들을 1시간씩 방치하여 반응시킨 용액의 자외선 흡수 스펙트럼은 라이너 3을 제외하고는 대체로 라이너를 첨가하지 않은 순수한 산성 알파크린톱 소독제만의 흡수스펙트럼에 비하여, 용출반응시킨 용액의 경우에는 흡광도가 크게 변화하지 않았고, 흡수피크의 형태도 실험오차의 범위내에서 변화하였다. 하지만 라이너 3을 용출반응시킨 용액의 경우에는 흡광도가 크게 증가하였으며, 흡수피크의 형태도 현저하게 변화하였다 (Fig 7-19). 이러한 경향성은 4시간 동안 용출반응시킨 용액의 경우에 더욱 현저하게 나타났으며, 라이너 1과 2에서도 권장 희석량으로 희석된 산성 소독제에 4시간 동안 방치되었을 때에는 각각의 라이너들에 대한 자외선흡수스펙트럼이 현저한 차이를 가짐을 확인할 수 있었다. 이러한 경향성은 권장 희석량의 두배로 희석시킨 소독제와의 반응에서도 비슷하게 나타났다.

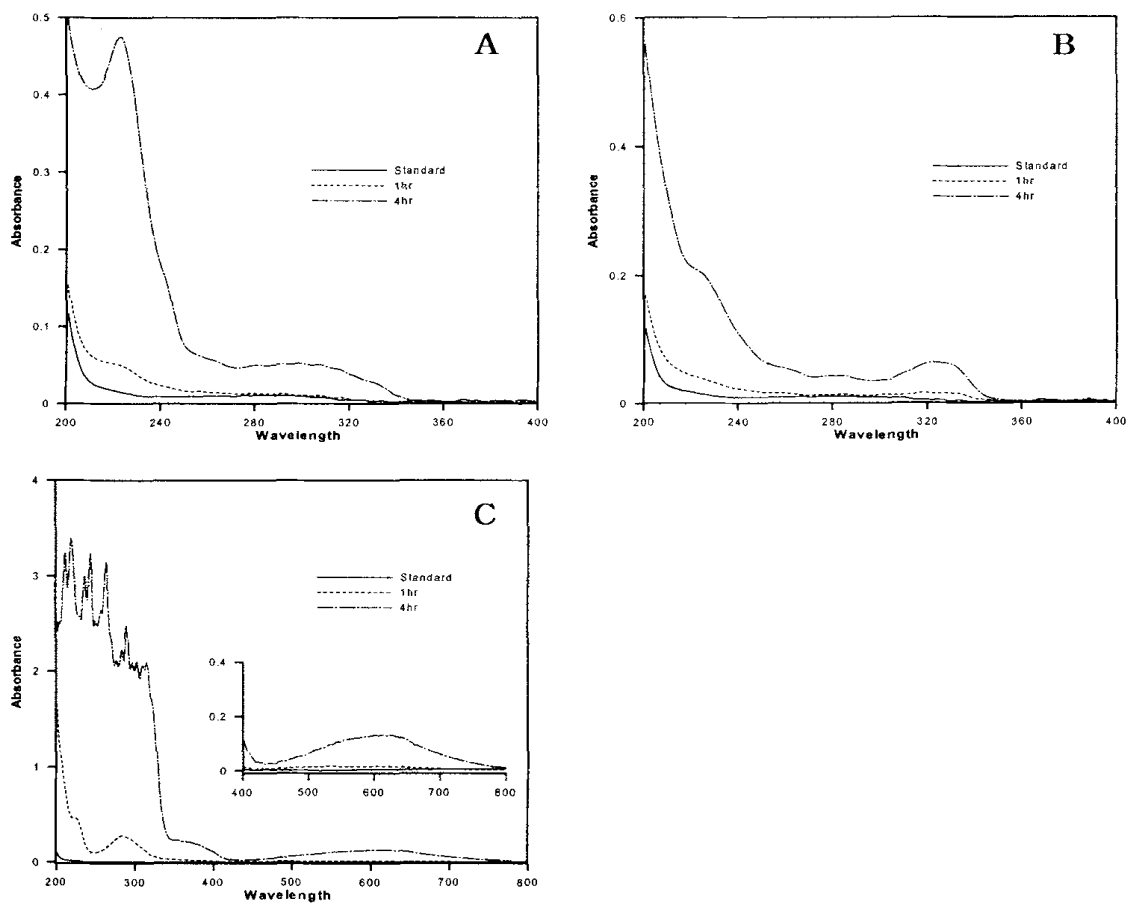


Fig 7-19. UV-spectrum of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with new liner compounds as a function of reaction time. A, liner compound 1; B, liner compound 2; C, liner compound 3.

나) 이온크로마토그래피에 의한 분석

산성 소독제에는 주성분으로 유기산과 무기산 그리고 계면활성제가 포함되어 있다. 이 중에서 특히 유기산과 무기산은 수용액중에서 이온화되거나 소독제 속에 포함되어 있는 계면활성제의 영향을 받아 여러 가지 이온종들을 생성할 수 있기 때문에 37°C에서 권장 희석량과 권장 희석량의 두배로 희석시킨 산성 소독제에 일정량의 라이너들을 1시간과 4시간 동안 용출반응시킨 반응용액들에서 어떠한 이온종들이 생성되는지를 알아보기 위하여 이온크로마토그래피를 이용하여 분석하였다.

산성 소독제에서는 그림 7-20에 나타낸 바와 같이 각각 9.6분과 11.4분대에서 분리가 일어났다. 따라서 라이너와 반응한 산성 소독제에서는 어떠한 피크가 측정되는가를 비교하기 위하여 동일한 실험조건에서 이온크로마토그램을 측정하였다. 그 결과 그림 7-21~7-23에 나타낸 바와 같이 순수 산성 소독제만의 이온크로마토그램에서 얻은 두 개의 피크 이외에는 어떠한 피크도 관찰되지 않았으며, 두배로 희석시킨 산성 소독제에서도 동일한 결과를 나타내었다. 이는 산성 소독제에 각 라이너를 1시간과 4시간 동안 방치하였을 때 어떠한 이온종도 생성되지 않았다.

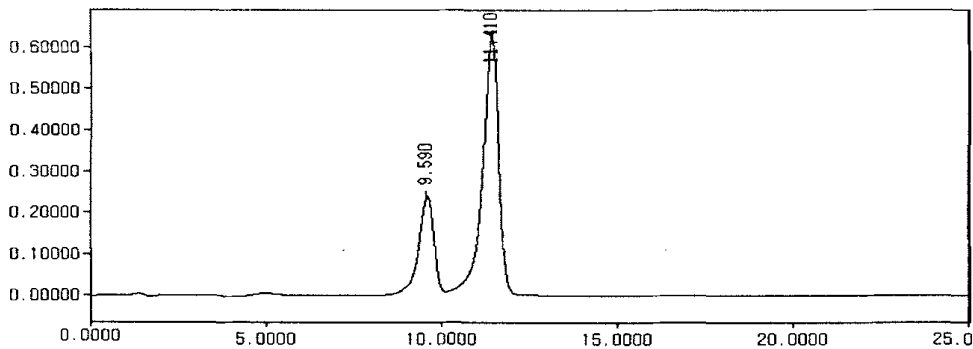


Fig 7-20. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphaclean top (5 g/L H₂O).

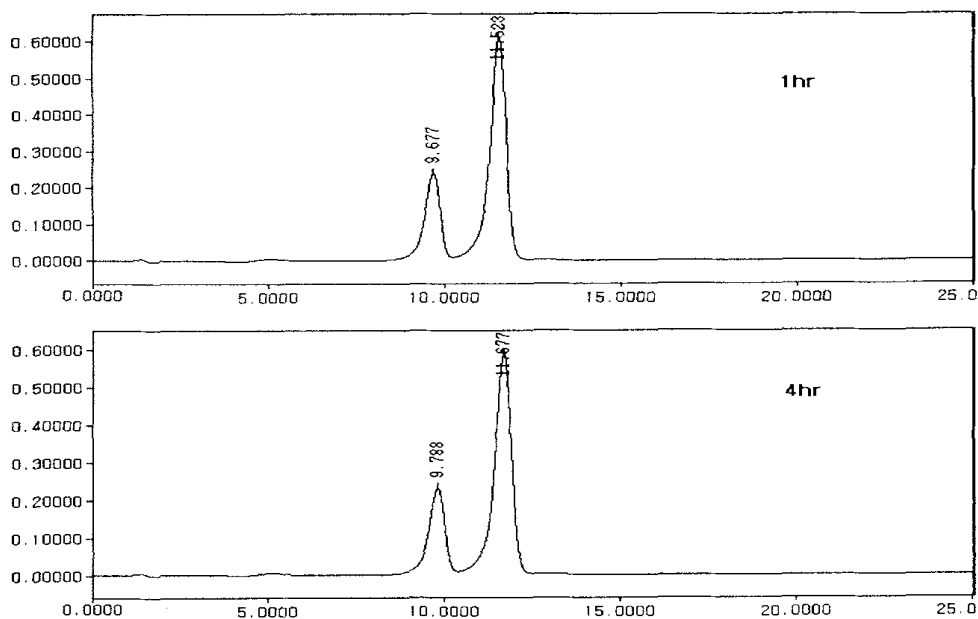


Fig 7-21. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner compound 1 in various reaction time.

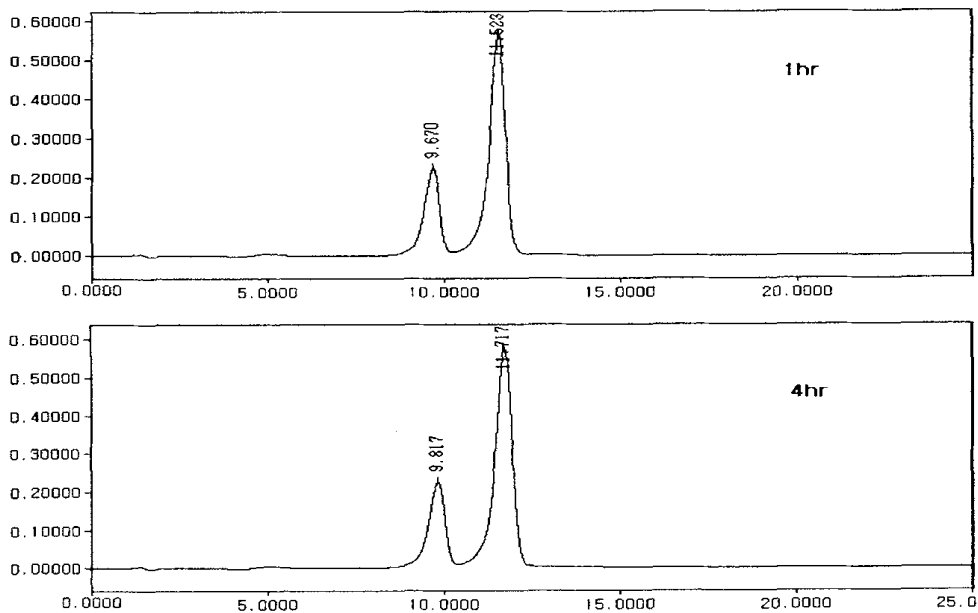


Fig 7-22. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner compound 2 in various reaction time.

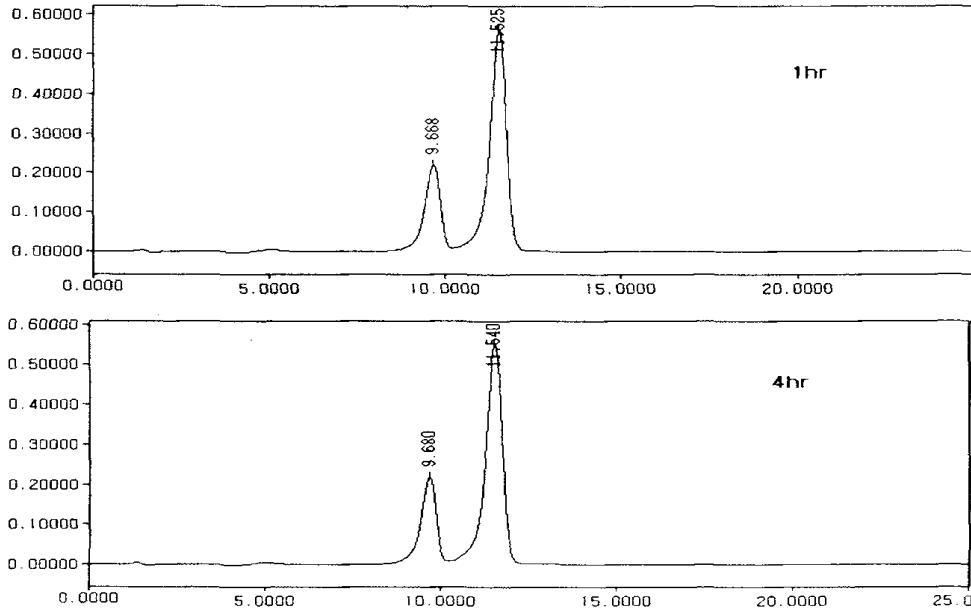


Fig 7-23. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphaclean top (5 g/L H₂O) after reaction with liner compound 3 in various reaction time.

2) CIP 공정과 유사한 세척방법에 의한 계면활성제 소독제와 라이너의 반응

가) 자외선분광광도계에 의한 분석

그림 7-24, 7-26에 나타낸 바와 같이 개량된 라이너 1과 2의 첫 번째 재료용액의 흡수스펙트럼에서는 라이너와 반응시키지 않은 순수한 알칼리성 소독제만의 흡수스펙트럼과 비교할 때 흡광도나 흡수피크의 형태가 크게 다름을 보여주고 있다. 그러나 두번째와 세번째 재료용액의 흡수스펙트럼에서는 그림 7-25와 7-27에 나타낸 바와 같이 흡광도가 크게 감소하여 순수 산성 소독제만의 흡수스펙트럼과 비슷하였다. 하지만 라이너 3의 경우에는 그림 7-28과 7-29에 나타낸 바와 같이 흡광도나 흡수피크의 형태가 순수 산성 소독제만의 흡수스펙트럼과는 현저한 차이가 있음을 보여 주고 있다.

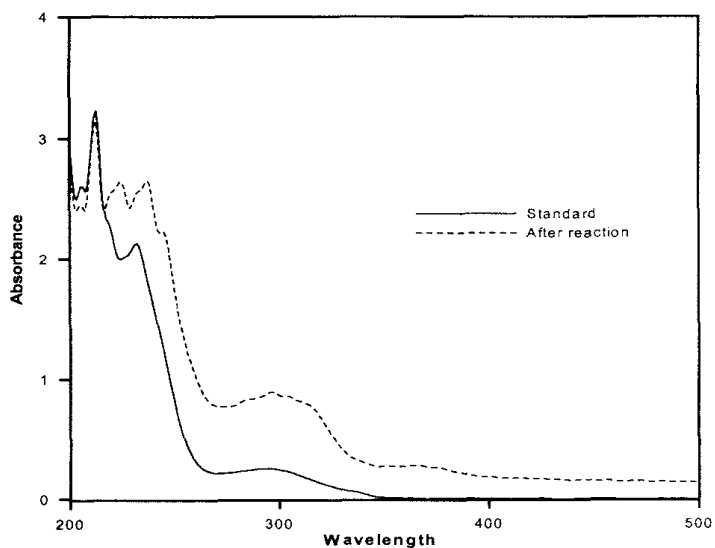


Fig 7-24. UV-spectrum of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner compound 1 at 80°C.

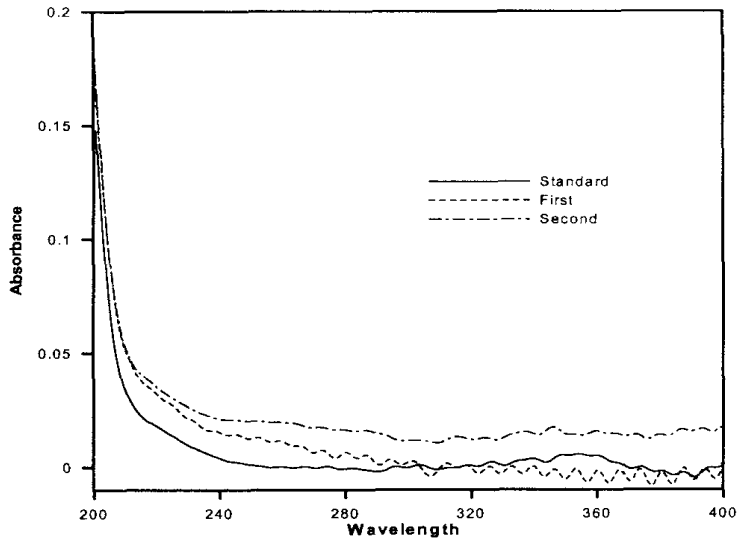


Fig 7-25. UV-spectrum of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner compound 1. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

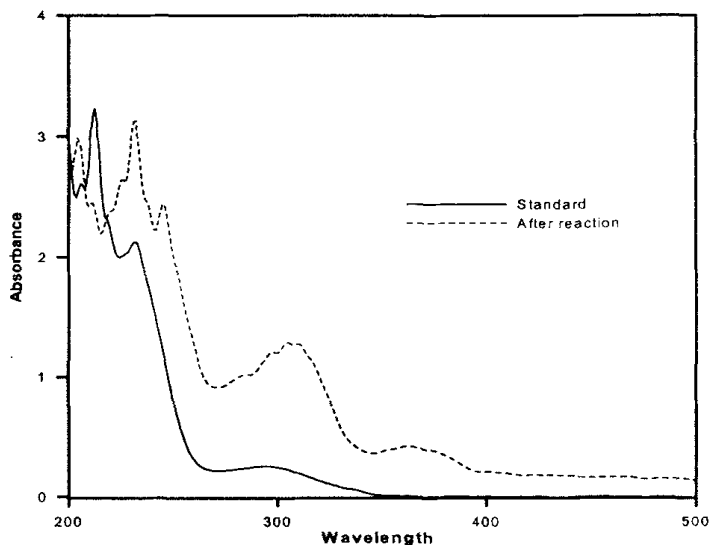


Fig 7-26. UV-spectrum of the aqueous basic alphaclean top (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner compound 2 at 80°C.

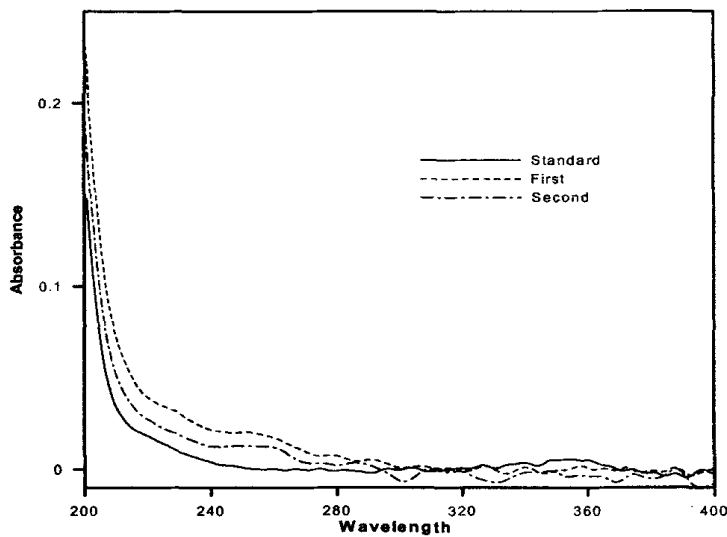


Fig 7-27. UV-spectrum of the aqueous acidic alphaclean top (5 g/L H₂O) after reaction with liner compound 2. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphaclean top.

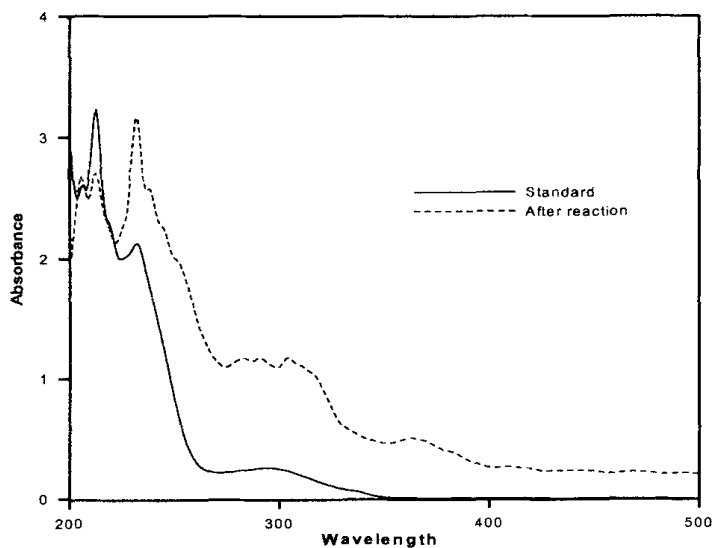


Fig 7-28. UV-spectrum of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner compound 3 at 80°C.

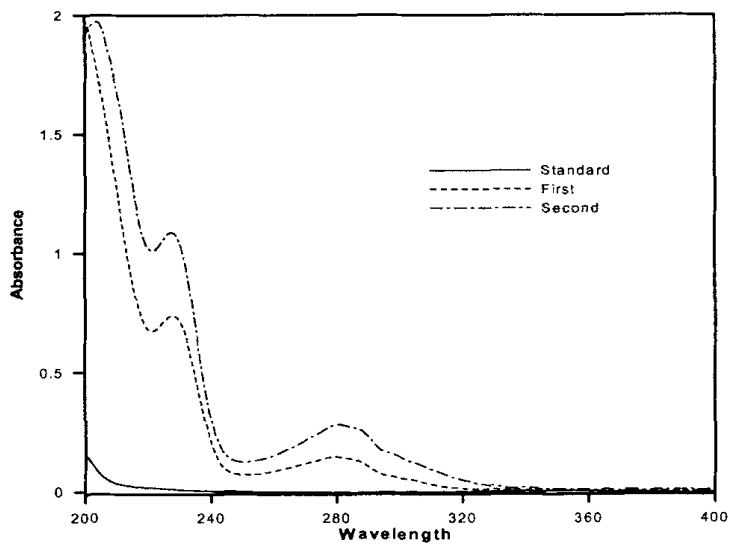


Fig 7-29. UV-spectrum of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner compound 3. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

나) 이온크로마토그래피에 의한 분석

소독제에 개량 라이너를 첨가하여 용출반응시킨 용액에서의 생성물을 분리 확인하기 위하여 먼저 순수 알칼리성 소독제를 이온크로마토그래피를 이용해 분리하였다. 그 결과, 그림 7-30에 나타낸 바와 같이 알칼리성 소독제 만을 권장 희석량으로 희석시켜 측정된 이온크로마토그램에서는 1.4분과 2.0분대의 머무름 시간을 갖는 두 개의 주된 피크가 측정되었으며, 또한 산성 소독제 만을 권장 희석량으로 희석시켜 측정된 이온크로마토그램에서는 그림 7-31에 나타낸 바와 같이 9.6분과 11.4분대의 머무름 시간을 갖는 두 개의 피크가 관찰되었다. 따라서, 소독제에 각각의 라이너를 반응시켜 얻은 세 가지 샘플에 대한 이온크로마토그램을 측정하여 그림 7-32~7-37에 나타내었다. 첫 번째 재료용액의 이온크로마토그램에서는 1.4분과 2.0분대의 머무름 시간을 갖는 두 개의 주된 피크만이 측정되었으며, 두 번째와 세 번째 재료용액의 이온크로마토그램에서도 9.6분과 11.4분의 머무름 시간을 갖는 두 개의 피크가 관찰되었다. 이러한 결과는 개량 라이너들이 이 실험의 분석조건하에서 알파크린톱 소독제와 반응하여 어떠한 이온종들도 용출되지 않았다.

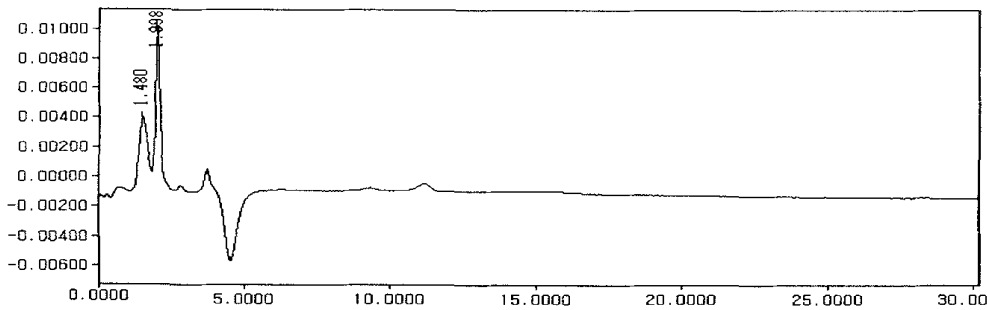


Fig 7-30. Ion chromatogram of the aqueous basic alphaclean top (5 g/L H₂O) only after reaction for 20 minutes at 80°C.

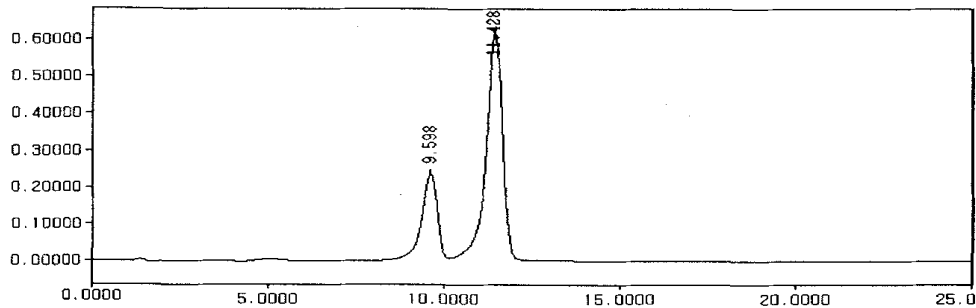


Fig 7-31. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphaclean top (5 g/L H₂O) only.

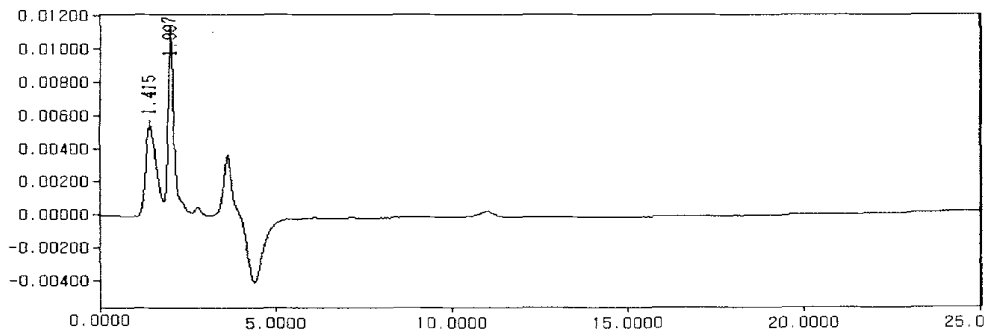


Fig 7-32. Ion chromatogram of the aqueous basic alphaclean top (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner compound 1 at 80°C.

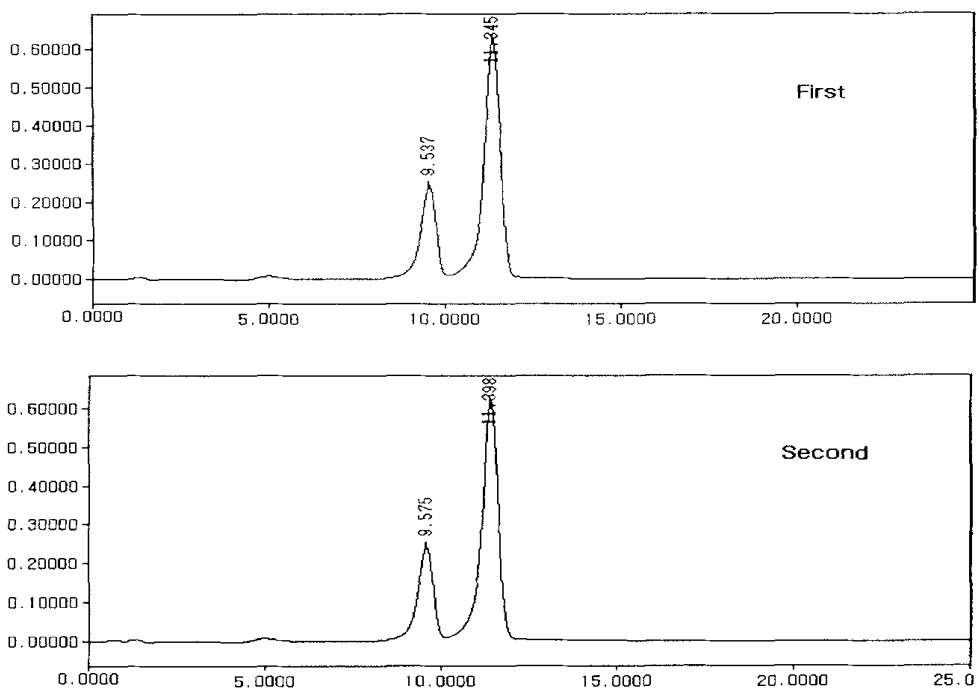


Fig 7-33. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphaclean top (5 g/L H₂O) after reaction with liner compound 1. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphaclean top.

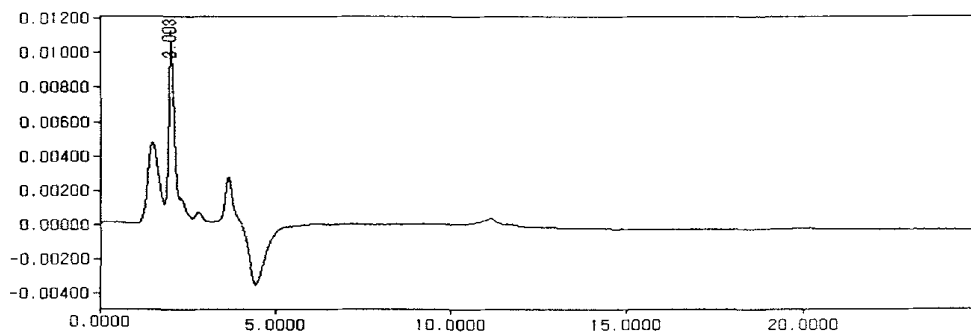


Fig 7-34. Ion chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner compound 2 at 80°C.

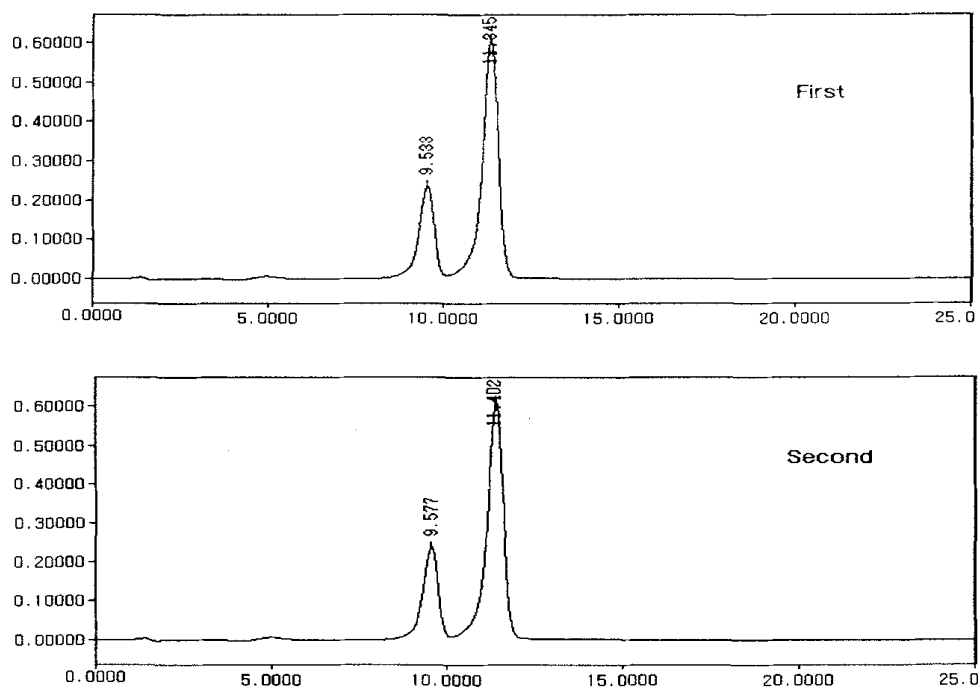


Fig 7-35. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner compound 2. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

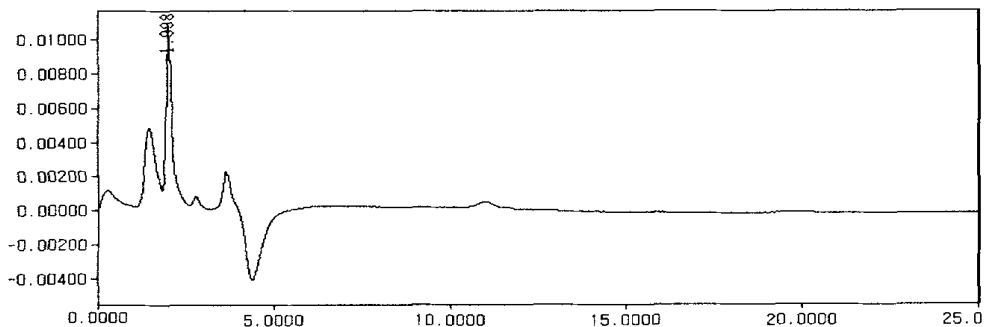


Fig 7-36. Ion chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner compound 3 at 80°C.

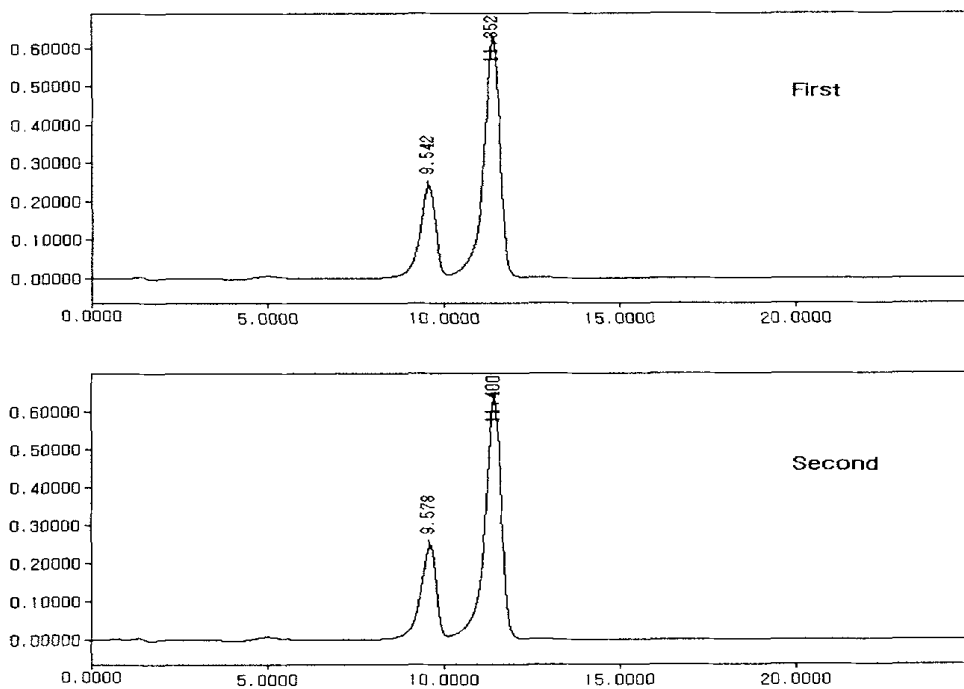


Fig 7-37. Ion chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner compound 3. First and second mean that the number of the times with the aqueous acidic alphacleantop.

다) 액체크로마토그래피에 의한 분석

소독제에 포함된 유기산과 무기산 이외에 계면활성제는 라이너와 반응하여 생성될 수 있는 분자성 물질의 경우 이온크로마토그래피법에 의해서는 분리할 수 없기 때문에 액체크로마토그래피법을 이용하여 혼합물을 분리 확인하였다.

그림 7-38에 나타낸 바와 같이 알칼리성 소독제만을 권장 희석량으로 희석시켜 20분 동안 80℃의 온도에서 방치시킨 후, 측정된 액체크로마토그램에서는 6분과 8분대의 머무름 시간을 갖는 두 개의 주된 피크가 측정되었으며, 산성 소독제만을 권장 희석량으로 희석시켜 측정된 액체크로마토그램에서는 그림 7-39에 나타낸 바와 같이 2.4분대의 머무름 시간을 갖는 하나의 피크만이 관찰되었다. 그리고 소독제에 개량 라이너를 반응시켜 얻은 세 가지 샘플에 대한 액체크로마토그램을 측정하여 그림 7-40~7-45에 나타내었다. 첫 번째 재료용액의 액체크로마토그램에서는 6분과 8분대의 머무름 시간을 갖는 두 개의 주된 피크이외에 각 라이너에 3분대의 하나의 피크와 머무름이 없는 물질들이 동시에 용매와 함께 용출되어지는 피크들이 관찰되었다. 이러한 결과는 알칼리성 소독제의 권장 희석량에 라이너들을 첨가하여, 80℃의 온도에서 20분동안 방치한 경우에는 라이너가 알칼리성 소독제와 반응하여 여러 가지 분자성 물질이 생성되거나 라이너로부터 용출되고 있음을 나타내는 결과이다. 하지만, 라이너 3을 제외한 라이너 1과 2에 대한 산성 소독제의 반응 재료용액의 액체크로마토그램에서는 2.3분대의 머무름 시간을 갖는 하나의 피크만이 관찰되었다. 이러한 결과는 비록 라이너들이 알칼리성 소독제에만 방치된 경우에는 다른 분자성 물질이 생성되거나 용출될 수 있지만, 알칼리성 소독제를 이용해 세척한 다음, 바로 산성 소독제를 이용하여 세척한 경우에는 안정하게 이용할 수 있다는 것을 의미하는 것으로서, 착유기의 소독에 있어서 계면활성계 소독제를 사용하는 경우에는 알칼리성으로 소독한 다음 반드시 산성 소독제로 세척해 주도록 주지시켜야 할 것이다.

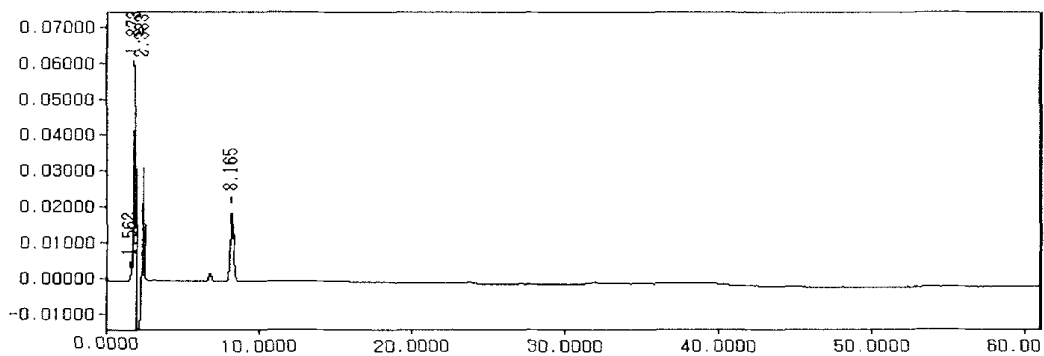


Fig 7-38. Liquid chromatogram of the aqueous basic alphaclean top (5 g/L H₂O) only after reaction for 20 minutes at 80°C.

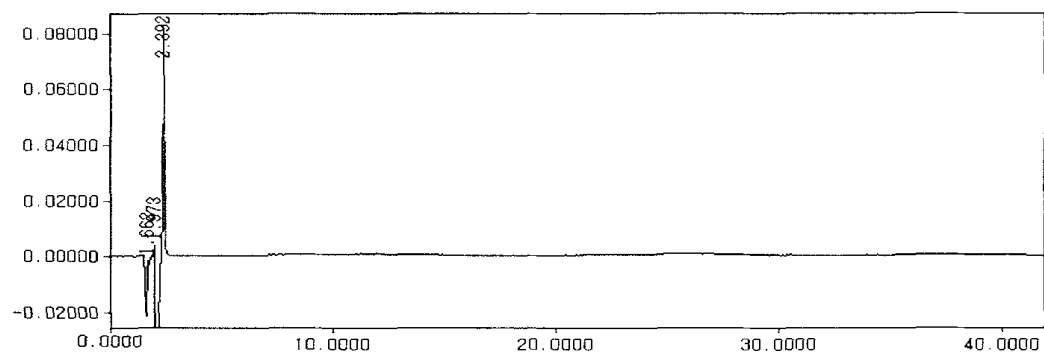


Fig 7-39. Liquid chromatogram of the aqueous acidic alphaclean top (5 g/L H₂O) only.

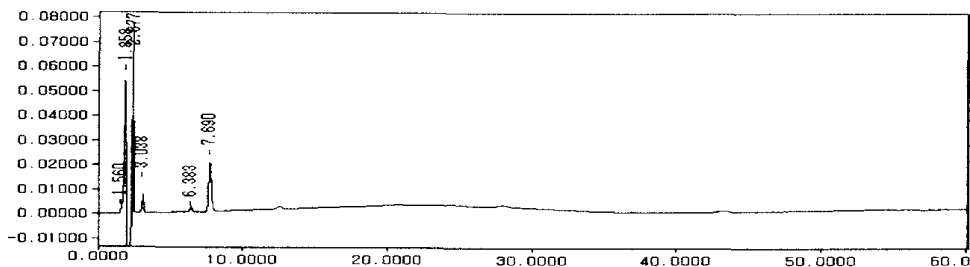


Fig 7-40. Liquid chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner compound 1 at 80°C.

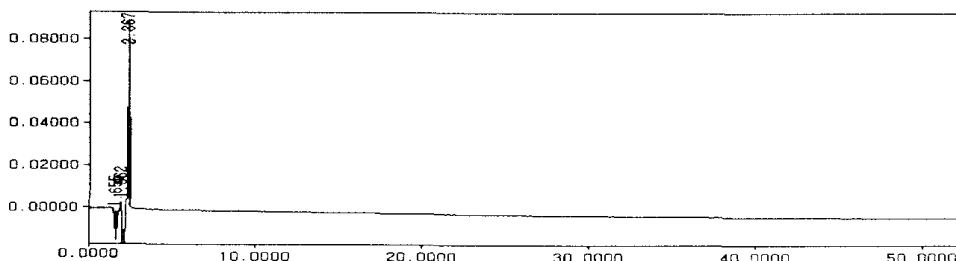


Fig 7-41. Liquid chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner compound 1.

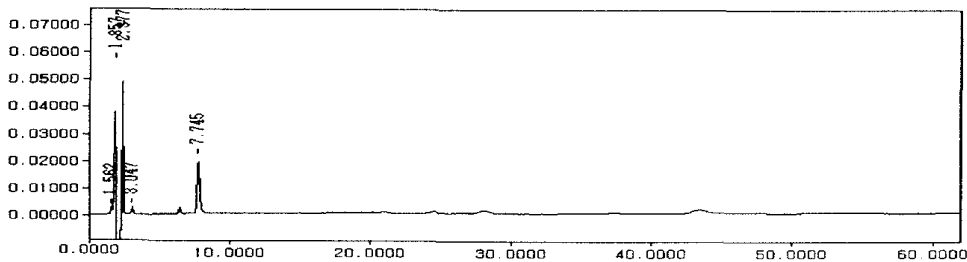


Fig 7-42. Liquid chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner compound 2 at 80°C.

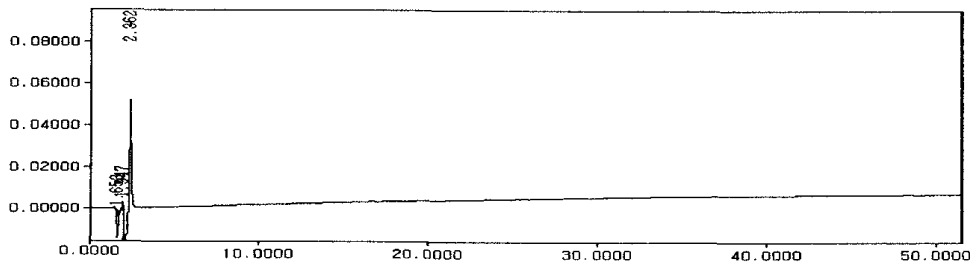


Fig 7-43. Liquid chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner compound 2.

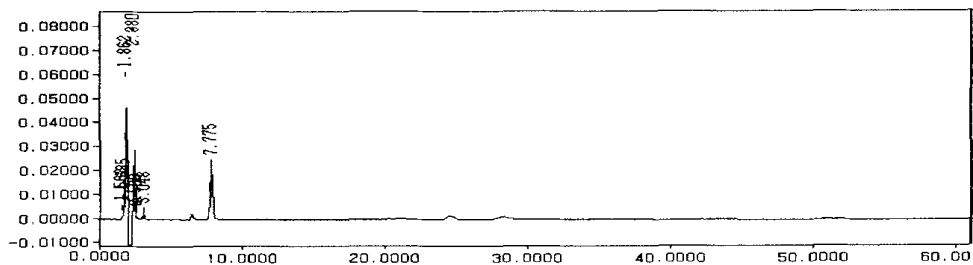


Fig 7-44. Liquid chromatogram of the aqueous basic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction for 20 minutes with liner compound 3 at 80°C.

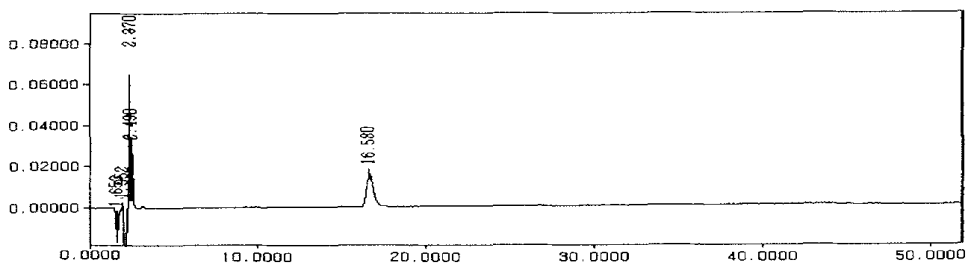


Fig 7-45. Liquid chromatogram of the aqueous acidic alphacleantop (5 g/L H₂O) after reaction with liner compound 3.

4. 결 론

개량된 라이너들이 염소계 소독제와 반응하여 어떠한 화학적 영향을 미치는가를 조사하기 위하여, 기존 라이너와 같은 방법으로 준비한 샘플용액들을 자외선분광광도계, 이온크로마토그래피, 액체크로마토그래피를 이용하여 반응여부를 확인하였다. 그 결과, 자외선흡수스펙트럼에서는 흡광도와 흡수피크의 경향성에 미세한 차이가 관찰되었지만 이온크로마토그래피나 액체크로마토그래피에서는 어떠한 유기적 물질도 용출되지 않았다.

계면활성계 소독제가 개량 라이너의 재질에 어떠한 화학적 영향을 미치는가를 조사하기 위하여 자외선분광광도계, 이온크로마토그래피를 이용하여 생성물의 생성여부를 확인하였다. 산성 소독제와 반응시킨 개량 라이너들의 흡수피크와 흡광도는 1시간동안 반응시킨 경우 차이가 적었으나, 4시간동안 반응시킨 경우에는 변화가 있음을 알 수 있었다. 또한 이온크로마토그래피 결과 개량 라이너들과 반응하여 얻은 이온크로마토그램의 결과는 산성 소독제만의 결과와 유사하여 어떠한 이온종도 생성되지 않음을 알 수 있었다. 산성과 알칼리성 소독제와 라이너를 반응시켜 얻은 3종류의 샘플용액에 대하여 자외선분광광도계, 이온크로마토그래피 그리고 액체크로마토그래피를 이용하여 생성물의 생성여부를 확인하였다. 첫 번째 재료용액의 흡수스펙트럼에서는 알칼리성 소독제만의 흡수스펙트럼과 흡광도나 흡수피크의 형태가 크게 달랐으나, 이온크로마토그램에서는 순수한 알칼리성 소독제만에 의해 나타나는 두 개의 주된 피크만이 측정되었다. 그러나 액체크로마토그램에서는 순수한 알칼리성 소독제만에 의해 기인하는 두 개의 주된 피크이외에 각 라이너에 3분대의 피크들이 관찰되어, 알칼리성 소독제와 반응하여 여러 가지 분자성 물질이 생성되거나 라이너로부터 용출되었으나, 산성소독제로 세척한 경우는 어떠한 이온종도 생성되지 않았다.

제 4 장 목표 달성도 및 관련분야에의 기여도

연구개발목표	달성도	기여도
제1세부 국내 유우의 유방 특성 및 유질 연구	<ul style="list-style-type: none"> ○ 유방 형태 조사 <ul style="list-style-type: none"> - 6가지 유방 형태로 분류 ○ 체장과 유방의 부착비 비교 <ul style="list-style-type: none"> - 체장과 유방의 부착길이 조사 - 체장과 유방의 부착비 비교 ○ 원유에 대한 유방염 감염 여부 조사 <ul style="list-style-type: none"> - CMT, 체세포수 측정 ○ 원유에 대한 미생물학적 검사를 통해 원인균을 동정하였고 원인균에 대한 감수성 있는 항균제를 조사함 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 유방의 형태에 대한 수의학적 분류 기준 확립 ○ 유방의 특성과 착유기 유래 생산성 저하의 최소화로 양축농가 소득에 기여
제2세부 유두의 크기에 따른 음압 및 산유량에 관한 연구	<ul style="list-style-type: none"> ○ 유두 형태 조사 <ul style="list-style-type: none"> - 4가지 유두 형태에 따라 분류 ○ 유두 크기 조사 <ul style="list-style-type: none"> - 유두의 길이와 직경 측정 ○ 유우의 산유량 및 산차 조사 ○ 유두 끝 형태 조사 <ul style="list-style-type: none"> - 4가지 형태에 따라 분류 ○ 지면에서 유두 끝까지의 높이 조사 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 유두의 크기 및 형태 그리고 유두 끝 형태에 대한 수의학적 분류 기준 확립
제3세부 한국 젖소에 적합한 유두컵 liner 개발	<ul style="list-style-type: none"> ○ 유두컵의 무게 및 음압 측정 ○ 각 유두컵의 음압과 main 음압과의 상관관계 조사 ○ 소독제가 기존의 라이너 재질에 미치는 화학적 영향 조사 <ul style="list-style-type: none"> - 염소계소독제와 계면활성제 소독제와 라이너의 용출시험을 통해 준비한 샘플 용액들을 자외선분광광도계, 이온크로마토그래피 그리고 액체크로마토그래피를 이용하여 생성물들의 생성여부를 분석 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 소독제의 화학적 영향이 최소화된 새로운 유두컵 라이너용 원료고무 개발에 기여

연구개발목표	달성도	기여도
<p>제3세부</p> <p>한국 젓소에 적합한 유두컵 liner 개발</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 한국형 젓소의 체형에 적합한 유두컵의 개량 가능성 조사 ○ 기존 liner의 물리화학적 특성 조사 <ul style="list-style-type: none"> - 라이너 재질의 경도, 피로도, 인장강도 및 신장률 측정 - 적외선분광광도계, 열분해기체크로마토그래피 및 열중량분석기를 이용한 liner의 화학적 성질 조사 ○ 물성이 향상된 새로운 라이너용 고무 조성물의 개발. <ul style="list-style-type: none"> - NBR의 장점을 유지하고 단점을 보완하기 위해 삼중혼합을 기본으로 NR/SBR/BR의 라이너 조성물 1종과 NR/EPDM/Butyl의 라이너 조성물 2종을 설계 - 개량된 라이너의 물리적 특성 조사 ○ 소독제가 개량된 라이너 재질에 미치는 화학적 영향 조사 <ul style="list-style-type: none"> - 염소계소독제와 계면활성제 소독제와 라이너의 용출시험을 통해 준비한 샘플 용액들을 적외선분광광도계, 이온크로마토그래피 그리고 액체크로마토그래피를 이용하여 생성물들의 생성여부를 분석 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 기존 라이너의 물리화학적 영향 평가를 통해 물리적 성질이 향상된 라이너 개발에 기여 ○ 라이너용 신소재에 대한 특허 확보 ○ 라이너 제조를 통한 국제 경제력 확보와 수입대체에 기여

제 5 장 연구 개발 결과의 활용 계획

이 연구에서 얻은 국내 유우의 유방, 유두 및 유두 끝 형태, 유두의 크기, 지면에서 유두 끝까지의 높이, 유우의 체장 그리고 유방의 부착길이는 국내 유우 유방의 형태학적 특성들을 판별할 수 있다. 이러한 특성들과 유방염의 발생에 관한 연구 결과를 낙농관련 정책에 대한 기술 정보와 유관 기관 및 관련 수의임상의 응용정보로 활용할 것이며, 또한 화학적 소독제에 안전하고 기존 제품에 비해 물리적 성질이 우수한 유두캡 라이너용 고무조성물에 대한 기초자료로 활용할 계획이다.

제 6 장 참 고 문 헌

- Adkinson RW, Ingawa KH, Blouin DC, Nickerson SC. Distribution of clinical mastitis among quarters of bovine udder. *J Dairy Sci*, 76:3453-3459, 1993.
- Bakken G. Relationships between udder and teat morphology, mastitis, and milk production in Norwegian Red cattle. *Acta Agric Scand*, 31:438-444, 1981.
- Bauer AW, Kirby WM, Sherris TC, Turck M. Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. *Am J Clin Pathol*, 45:493-496, 1966.
- Baxter JD, Rogers GW, Spencer SB, Eberhart RJ. The effect of milking machine liner slip on new intramammary infections. *J Dairy Sci*, 75:1015-1018, 1992.
- Binder JL. Infrared spectra of polybutadienes, *Rubber Chem and Technol*, 39:945-955, 1966.
- Blokh GA, Mal'nev AF. Infrared spectra of cured and uncured rubbers, *Rubber Chem and Technol*, 32:628-638, 1959.
- Bodoh GW, Battista WJ, Schultz LH, Johnston Jr RP. Variation in somatic cell counts in dairy herd improvement milk samples. *J Dairy Sci*, 59:1119-1123, 1976.
- Brachaczek W, Pierson WR. Analytical method for measuring SBR tire debris in the environment, *Rubber Chem and Technol*, 47:150-160, 1974.
- Bramley AJ, Dood FH. Reviews of the progress of dairy science: mastitis control-progress and prospects. *J Dairy Res*, 51:481-512, 1984.
- Britten AM. Delivering mastitis control systems to your clients. *Large Anim Pract*, 9/10:14-21, 1998.
- Butler MC, Adley AJD. Measurement of teat cup liner wall movement. *J Dairy Res*, 60:1-7, 1993.

- Butler MC, Hillerton JE, Grindal RJ. The control of milk flow through the teats of dairy cows. *J Dairy Sci*, 75:1019-1024, 1992.
- Capuco AV, Mein GA, Nickerson SC, Jack LJW, Wood DL, Bright SA, Aschenbrenner RA, Miller RH, Bitman J. Influence of pulsationless milking on teat canal keratin and mastitis. *J Dairy Sci*, 77:64-74, 1994.
- Chaffer M, Leitner G, Winkler M, Glickman A, Krifucks O, Ezra E, Saran A. Coagulase-negative staphylococci and mammary gland infections in cows. *Zentralbl Veterinarmed B*, 46:707-712, 1999.
- Choi IS, Roland CM. Strain-crystallization of guayule and hevea rubbers, *Rubber Chem and Technol*, 70, 202-210, 1997.
- Chrystal MA, Seykora AJ, Hansen LB. Heritabilities of teat end shape and teat diameter and their relationships with somatic cell score. *J Dairy Sci*, 82:2017-2022, 1999.
- Deluyker HA, Gay JM, Weaver LD. Interrelationships of somatic cell count, mastitis, and milk yield in a low somatic cell count herd. *J Dairy Sci*, 76:3445-3452, 1993.
- Dick JS. *Rubber Technology (Compounding and Testing for Performance)*, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 126-139, 2001.
- Elbers ARW, Miltenburg JD, Lange DD, Crauwels APP, Barkema HW, Schukken YH. Risk Factors for clinical mastitis in a random sample of dairy herds from the southern part of the Netherlands. *J Dairy Sci*, 81:420-426, 1998.
- Field L, *Organic Chemistry of Sulfur*, Plenum Press, NY, chapter 7, 1977.
- Fiorenza A, Bonomi G. Identification of elastomers by infrared spectrophotometry, *Rubber Chem and Technol*, 36:1129-1147, 1963.
- Gedeon BJ, Nguyen RH. Computerization of ASTM D 3677-Rubber Identification by infrared spectrophotometry, *Rubber Division, American Chemical Society*, 128th Meeting, Paper No 64, 1985.

- Gent AN. *Engineering with Rubber (How to Design Rubber Components)*, Rubber Division of the American Chemical Society, Oxford University Press, New York, 13-17, 1992.
- Ghebremeskel GN, Hendrix C. Determination of the amounts of SBR, NR and PBD in Compounded Stocks by Pyrolysis GC/MS, *Rubber Division, American Chemical Society*, 152nd Meeting, Paper No 72, 1997.
- Ghebremeskel GN, Sekinger JK, Hoffpauir JL, Hendrix C. A study of the thermal degradation products of styrene-butadiene type rubber by pyrolysis/GC/MS, *Rubber Chem and Technol*, 69:874-884, 1996.
- Grindal RJ, Hillerton JE.. Influence of milk flow rate on new intramammary infection in dairy cows. *J Dairy Res*, 58:263-268, 1991
- Hamann J, Mein GA. Measurement of machine-induced changes in thickness of the bovine teat. *J Dairy Sci*, 73:1067-1078, 1990.
- Hamann J, Mein GA, Wetzel S. Teat tissue reaction to milking: Effects of vacuum level. *J Dairy Sci*, 76:1040-1046, 1993.
- Harmon RJ. Mastitis and genetic evaluation for somatic cell count: physiology of mastitis and factors affecting somatic cell counts. *J Dairy Sci*, 77:2103-2112, 1994.
- Hinckley LS, Benson FH, Post JE. Antibiotic susceptibility profiles for mastitis treatment. *J Am Vet Med Assoc*, 187:709-711, 1985.
- Hodgson AS, Murdock FR. Effect of teat end shape on milking rate. *J Dairy Sci*, 63 (Suppl 1): 147, 1980.
- Hogan JS, Harmon RJ, Langlois BE, Hemken RW, Crist WL. Efficacy of an iodine backflush for preventing new intramammary infections. *J Dairy Sci*, 67:1851-1859, 1984.
- Jain NC. Common mammary pathogens and factors in infection and mastitis. *J Dairy Sci*, 62:128-134, 1979.

- Kehrli Jr ME, Shuster, DE. 1979. Factors affecting milk somatic cells and their role in health of the bovine mammary gland. *J Dairy Sci*, 77: 619-627.
- Kennedy BW, Sethar MS, Moxley JE, Downey BR. Heritability of somatic cell count and its relationship with milk yield and composition in Holsteins. *J Dairy Sci* 65:843-847, 1982.
- Levesque P. Teatcup liners. *Product Lait Quebe*, 18:34-36, 1998.
- Magee C, Sagi R, Scott NR, Gates RS. Bacterial transport within and among various teatcup and cluster assemblies during milking. *J Dairy Sci*, 67:2034-2040, 1984.
- Mark JE, Erman B, Eirich FR. *Science and Technology of Rubber*, 2nd ed., Academic press, San Diego, California, 420-432, 1994.
- Medalia AI, Heat generation in elastomer compounds: causes and effects (review), *Rubber Chem and Technol*, 64(3), 481-492, 1991.
- McDonald JS. Effect of milking machine design and function on new intramammary infection. *J Milk Food Technol*, 38:44-51, 1975.
- McDonald JS. Streptococcal and staphylococcal mastitis. *J Am Vet Med Assoc*, 170:1157-1159, 1977.
- Mein GA, Brown MR, Williams DM. Pulsation failure as a consequence of milking with short teatcup liners. *J Dairy Res*, 50:249-258, 1983.
- Mein GA, Williams DM, Thiel CC. Compressive load applied by the teatcup liner to the bovine teat. *J Dairy Res*, 54:327-337, 1987.
- Mein GA. Lecture notes, Teatcup liners: where the rubber meets the teat. Oct. Director of Research, Bou-Matic, DEC International, Madison, USA. Professorial Fellow, Dept. of Animal Production, ILFR, University of Melbourne. http://www.uwex.edu/uwmril/pdf/MilkMachine/Liners/LINERS_Oct00.pdf, 2000.

- Monardes HG Cue RI, Hayes JF. Correlations between udder conformation traits and somatic cell count in Canadian Holstein cows. *J Dairy Sci*, 73:1337-1342, 1990.
- Natzke, RP, Oltenacu PA, Schmidt GH. Change in udder health with overmilking. *J Dairy Sci*, 61:233-238, 1978.
- Natzke RP. Elements of mastitis control. *J Dairy Sci*, 64:1431-1442, 1981.
- Neijenhuis F, Barkema HW, Hogeveen H, Noordhuizen JPTM. Classification and longitudinal examination of callused teat ends in dairy cows. *J Dairy Sci*, 83:2785-2804, 2000.
- Nickerson SC, Owens WE, Boddie RL. Mastitis in dairy heifers: initial studies on prevalence and control. *J Dairy Sci*, 78:1607-1618, 1995.
- Norman HD, Miller RH, Wright JR, Wiggans GR. Herd and state means for somatic cell count from dairy herd improvement. *J Dairy Sci*, 83:2782-2788, 2000.
- Oliver SP, Sordillo LM. Udder health in the periparturient period. *J Dairy Sci*, 71:2584-2606, 1988.
- Park BH, Jung IG, Park SS., Effect of various cross-linking types on the physical properties in carbon black-filled natural rubber compound, *Polymer (Korea)*, 25:63-70, 2001.
- Peeler EJ, Green MJ, Fitzpatrick JL, Morgan KL, Green LE. Risk factors associated with clinical mastitis in low somatic cell count British dairy herds. *J Dairy Sci*, 83:2464-2472, 2000.
- Petukhov NA, Markin VV, Petukhova RS, Drolova LI, Zhelovatykh ZM. Effect of the teatcup liner on milk secretion and udder condition. *Nauchno Tekhnicheskii Byulleten*, 3-4:28-30, 1990.
- Radositis OM, Blood DC, Gay CC. Veterinary medicine 8th ed., Bailliere Tindall, London 563-584, 1994.

- Rasmussen MD, Frimer ES, Kaartinen L, Jensen NE. Milking performance and udder health of cows milked with two different liners. *J Dairy Res*, 65:353-363, 1998.
- Rasmussen MD, Madsen NP. Effects of milking vacuum, pulsator airline vacuum, and cluster weight on milk yield, teat condition, and udder health. *J Dairy Sci*, 83:77-84, 2000.
- Rathore AK. Relationships between teat shape, production and mastitis in Friesian cows. *Br Vet J*, 132:389-392, 1976.
- Rathore AK. Teat diameter gradient associated with milk yield and somatic cell count in British Friesian cows. *Anim Prod*, 24:401-406, 1977a.
- Rathore AK. Teat shape and production associated with opening and prolapse of the teat orifice in Friesian cows. *Br Vet J*, 133:258-262, 1977b.
- Rogers GW, Hargrove GL. Absence of quadratic relationship between genetic evaluation for somatic cell scores and udder linear traits. *J Dairy Sci*, 76:3601-3606, 1993.
- Rogers GW, Spencer SB. Relationships among udder and teat morphology and milking characteristics. *J Dairy Sci*, 74:4189-4194, 1991.
- Rosenberger G. Clinical examination of cattle. W. B. Saunders, Philadelphia 278-283, 1979.
- Rønningen O, Reitan AD. Teat length and penetration into teatcup during milking in Norwegian Red cattle. *J Dairy Res*, 57:165-170, 1990.
- Ruban Yu, Vard A. Selection of cows for resistance to mastitis. *Molochnoe i Myasnoe Skotovodstvo*, 5:33-34, 1991.
- Ruegg PL, Tabone TJ. The relationship between antibiotic residue violations and somatic cell counts in Wisconsin dairy herds. *J Dairy Res*, 83:2805-2809, 2000.

- Schalm OW, Carroll EJ, Jain NC. Bovine mastitis. Lea and Febiger, Philadelphia 1-19, 1971.
- Schwartz NV. Analysis of rubber compounds by means of thermogravimetry and pyrolysis-GC, *Rubber Division, American Chemical Society*, 123rd Meeting, Paper No 10, 1983.
- Seykora AJ, McDaniel BT. Heritabilities of teat traits and their relationships with milk yield, somatic cell count, and percent two-minute milk. *J Dairy Sci*, 68:2670-2683, 1985a.
- Seykora AJ, McDaniel BT. Udder and teat morphology related to mastitis resistance: a review. *J Dairy Sci*, 68:2087-2093, 1985b.
- Seykora AJ, McDaniel BT. Genetics statistics and relationships of teat and udder traits, somatic cell counts and milk production. *J Dairy Sci*, 69:2395-2407, 1986.
- Shield SR, Ghebremeskel GN, Hendrix C. Pyrolysis-GC/MS and TGA as tools for characterizing blends of SBR and NBR, *Rubber Chem and Technol*, 74:803-813, 2001.
- Shook GE. Selection for disease resistance. *J Dairy Res*, 72:1349-1362, 1989.
- Shpigel NY, Winkler M, Ziv G, Saran A. Clinical, bacteriological and epidemiological aspects of clinical mastitis in Israeli dairy herds. *Prev Vet Med*, 35:1-9, 1998.
- Shriver DF, Atkins PW, Langford CH. Inorganic chemistry. 2th ed., Oxford Uni Press, 298-304, 1994.
- Singh PJ, Singh KB, Jand SK, Dhingra PN, Nauriyal DC. Incidence, etiology and antibiogram of pathogens isolated from subclinical mastitis in machine milked cows. *Indian J Dairy Sci*. 47:730-733, 1994.
- Slettbakk T, Jørstad A, Farver TB, Holmes JC. Impact of milking characteristics and morphology of udder and teats on clinical mastitis in first- and second-lactation Norwegian cattle. *Prev Vet Med*, 24:235-244, 1995.

- Smith KL. Mastitis control: a discussion. *J Dairy Sci*, 66:1790-1794, 1983.
- Smith TW, Eberhart RJ, Spencer SB, Kesler EM, Hargrove GL, Wilson RW, Heald CW. Effect of automatic backflushing on number of new intramammary infections, bacteria on teat cup liners, and milk iodine. *J Dairy Sci*, 68:424-432, 1985.
- Spencer SB. Recent research and development in machine milking—a review. *J Dairy Sci*, 72:1907-1911, 1989.
- Spencer SB, Jones LR. Liner wall movement and vacuum measured by data acquisition. *J Dairy Sci*, 83:1110-1114, 2000.
- Thomas CL, Vinson WE, Pearson RE, Dickinson FN, Johnson LP. Relationships between linear type scores, objective type measures, and indicators of mastitis. *J Dairy Sci*, 67:1281-1292, 1984.
- Todhunter DA, Cantwell LL, Smith KL, Smith KL, Hoblet KG, Hogan JS. Characteristics of coagulase-negative staphylococci isolated from bovine intramammary infection. *Vet Microbiol*, 34:373-380, 1993.
- Trinidad P, Nickerson SC, Luther DG. Antimicrobial susceptibility of staphylococcal species isolated from mammary glands of unbred and primigravid dairy heifers. *J Dairy Sci*, 73:357-362, 1990.
- Twomey DP, Wheelock AI, Flynn J, Meaney WJ, Hill C, Ross RP. Protection against *Staphylococcus aureus* mastitis in dairy cows using a bismuth-based teat seal containing the bacteriocin, lacticin 3147. *J Dairy Sci*, 83:1981-1988, 2000.
- Watts JL, Lowery DE, Teel JF, Rossbach S. Identification of *Corynebacterium bovis* and other coryneforms isolated from bovine mammary glands. *J Dairy Sci*, 83:2373-2379, 2000.
- Williamson DJ, Gonzalez RN, Das HH. Bovine mastitis pathogens in New York and Pennsylvania: prevalence and effects on somatic cell count and milk production. *J Dairy Sci*, 80:2592-2598, 1997.

- Wilson DJ, Gonzalez RN, Southwick LH, Guard CL. Evaluation of an experimental milking pulsation system for effect on milking and udder health. *J Dairy Sci*, 83:2004-2007, 2000.
- 강인식, 박승용, 김정희, 권혁구, 경충현. 원유중의 체세포와 유방염 원인균에 대하여. *한국낙농학회지* 8:236-242, 1986.
- 강정훈, 김진석, 이원창. 고품질 원유의 생산·이용을 위한 원유 위생. *한국수의공중보건학회지*, 23:33-44, 1999.
- 강희정, 김익천, 김진희, 손원근, 이두식. 젖소의 유방염 원인균 분리 및 약제 감수성 검사. *대한수의학회지*, 41:511-521, 2001.
- 강현미, 정병열, 문진산, 이희수, 장금찬, 김종만, 정충일. PCR을 이용한 장구균의 신속 검출 및 가축에서의 장구균의 분포. *한국공중보건학회지*, 25:213-219, 2001.
- 고광두, 김두. 강원지역의 젖소 유방염 감염률 및 원인균에 관한 연구. *대한수의학회지*, 8:47-52, 1991.
- 구복경, 문진산, 주이석, 김종염, 장금찬, 류태선, 이강진, 박용호. 여름철 수해지역에서의 젖소 유방염 원인균 및 항생제 감수성 양상 조사. *농진청 농업과학논문집*, 39:14-18, 1997.
- 김두. 유우의 임상형 유방염 원인균과 항생제 감수성의 변화 양상. *대한수의학회지*, 28:397-404, 1988
- 김신, 김순태, 김우현, 권헌일. 경북지역 젖소 유방염 우유 및 각종 동물로부터 분리한 포도구균의 동정 및 항생제 감수성. *한국가축위생학회지*, 21: 301-312, 1998.
- 김용덕. 고무의 물성치 측정기법과 열경화를 통한 물성치 변화량 예측에 관한 연구. *서강대학교공과대학원 석사학위논문*, 1999.
- 김종만, 정석찬, 이지연, 서옥석, 박정문. 젖소의 유방염 원인균 및 항생제 감수성의 변화 양상 조사. *한국수의공중보건학회지*, 16:7-13, 1992.
- 김태중, 박찬일, 김윤식, 이낙형, 추범수. 유즙에서 분리된 포도구균속의 분리, 항생제감수성 및 plasmid의 특성 분석에 관한 연구. *한국수의공중보건학회지*, 21:209-218, 1997.

- 김태중. 젖소 유방염 유증에서 분리된 연쇄상구균속의 분류와 약제감수성에 관한 연구. 대한수의학회지, 25:423-433, 1989.
- 문진산, 주이석, 구복경, 장금찬, 김종엽, 임홍식, 김병기, 박용호. 체세포 수 등외목장의 착유기 설치 및 운용상의 문제점에 대한 연구. 한국수의공중보건학회지, 20:121-126. 1996.
- 문진산, 주이석, 구복경, 김종엽, 장금찬, 류태선, 박하중, 박용호, 한태욱, 양창근, 이재진. 목장 원유중 체세포 수에 따른 유방염 원인균 양상 및 목장 사양관리에 관한 연구. 한국수의공중보건학회지, 21:345-353, 1997.
- 박용호. 우군 및 집합유 관리를 통한 체세포 수 감소 방안. 한국유질유방염연구회, 11-37, 1995.
- 석호봉, 이광원, 오성용. 성환지역의 유우 유방염에 관한 연구 1. 유방염의 발생실태와 그 원인균 조사. 대한수의학회지, 21:161-165, 1981.
- 손봉환. 체세포 수 변동요인 및 감소방안 위생적인 고품질 우유생산기술심포지움. 27-54, 1998.
- 유수암, 전우민. 이민석, 김세현, 김영교. 유우의 사육관리수준이 원유 품질에 미치는 영향. 한국낙농학회지, 18:229-236, 1996.
- 이범철, 이성훈, 송한중. 고무재료 가이드, 1st ed., 배문사, 서울, 95~153, 2001.
- 이성모, 황현수, 손봉환, 윤화중. 원유의 위생학적 유질변화에 관한 연구 (체세포 수와 체세포 수에 기초한 원유가격제 실시에 따라). 한국가축위생학회지, 17:208-226, 1994.
- 이정원, 김추철, 윤여백, 송희중, 최인방. CMT 양성 유증에서 유방염 원인균 분리 및 분리균의 항균제 감수성. 한국가축위생학회지, 20:151-159, 1997.
- 정창국, 한홍률, 정길택. 우리나라 젖소 유방염 원인균의 역학적 조사 및 치료에 관한 연구. 대한수의학회지 10:39-45, 1970.
- 주이석. 유방염 저항성 유우의 유전면역학적 특성. 서울대학교대학원 박사학위논문, 2001.

최원필, 박노찬, 이강록. 준임상형 유방염 및 집합유의 Staphylococcus 균속에 대하여. 대한수의학회지. 26:237-243, 1986.

최지영, 황현순, 손봉환, 김순재. SCC, CMT와 세균검사에 의한 유방염의 지도효과 연구. 한국가축위생학회지, 15:150-165, 1992.