



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0091287
(43) 공개일자 2010년08월19일

(51) Int. Cl.

D06M 10/06 (2006.01) *C11D 1/38* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0010410

(22) 출원일자 2009년02월10일

심사청구일자 2009년02월10일

(71) 출원인

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 서석동 375 조선대학교 내

(72) 발명자

조병욱

광주 서구 치평동 금호쌍용아파트 209-1306

최수경

광주 서구 화정동 858-2 럭키아파트 5-1005

(74) 대리인

김승완, 이영일

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 저분자 알긴산은을 함유하는 항균성 섬유유연제

(57) 요약

본 발명은 생분해성, 항균성(살균력) 및 금속 흡착능이 우수한 섬유유연제로서, 분자량 3000~5000의 저분자 알긴산은(silver alginate)을 함유하는 페이스트상의 섬유유연제에 관한 것이다.

본 발명의 섬유유연제에 함유되는 저분자 알긴산은(silver alginate)은 대장균(*Escherichia coli*), 포도상구균(*Staphylococcus aureus*) 등에 대한 항균력(살균력)이 매우 우수하기 때문에, 섬유유연제 뿐만 아니라 비누, 세정제 등의 각종 항균 제품에 폭넓게 응용될 수 있다.

대표도 - 도3

제조한 섬유 유연제 50배 희석	대조군	실시예 1	실시예2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
대장균의 24시간 배양 후의 잔존 생균수 (CFU/ml)						
	2.0×10^7	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
대장균의 감소율(%)	$\frac{B-A}{B} \times 100$	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99
포도상 구균의 24시간 배양 후의 잔존 생균수 (CFU/ml)						
	2.0×10^7	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
포도상 구균의 감소율(%)	$\frac{B-A}{B} \times 100$	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 조선08B01-A08

부처명 교육과학기술부

연구사업명 서남권 지방기업 주문형 인력양성사업

연구과제명 저분자 알긴산을 함유하는 섬유유연체의 개발 및 향균 특성조사

주관기관 조선대학교 산학협력단

연구기간 2008년 4월 1일 ~ 2009년 2월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

생분해성, 항균성(살균력) 및 금속 흡착능이 우수한 섬유유연제로서,
분자량 3000~5000의 저분자 알긴산은(silver alginate)을 함유하는 페이스트상의 섬유유연제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 저분자 알긴산은(silver alginate)의 수용액의 대장균(*Escherichia coli*)에 대한 최소 저해 농도(MIC: Minimum Inhibitory Concentration)는 350 ppm 이상인 것을 특징으로 하는 섬유유연제.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 저분자 알긴산은(silver alginate)의 수용액의 포도상구균(*Staphylococcus aureus*)에 대한 최소 저해 농도(MIC: Minimum Inhibitory Concentration)는 350 ppm 이상인 것을 특징으로 하는 섬유유연제.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 하나의 항에 있어서,
상기 섬유유연제는 25℃에서의 pH가 2.6~3.0인 것을 특징으로 하는 섬유유연제.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 하나의 항에 있어서,
상기 섬유유연제는 브룩필드(Brookfield) 점도가 30~60 cps인 것을 특징으로 하는 섬유유연제.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 하나의 항에 있어서,
상기 섬유유연제는 비중이 1.01~1.02 g/cm³인 것을 특징으로 하는 섬유유연제.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 하나의 항에 있어서,
상기 섬유유연제는 고형분 함량이 15.0~16.0 중량%인 것을 특징으로 하는 섬유유연제.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 하나의 항에 있어서,
분자량 10,000 이상의 고분자 알긴산나트륨(sodium alginate)을 증점제(thickner)로서 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 섬유유연제.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 생분해성, 항균성(살균력), 금속 흡착능 등이 우수한 저분자 알긴산은(silver alginate) 함유 섬유유연제 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 과산화수소와 초음파 처리를 이용하여 수득한 분자량 3000~5000의 저분자 알긴산은(silver alginate)을 함유하는 페이스트상의 섬유유연제에 관한 것

이다.

배경 기술

- [0002] 섬유유연제(纖維柔軟劑)는 세탁 후 마지막 행굼 단계에서 옷감을 부드럽게 하기 위해 사용하는 세탁보조제이다. 섬유유연제는 섬유의 올을 살려 옷감을 부드럽게 하고, 음이온인 섬유에 양이온 계면활성제를 흡착시켜 중화시킴으로써 정전기를 방지하는 기능을 한다. 또한, 천의 색깔이 바래는 것을 방지하고 세제 찌꺼기가 남지 않도록 도와준다. 최근에는 구김을 방지할 수 있는 링클프리 효과를 더한 것도 있다. 세탁물에 직접 부으면 얼룩이 생기므로 행구는 물에 섬유유연제를 먼저 풀고 세탁물을 담그도록 한다. 섬유유연제를 너무 많이 사용하면 의류의 흡수성이 떨어지고 피부에 자극을 줄 수 있으며, 옷이 늘어지고 끈적거릴 수 있다.
- [0003] 현재 섬유유연제 시장에서는 소비자가 좋아하는 향기를 부여하여 땀 흡수 기능을 보강하거나 섬유유연제의 단점인 세탁 후 행굼 물의 탁한 현상을 해소한 제품을 출시하여 시장점유율을 높이려는 경향이 있다. 그러나, 세탁에 있어서 청결이나 위생이 강조되면서 희고 깨끗한 세탁 외에도 각종 세균과 곰팡이와 같은 미생물의 제거에 관심이 높아지고 있고, 건조 후 보관에서도 의류 등의 직물에 향균 작용을 할 수 있는 섬유유연제의 개발이 필요하다. 따라서, 섬유유연제의 향균성을 부여하기 위해서 반토실(Vantocil) TG 등의 향균제와 아쿠졸(accusol) 등의 증점제 등이 사용되고 있다. 특히, 세탁기 제조·공급업자들은 사용자의 요구에 의해 향균에 대한 요구를 반영한 제품을 출시하기에 이르렀다. 또한, 유아용품을 포함한 일반 의류를 세탁할 때나 건조할 때 의류에 남아 있는 미생물의 제거에 대한 소비자의 인식이 달라지고 있어 세제 뿐만 아니라 섬유유연제에도 향균 특성을 갖는 제품에 대한 요구가 증가되고 있다.
- [0004] 한편, 은(銀)의 살균 효과가 알려지면서 은-제올라이트(silver-zeolite)가 식품 포장 재료와 향균 섬유로 널리 사용되고 있고, 은(銀)을 이용한 은 나노 필터, 은 나노 세탁기 등 여러 분야에서 사용되고 있어 향균 특성을 갖는 재료의 수요가 증가함에 따라 향균 재료의 개발은 필수적이다. 특히 면직물에 질산은(AgNO_3) 용액을 처리하여 향균 효과를 얻을 수 있다는 것이 보고되었고, 질산은으로부터 은나노 입자를 제조하여 은나노의 향균 기전에 대한 연구 결과도 보고되었는데, 은나노 입자가 세포질 내에서 세균내 대사 장애를 일으켜 결핵균의 증식을 억제하며, 그람 음성균에서는 원형질 분리 현상에 따른 대사 장애로 향균 작용을 하고, 그람 양성균에서는 세포벽 합성 장애로 세포 증식을 억제하는 것으로 알려져 있다.
- [0005] 한편, 저분자 알긴산염은 항암 및 향균 작용, 면역 증강, 장내세균 군집개선 효과, 항콜레스테롤 효과, 기타 다양한 생체 조절 기능에 대한 연구 결과들이 발표되고 있고, 해조류 유래의 알긴산염을 기반으로 한 울리고당 제조에 대한 관심이 높아지고 있다. 다당류 알긴산염의 저분자화 방법은 화학적 처리 방법과 효소 처리 방법으로 대별될 수 있는데, 효소 처리 방법은 분자량의 조절이 가능하지만 효소의 고단가, 장기간의 반응 시간, 대량 처리의 곤란성 등의 단점이 있고, 화학적 처리 방법은 낮은 회수율, 장기간의 화학 처리 시간, 반응 후 처리 공정의 곤란성, 식용으로 사용하는데 있어서의 어려움, 폐수 처리의 곤란성 등의 단점이 있다. 그 밖에, X선 조사를 이용한 방법은 대량 생산 측면에서 효율이 떨어지고, 고가의 설비가 요구되며 경제적인 측면에서 효율이 낮다는 문제가 있다. 이에 본 발명자들은 과산화수소 및 초음파 처리를 이용한 저분자 알긴산염 및 저분자 알긴산염의 제조 방법을 창안한 바 있다(한국 특허출원 제2008-0065856호).
- [0006] 본 발명자들은 예의 연구한 끝에, 분자량 3000~5000의 저분자 알긴산염(silver alginate)을 함유하는 페이스트상의 섬유유연제를 발명하게 되었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0007] 본 발명은 분자량 3000~5000의 저분자 알긴산염(silver alginate)을 이용하여 생분해성, 향균성(살균력) 및 금속 흡착능이 우수한 섬유유연제를 제공하는 것을 목적(기술적 과제)으로 한다.
- [0008] 또한, 본 발명의 섬유유연제에 함유된 저분자 알긴산염의 대장균, 포도당구균 등에 대한 최소 저해 농도(MIC: Minimum Inhibitory Concentration)를 측정하여 저분자 알긴산염 수용액의 최적 농도를 규명하고, 본 발명의 섬유유연제의 향균(살균) 특성을 규명함으로써, 저분자 알긴산염(silver alginate)의 섬유유연제, 비누, 세제 등의 각종 향균 제품에서의 응용 가능성을 확인하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

- [0009] 본 발명은 생분해성, 항균성(살균력) 및 금속 흡착능이 우수한 섬유유연제로서, 분자량 3000~5000의 저분자 알긴산은(silver alginate)을 함유하는 페이스트상의 섬유유연제를 제공한다.
- [0010] 본 발명의 섬유유연제에 함유되는 저분자 알긴산은(silver alginate)의 분자량은 바람직하게는 3000~5000, 가장 바람직하게는 4000이다. 저분자 알긴산은 (silver alginate)은 알긴산염 1 중량부에 대하여 10(w/v)% 내지 40(w/v)%의 과산화수소를 40 중량부 내지 60 중량부로 첨가하여 용해시킨 후, 초음파 처리(30~100℃에서 20kHz 내지 1MHz의 초음파를 사용함)를 하고, 질산은(AgNO₃) 용액을 첨가하여 반응시킨 다음 침전물을 회수함으로써 제조된다. 이 때, 저분자 알긴산은 내의 은(silver)의 함량은 질산은의 농도를 변화시키는 것에 의해 조절될 수 있고, 바람직하게는 6.5 중량% 내지 20 중량%, 가장 바람직하게는 10 중량%의 질산은을 첨가할 수 있다. 또한, 항균성을 증가시키기 위해서는 질산구리 및 이산화티탄 등이 선택적으로 추가될 수 있다. 한편, 회수된 침전물은 증류수 및/또는 에탄올로 세척한 다음 건조시켜 사용될 수 있으며, 질산 이온을 제거하기 위하여 질산은 용액을 음이온 교환수지를 통과시킨 후 알긴산염에 첨가할 수 있다.
- [0011] 본 발명의 섬유유연제는 페이스트상(paste狀)인 것이 바람직하다.
- [0012] 본 발명의 섬유유연제에 함유되는 저분자 알긴산은(silver alginate)는 대장균(*Escherichia coli*), 바실루스 서브틸리스 (*Bacillus subtilis*), 포도상구균 (*Staphylococcus aureus*), 슈도모나스 애루기노사(*Pseudomonas aeruginosa*), 클레브시엘라 애로게네스(*Klebsiella aerogenes*), 프로테우스 미라빌리스(*Proteus mirabilis*) 등과 같은 세균, 칸디다 솔라니(*Candida solani*), 사카로마이세스 세레비시애(*Saccharomyces cerevisiae*), 자이코사카로마이세스 로옥시 (*Zygosaccharomyces rouxii*) 등과 같은 효모, 아스페르길루스 니거(*Aspergillus niger*), 페니실리움 크라이소게눔(*penicillium chrysogenum*) 등과 같은 곰팡이에 대한 항균성(살균력)이 우수하고, 특히 대장균(*Escherichia coli*)과 포도상구균 (*Staphylococcus aureus*)에 대한 항균성(살균력)이 우수하다.
- [0013] 본 발명의 섬유유연제에 함유되는 저분자 알긴산은(silver alginate)의 수용액의 대장균(*Escherichia coli*)에 대한 최소 저해 농도(MIC: Minimum Inhibitory Concentration)는 350 ppm 이상이고, 포도상구균(*Staphylococcus aureus*)에 대한 최소 저해 농도(MIC: Minimum Inhibitory Concentration)는 350 ppm 이상이다.
- [0014] 본 발명의 섬유유연제는 25℃에서의 pH가 2.6~3.0인 것이 바람직하고, 브룩필드(Brookfield) 점도가 30~60 cps인 것이 바람직하며, 비중이 1.01~1.02 g/cm³인 것이 바람직하고, 고형분 함량이 15.0~16.0 중량%인 것이 바람직하다.
- [0015] 또한, 본 발명의 섬유유연제는 분자량 10,000 이상의 고분자 알긴산나트륨 (sodium alginate)을 증점제(thickner)로서 추가로 포함하는 것이 바람직하다.

효 과

- [0016] 본 발명의 섬유유연제에 함유되는 저분자 알긴산은(silver alginate)은 대장균(*Escherichia coli*), 포도상구균(*Staphylococcus aureus*) 등에 대한 항균력(살균력)이 매우 우수하기 때문에, 섬유유연제 뿐만 아니라 비누, 세정제 등의 각종 항균 제품에 폭넓게 응용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0017] 하기 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 범주는 하기 실시예에 한정되는 것이 아니고, 첨부된 특허청구범위에 기재된 사항으로부터 도출되는 본 발명의 기술적 사상과 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 하기 실시예의 다양한 변형, 수정, 응용 등이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0018] 저분자 알긴산은의 제조
- [0019] 잘 건조된 알긴산염(Junsei Chemical사) 6g을 과산화수소(34.5 w/v%, Samchun Chemicals사) 300 ml에 녹인 후, 초음파 분위기 하에서 이를 50℃에서 30분 동안 반응시킨 후, 질산은 용액(AgNO₃/증류수: 3.5 g/35 ml)을 적하 깔대기(dropping funnel)를 사용하여 적하하였다. 상온에서 1시간 동안 반응시킨 다음 500 ml의 에탄올에 떨어 뜨려 침전시키고 이 침전물을 걸러 회수하였다. 회수된 침전물은 다시 1차 증류수와 에탄올로 3회 세척한 후,

회전 감압 증류 장치를 사용하여 결정화하여 회수하였다.

[0020] 섬유유연제의 제조

[0021] 통상의 섬유유연제는 하기 표 1에 제시되어 있는 섬유유연제 제품 표준서 (Formula)에 제시된 원료들을 순차적으로 공급하면서 온도 및 pH를 조절할 수 있는 5L 반응기를 이용하여 2L(Kg)의 섬유유연제를 제조할 수 있다.

표 1

No.	원료	함량(%)	2L(Kg)
1	정제수	76.6645	1533.90
2	음이온 계면활성제	13.000	260.0
3	계면활성 보조제	8.2000	164.0
4	변색 방지제	0.0300	0.60
5	점도 안정제	0.3000	6.00
6	소포제	0.0500	1.00
7	항균제	0.1000	2.00
8	향	0.8000	16.0
9	향 보조제	0.8000	16.0
10	염료	0.0005	0.010
11	염료 보조제	0.0001	0.0002
12	방부제	0.0300	0.60
13	증점제	0.0300	0.70
14	pH 상향 조절제	-	-

[0023] 통상의 섬유유연제에는 항균제로서의 반토실(Vantocil) TG와 증점제로서의 아쿠졸(accusol)이 함유되어 있는데, 본 발명의 실시예에서는 반토실(Vantocil) TG 대신에 분자량 3000~5000의 저분자 알긴산은(silver alginate)의 수용액을 사용하였고, 아쿠졸(accusol) 대신에 분자량 10000 이상의 고분자 알긴산나트륨 (sodium alginate)를 사용하였다.

[0024] 저분자 알긴산은 용액의 항균성 시험(MIC 측정)

[0025] 저분자 알긴산은 용액의 대장균(Escherichia coli)에 대한 최소 저해 농도(MIC: Minimum Inhibitory Concentration)를 측정한 결과 350 ppm이었으며(도 1 참조), 포도상구균(Staphylococcus aureus)에 대한 최소 저해 농도(MIC: Minimum Inhibitory Concentration)를 측정한 결과 350 ppm이었다(도 2 참조).

[0026] 섬유유연제의 항균성(살균력) 시험

[0027] 시험편(실시에 1 내지 실시예 5)과 대조편(대조균)을 공시균으로 접종 및 배양시킨 후 일정량의 액체 속에 진탕시켜 배양된 세균을 추출시키고, 이 액체 속에 존재하는 세균의 수를 측정하여 항균성이 있는 시험편에서의 세균 감소율을 계산하였다.

[0028]
$$\text{감소율}[\%] = [(B-A)/B] \times 100$$

[0029] A: 접종 후 일정 접촉시간(24시간)을 통하여 배양된 시험편으로부터 재생된 세균 수

[0030] B: 접종 후 일정 접촉시간(24시간)을 통하여 배양된 대조편으로부터 재생된 세균 수

[0031] 50배 희석한 섬유유연제의 항균성 시험 결과는 도 3에 제시되어 있으며, 100배 희석한 섬유유연제의 항균성 시험 결과는 도 4에 제시되어 있다.

[0032] 또한, 본 발명의 섬유유연제(10배 희석액)에 대하여 다음과 같은 고정 농도 시험법(TI-10-010)에 의하여 살균력 시험을 하였다:

[0033] 제시한 시험액(섬유유연제 10배 희석액)(실시에 1-1, 2-1 및 5-1)과 대조시험액(멸균 생리 식염수)을 멸균한 용기에 넣고 전배양한 시험균액을 각각 접종하였다. 접종 직후 초기 생균수를 확인하였다. 이어서, 접종 10분 후에 시험액과 대조시험액에서 일정량을 취하여 재생된 세균수를 확인하였다. 살균력은 다음 공식에 따라 백분율로 나타내었다(시험액:균액=10ml:1ml).

[0034]
$$\text{살균력}[\%] = [(B-A)/B] \times 100$$

[0035] A: 일정 접촉시간(10분) 후 대조시험액으로부터의 생균수

[0036] B: 일정 접촉시간(10분) 후 시험액으로부터의 생균수

[0037] 시험 결과는 하기 표 2(실시예 1-1), 표 3(실시예 2-1) 및 표 4(실시예 5-1)에 제시되어 있다:

표 2

[0038]

시험균주	시료	초기 생균수 (CFU/ml)	10분 접촉 후 생균수 (CFU/ml)	살균력 (%)
대장균 (ATCC 8739)	대조군	7.2×10^5	7.2×10^5	
	시험군		< 10	99.9
포도상구균 (ATCC 6538)	대조군	1.7×10^5	1.7×10^5	
	시험군		< 10	99.9

표 3

[0039]

시험균주	시료	초기 생균수 (CFU/ml)	10분 접촉 후 생균수 (CFU/ml)	살균력 (%)
대장균 (ATCC 8739)	대조군	3.0×10^5	3.0×10^5	
	시험군		< 10	99.9
포도상구균 (ATCC 6538)	대조군	1.4×10^5	1.4×10^5	
	시험군		< 10	99.9

표 4

[0040]

시험균주	시료	초기 생균수 (CFU/ml)	10분 접촉 후 생균수 (CFU/ml)	살균력 (%)
대장균 (ATCC 8739)	대조군	2.0×10^5	2.0×10^5	
	시험군		< 10	99.9
포도상구균 (ATCC 6538)	대조군	5.0×10^5	5.0×10^5	
	시험군		< 10	99.9

도면의 간단한 설명

[0041]

도 1은 저분자 알긴산은(silver alginate)의 수용액의 대장균(Escherichia coli)에 대한 최소 저해 농도(MIC)가 350 ppm이라는 것을 나타낸 것이다.

[0042]

도 2는 저분자 알긴산은(silver alginate)의 수용액의 포도상구균 (Staphylococcus aureus)에 대한 최소 저해 농도(MIC)가 350 ppm이라는 것을 나타낸 것이다.

[0043]

도 3은 50배로 희석한 본 발명의 섬유유연제의 항균(살균) 특성을 나타낸 것이다. 실시예 1 내지 실시예 5에서는 모두 대장균의 감소율과 포도상구균의 감소율이 99.9%이었다.

[0044]

도 4는 100배로 희석한 본 발명의 섬유유연제의 항균(살균) 특성을 나타낸 것이다. 실시예 4에서는 대장균의 감소율이 50.00%이었고, 실시예 5에서는 대장균의 감소율과 포도상구균의 감소율이 각각 96.25%와 75.00%이었다.

도면

도면1

항균 물질	저분자 알긴산은 용액 700 ppm	저분자 알긴산은 용액 350 ppm	저분자 알긴산은 용액 175 ppm
원액	증식하지 않음	증식하지 않음	증식함
10배 희석	증식함	증식함	증식함
100배 희석	증식함	증식함	증식함
MIC	350 ppm		



기준물질, *E. coli*.



저분자 알긴산은 용액
700 ppm



저분자 알긴산은 용액
350 ppm



저분자 알긴산은 용액
175 ppm

도면2

항균 물질	저분자 알긴산은 용액 700 ppm	저분자 알긴산은 용액 350 ppm	저분자 알긴산은 용액 175 ppm
원액	증식하지 않음	증식하지 않음	증식함
10배 희석	증식함	증식함	증식함
100배 희석	증식함	증식함	증식함
MIC	350ppm		



기준물질, *S. aureus*.



저분자 알긴산은 용액
700 ppm



저분자 알긴산은 용액
350 ppm



저분자 알긴산은 용액
175 ppm

도면3

제조한 점유 유연제 50배 희석	대조군	실시예 1	실시예2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
대장균의 24시간 배양 후의 잔존 생균수 (CFU/ml)	 2.0×10^7	 < 10	 < 10	 < 10	 < 10	 < 10
대장균의 감소율(%)	$\frac{B-A}{B} \times 100$	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99
포도상 구균의 24시간 배양 후의 잔존 생균수 (CFU/ml)	 2.0×10^7	 < 10	 < 10	 < 10	 < 10	 < 10
포도상 구균의 감소율(%)	$\frac{B-A}{B} \times 100$	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99

도면4

제조한 점유 유연제 100배 희석	대조군	실시예 1	실시예2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
대장균의 24시간 배양 후의 잔존 생균수 (CFU/ml)	 2.0×10^7	 2.0×10^7	 2.0×10^7	 2.0×10^7	 1.0×10^7	 0.75×10^6
대장균의 감소율(%)	$\frac{B-A}{B} \times 100$	0	0	0	$\frac{400-200}{400} \times 100$ = 50.00	$\frac{400-16}{400} \times 100$ = 96.25
포도상 구균의 24시간 배양 후의 잔존 생균수 (CFU/ml)	 2.0×10^7	 2.0×10^7	 2.0×10^7	 2.0×10^7	 2.0×10^7	 0.5×10^7
포도상 구균의 감소율(%)	$\frac{B-A}{B} \times 100$	0	0	0	0	$\frac{400-100}{400} \times 100$ = 75.00