

농도에 따른 알긴산 아연칼슘 필름의 제조 및 항균성

서혜진 · 전소윤 · 이우승 · 박재훈 · 손태원*†

영남대학교 유기신소재공학과, *영남대학교 나노메디컬유기재료공학과
(2014년 2월 3일 접수, 2014년 3월 25일 수정, 2014년 3월 28일 채택)

Preparation and Antimicrobial of Zinc Calcium Alginate Films according to Concentration

Hye-Jin Seo, So-Yoon Jun, Woo-Seung Lee, Jae-Hoon Park, and Tae-Won Son*†

Department of Advanced Organic Materials, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea
*Department of Nano, Medical & Polymer Materials, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea
(Received February 3, 2014; Revised March 25, 2014; Accepted March 28, 2014)

초록: 7 wt% alginate를 용액상태로 제조한 후 필름 메이커를 이용하여 필름 형태로 만든 후 3, 5 wt%의 ZnCl₂, CaCl₂ 수용액에 필름을 고화시킨 후 수세하여 상온에서 건조시켜 zinc calcium alginate 복합필름을 제조하였다. 필름의 특성을 조사하기 위하여 항균성, 수용해도, 팽윤도 및 점도, SEM, EDS 분석 등을 측정하였다. Zinc calcium alginate 복합필름은 ZnCl₂, CaCl₂ 함량이 증가할수록 용해저항성은 증가하였으며, 항균성 시험 결과, zinc alginate 필름뿐만 아니라 calcium alginate 필름에서도 두 균주(포도상구균, 대장균) 모두 우수한 항균력을 확인하였으며, 본 연구를 통해 복합필름의 물성개선의 가능성을 확인하였다.

Abstract: Composite films of zinc calcium alginate were prepared by a film maker from 7 wt% sodium alginate solution and then they solidified into 3, 5 wt% content ZnCl₂, CaCl₂ solution followed by washing and drying at room temperature. The characteristics were measured with several methods (antimicrobial activity, water solubility, swelling ratio and viscosity, SEM, EDS) and the film properties were investigated. Composite films of zinc calcium alginate showed an increase in the water resistance by increasing ZnCl₂ and CaCl₂ content and the antimicrobial test showed that the calcium alginate as well as zinc alginate films result in excellent antimicrobial activity in the two strains, Staphylococcus and Escherichia coli. The results show the possible improvement of the physical properties of composite films.

Keywords: zinc calcium alginate films, ZnCl₂, CaCl₂, antimicrobial activity.

서 론

최근 세계의 기술이 발달함으로 인류의 삶은 풍요로워진 만큼 현대 인류의 물질문명 사회에서 가장 심각한 문제가 되고 있는 환경문제라고 할 수 있다. 세균이나 곰팡이 등의 미생물은 그 종류가 많을 뿐만 아니라 토양, 대기, 물 및 해수 등 자연계에 광범위하게 분포되고 있다. 따라서 우리의 일상 생활은 항상 대장균을 비롯한 유해한 세균 및 곰팡이에 노출되고 있다. 이에 따라 여러 질병과 균에 대한 감염을 예방하기 위해 항균제의 개발과 항균성을 가지고 있는 제품에 대한 선호도가 높아지고 있으며, 에어컨이나 공기청정기뿐만 아니라 육아용품이나 식품, 화장품, 위생용품, 의료용품 등 환경

친화적인 제품에 항균 및 탈취기능을 부여하고 있다. 또한 합성재료보다는 친환경적인 천연재료를 사용한 제품이 대두되고 있으며 그에 관한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.^{1,4}

Figure 1과 같이 천연재료인 알긴산은 해양식물 중 가장 많이 분포되어 있는 미역, 다시마 등과 같은 갈조류에서 얻어지며 단량체인 α -L-guluronate(G)와 β -D-mannuronate(M)가 α -1,4 또는 β -1,4 결합으로 구성된 다당류의 일종으로⁵ 자중의 200-300배 이상의 수분을 흡수하는 높은 함습 능력과 생분해성, 무독성이며 물에 용해시켰을 때 고점성을 나타내며 결사슬이 없기 때문에 방사성을 가진다는 장점이 있다.^{6,9} 이러한 구조는 콜로이드성의 다당류인 알긴산이 α -L-guluronic acid와 β -D-mannurinic acid의 구성함량이나 배열구조에 따라서 알긴산의 젤 형성능력, 점도, 수분흡수의 정도, 필름 형성 등에 영향을 주는 요인으로 작용한다.^{7,8}

이러한 특성을 가지는 알긴산 자체는 물에 녹지 않기 때문

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: twson@ynu.ac.kr

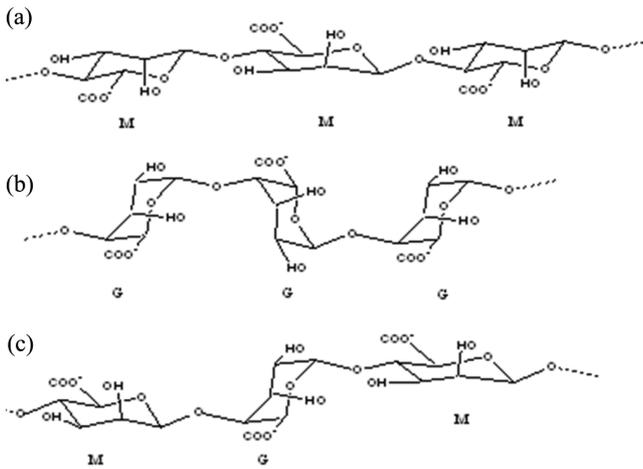


Figure 1. Chemical structures of alginate: (a) M block structure; (b) G block structure; (c) M/G block structure.

에 수용성인 sodium alginate의 형태로 가공이 되고 있다.⁶ 알긴산은 Ca와 같은 다가이온에 의해 가교결합이 형성되어 젤 강도가 증가하는 성질이 알려져 있다. Na 이온과 Ca 이온의 치환으로 인한 젤화특성, 인체 무해성 등 알긴산 섬유가 가지고 있는 특성이 주목받기 시작했으며, 1940년 Speakman에 의하여 calcium alginate 섬유가 처음 개발되면서 다양한 알긴산 섬유가 연구 진행 중에 있다.⁹ 알긴산에 Ag-혹은 Cu-alginate를 이용하여 항균성을 발현시킨 경우와¹⁰ ZnCl₂를 이용하여 섬유 표면에 알긴산 가공을 하여 항균성을 가지는 의료용 섬유 소재를 개발하는 연구도 확인되었다.¹¹ Zn 이온은 임상실험에서 면역 조절과 항균효과와 NMP의 활성화 등을 나타내며 Zn 함유 상처 드레싱은 상처관리에 이용되고 있으며 산화아연은 다리와 피부 궤양의 치료 보조제로 이용되고 있으며,¹² 알긴산은 고분자 산으로서 Zn 이온과 염을 형성하여 Zn 이온을 함유한 알긴산 섬유로 쉽게 변환이 가능하여 알긴산 필름에 항균성을 얻을 수 있다. Alginate 필름은 친수성을 가지고 있는 반면에, calcium alginate 섬유가 되면 용해에 대한 저항성이 높아질 수 있다고 알려져 있으며, 금속산화물인 CaO는 강한 항균활성을 나타내며 세균 및 진균에 대한 항균스펙트럼을 가지는 연구를 확인하였다.¹³ 본 실험에서는 이러한 특성들을 바탕으로 한 선행논문을 참고하여,¹⁴ sodium alginate 7 wt% 용액을 제조하여 ZnCl₂ 수용액에 침지시키고 추가적으로 CaCl₂ 수용액에 침지를 시킨 zinc calcium alginate 필름의 형태로 실험을 진행하였다. 또한 zinc alginate과 calcium alginate 표준필름을 제조하여 각 필름의 항균성 여부를 조사하고, ZnCl₂와 CaCl₂ 용액농도에 따른 필름의 용해저항성의 개선여부를 조사하기 위해 zinc alginate, calcium alginate 표준필름과 zinc calcium alginate 필름의 SEM, EDS, 수용해도, 팽윤도 측정 및 분석을 통하여 확인하고 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 사용된 sodium alginate는 점도가 80~120 cP인 Wako Pure Chemical 제품을 사용하였고, 필름 고화제로 사용된 ZnCl₂와 CaCl₂ 시약은 Duksan사의 것을 사용하였으며 ZnCl₂를 증류수에 용해시키기 위하여 염산을 사용하였다.

Conditioning. 모든 시료는 25±2 °C, 50±2% RH로 조절된 항온항습 장치에 넣고, 5일간 저장하여 수분함량을 조절한 후 필름의 특성 측정에 사용하였다.

필름의 제조. Sodium alginate를 7 wt%의 농도를 기준으로 증류수에 12시간 동안 용해시켜 sodium alginate 용액을 제조한 후, 필름메이커를 사용하여 100 μm의 필름형태로 캐스팅하였다. 선행 연구 논문을 참고하여 필름 고화제인 ZnCl₂ 용액의 농도는 3, 5 wt%로¹⁴ 고정시켜 캐스팅한 sodium alginate 필름을 ZnCl₂ 3, 5 wt%의 용액에 30분 정도 고화시켰다. ZnCl₂용액을 증류수에 용해시키기 위하여 사용되었던 염산으로 인하여 필름에 잔존하는 염을 제거하기 위하여 수세를 한 후 상온에서 건조시켜 zinc alginate 필름을 제조하였다. 80~120 cP sodium alginate에서 제조된 필름 중 가장 우수한 7 wt% zinc alginate 필름을 기준으로 하여 3, 5 wt% calcium alginate 필름도 동일한 방법에 의하여 제조하였는데 CaCl₂ 3, 5 wt% 용액에 20분 동안 고화시키고 상온에서 건조하여 농도별 실험용 필름을 제조하였다. 필름의 물성을 개선하기 위하여 sodium alginate 필름을 제조하여 ZnCl₂ 3 wt%의 용액에 30분 고화시킨 다음 CaCl₂ 3 wt%의 용액에 20분 고화시켜 수세하고 건조시켜서 복합필름의 제조하였다. 고화제의 농도를 달리하여 위의 방법으로 3 wt% zinc 3 wt%

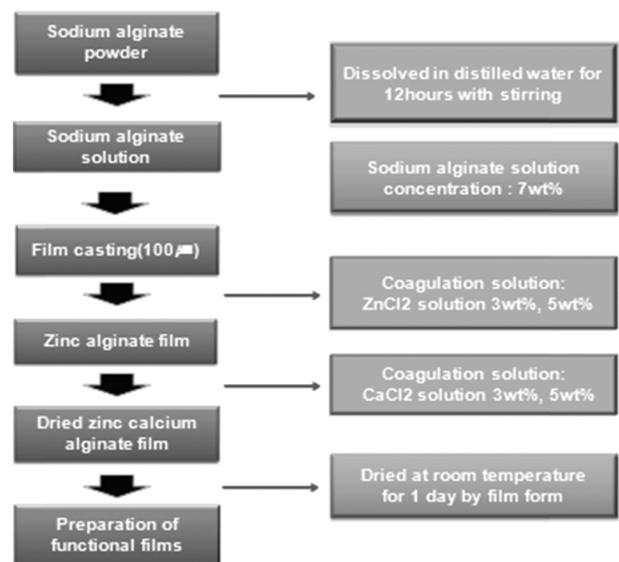


Figure 2. Preparation process of zinc calcium alginate films.

Table 1. Sodium Alginate Concentration for Film-making

Sample	M_w^a	SA concentration	Coagulation
ZA3			ZnCl ₂ 3 wt%
ZA5			ZnCl ₂ 5 wt%
CA3			CaCl ₂ 3 wt%
CA5	72000	7 wt%	CaCl ₂ 5 wt%
ZCA3			ZnCl ₂ 3 wt%, CaCl ₂ 3 wt%
ZCA5			ZnCl ₂ 5 wt%, CaCl ₂ 5 wt%
Z3C5A			ZnCl ₂ 3 wt%, CaCl ₂ 5 wt%

^a80~120 cP($M_w \approx 72000$).

calcium alginate, 5 wt% zinc 5 wt% calcium alginate, 3 wt% zinc 5 wt% calcium alginate를 각각 제조하였다. 농도별로 제조된 필름의 처리조건과 특성을 정리하여 Figure 2와 Table 1에 각각 도식화하여 나타내었다.

Sodium Alginate 용액의 농도 점도분석. 필름을 제조하기 위하여 적당한 sodium alginate 용액의 점도 값을 구하기 위하여 점도계(LVDV-I +, Brookfield Co., U.S.A)를 사용하여 sodium alginate 용액의 농도에 따른 점도 변화를 측정하였다. 점도 변화를 측정하기 위하여 sodium alginate 용액을 표준상태(20±1 °C, 65±2% RH)의 조건에서 24시간 동안 충분히 컨디셔닝을 한 후에 점도계를 이용하여 5회 반복 측정하여 평균값을 계산하여 점도 값을 나타내었다.

Antimicrobial Test. Zinc alginate, calcium alginate 필름의 항균성을 측정하기 위하여 표준필름 Stomacher 400 POLY-BAG과 sodium alginate 7 wt% 용액으로 제조된 3 wt% zinc alginate, 3 wt% calcium alginate 필름을 이용하여 항균성 시험을 진행하였다. 필름형태의 항균력 시험의 경우에는 JIS Z 2801:2010, 필름밀착방법으로 포도상구균(ATCC6538)과 대장균(ATCC 8739)의 두 균주를 (35±1) °C, RH 90%에서 24시간 정지 배양 후 균수를 측정하였다.

수용해도 및 팽윤도 측정. 필름의 용해성을 알아보기 위하여 수용해도(water solubility:WS) 측정은 Rhim 등¹⁵ 방법을 이용하여 분석을 진행하였다. 농도별로 제조된 필름시료(2×2 cm)를 105 °C 건조기에서 약 24시간 동안 건조시킨 후 무게를 측정하고, 필름을 따로 취하여 증류수 30 mL에 비이커에 필름을 넣고 parafilm으로 밀봉한 후 상온에서 가끔 흔들어주면서 24시간후에 물에 용해되지 않은 필름을 꺼내어 105 °C 건조기에서 24시간 동안 건조시킨 후 무게를 3회 반복 측정하였으며, 수용해도는 초기의 무게에 대한 물에 용해된 양의 백분율로 나타냈다.

필름의 수분흡수에 의한 필름의 팽윤비는 Rhim 등의 방법에 따라 수용해도 측정 시와 같은 방법으로 필름시료를 일정 온도와 일정시간 동안 증류수에 침지한 후 꺼내어 Whatman

여과지를 사용하여 표면수를 제거하고 무게를 3회 반복 측정하여 건조된 필름의 무게를 W_d 로, 팽윤된 필름의 무게를 W_s 로 나타내었다.

$$\text{Swelling degree} = (W_s - W_d) / W_d \times 100 \quad (1)$$

Scanning Electron Microscope(SEM) 및 EDS 분석. Zinc alginate, calcium alginate, 복합필름의 표면과 단면 상태를 관찰하기 위하여 금속이온코팅기(E-1030, Ion-Sputter)를 사용하여 시료의 표면을 백금으로 진공 증착하고 주사전자현미경(S-4100, Hitachi. Co., Japan)으로 필름의 표면 상태를 관찰하였다.

Zinc alginate, calcium alginate, 복합 필름의 구성되어 있는 원소들의 정량 분석을 조사하기 위하여 각 필름의 표면을 EDS(EX-250, HORIBA. Japan)를 이용하여 측정하였다. 각 시료의 표면에 금속이온코팅기(E-1030, Ion-sputter)를 사용하여 백금으로 코팅하고 각 필름 표면의 농도에 따른 zinc ion, calcium ion의 함량을 확인하였다.

결과 및 토론

Sodium Alginate의 농도에 따른 특성. Sodium alginate 용액의 농도에 따른 점도변화를 Figure 3에 나타내었다. 점도 측정 결과 sodium alginate 용액의 농도가 증가할수록 점도는 3762~120000 cP로 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Sodium alginate 3 wt% 미만의 용액들은 점도가 192 cP로 낮아 필름으로의 제조가 불가능하였고, 11 wt% 용액부터는 육안으로 보았을 때 유동성이 전혀 없어 점도계를 사용한 점도 측정이 불가능하였다. 선행 연구 결과를^{16,17} 참고하여 sodium alginate 5, 7 wt% 용액이 우수한 점도 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었으며 급격히 점도가 증가하는 것은 고분자 물질

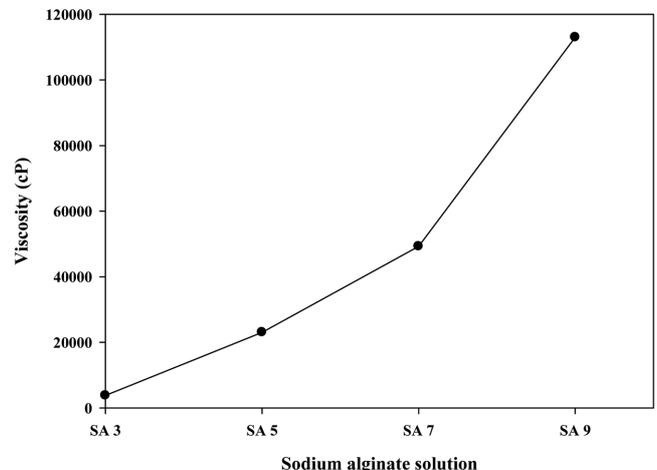


Figure 3. Viscosity of sodium alginate solution.

의 분자간 강한 엉킴 현상으로 인하여 나타나는 현상이라고 보여 진다.

Zinc Calcium Alginate 필름의 농도에 따른 특성.

Antimicrobial Test: Zinc alginate, calcium alginate 필름의 항균성 발현을 확인하기 위하여 표준필름과, 3 wt%의 zinc alginate, calcium alginate 필름으로 항균력시험을 하여 비교하였다. 각 시료의 항균성시험 결과는 Figures 4, 5, Table 2 와 같이 확인되었다. Table 2는, 포도상구균에서는 초기 균수가 1.1×10^4 인 각 필름들이 24시간 후에는 표준필름은 1.9×10^4 으로 균수가 증가한 반면, 3 wt%의 zinc alginate, calcium alginate 필름의 균수는 0.63 미만으로 감소하였으며 Figures 4, 5에서 균수의 감소유무를 알 수 있었다. 항균효과는 항균 활성치가 2.0 log 이상인 것으로 포도상구균에서는 표준필름

에는 항균효과가 없으며 3 wt%의 zinc alginate, calcium alginate 필름 모두 항균활성치가 4.5 log로 항균효과가 우수하였다. 또한 대장균에서도 24시간 후에 표준필름은 6.3×10^5 으로 균수가 증가한 반면 3 wt%의 zinc alginate, calcium alginate 필름의 균수는 0.63 미만으로 감소하였으며, 항균활성치가 6.0 log로 포도상구균보다 항균효과가 우수하였다. 항균활성치가 3.0 log 이상이면 제균감소율이 99.9%이며 두 균주에서 3 wt%의 zinc alginate, calcium alginate 필름이 항균 활성치가 3.0 log 이상이므로 99.9% 항균력을 가지는 것을 알 수 있었다. $ZnCl_2$, $CaCl_2$ 수용액을 통하여 고화시킨 필름에서 우수한 항균력이 나타난 것으로 미루어 보아 $ZnCl_2$, $CaCl_2$ 처리를 함으로써 alginate 필름에 항균성이 부여되며, 또한 zinc calcium alginate 복합필름에도 탁월한 항균효과가 부여된다

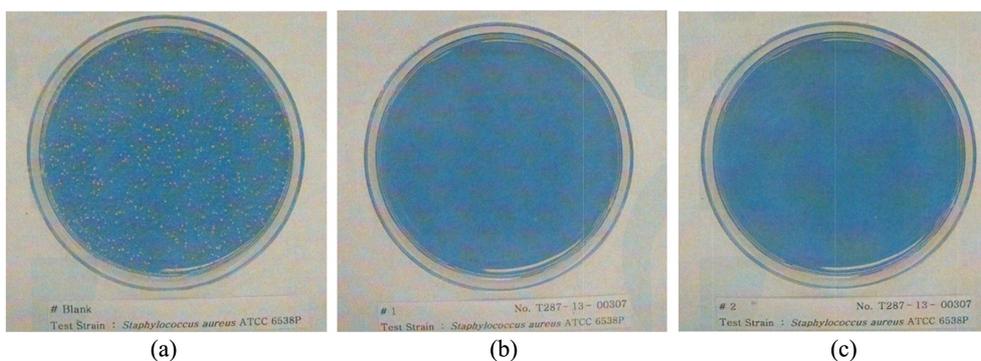


Figure 4. Antimicrobial test of ZA3 and CA3 of *Staphylococcus aureus*(ATCC 6538): (a) blank; (b) ZA3; (c) CA3.

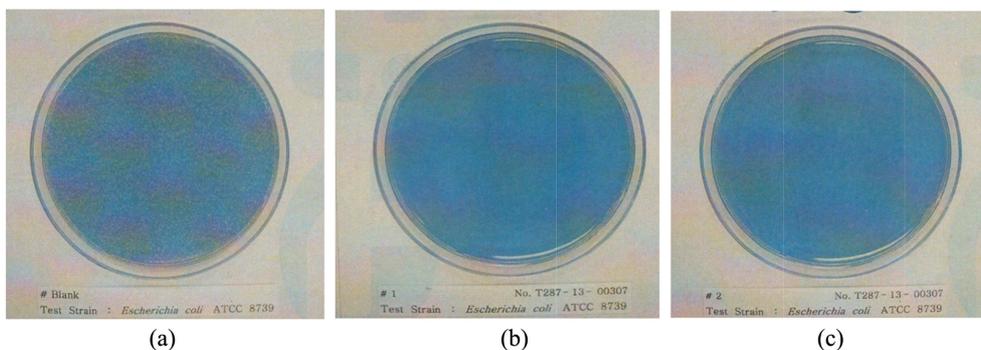


Figure 5. Antimicrobial test of ZA3 and CA3 of *Escherichia coli*(ATCC 8739): (a) blank; (b) ZA3; (c) CA3.

Table 2. Antimicrobial Test of ZA3 and CA3

Strains		Blank	ZA3	CA3
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	Initial microbial content	1.1×10^4	1.1×10^4	1.1×10^4
	24 h	1.9×10^4	<0.63	<0.63
	Antibacterial activity	-	4.5	4.5
<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739	Initial microbial content	1.1×10^4	1.1×10^4	1.1×10^4
	24 h	6.3×10^5	<0.63	<0.63
	Antibacterial activity	-	6.0	6.0

고 생각된다.

수용해도 및 팽윤도. 필름의 용해에 대한 저항성 조사를 위해 ZnCl₂, CaCl₂ 용액에 침지하여 만든 zinc calcium alginate과 zinc alginate, calcium alginate 필름의 수용해도와 팽윤도 실험 결과는 Table 3, Table 4와 같다. 수용해도는 ZnCl₂, CaCl₂ 농도가 증가할수록 감소하였으며, 5 wt% zinc alginate에 5 wt% CaCl₂ 침지한 필름이 수용해도가 가장 낮음을 알 수 있었다. 다음으로 3 wt% zinc 5 wt% calcium alginate, 3 wt% zinc 3 wt% calcium alginate, 5 wt% calcium alginate, 5 wt% zinc alginate, 3 wt% calcium alginate, 3 wt% zinc alginate 필름 순으로 수용해도가 낮았으며, 두 가지의 ZnCl₂, CaCl₂ 용액으로 처리하였을 때 표준필름보다 필름의 용해저항성이 더욱 크게 증가함을 알 수 있었다.

친수성이 강한 이온성기인 카르복실기(-COOH)를 함유한 알지네이트는 사슬 내에 물 분자가 침투하여 수소결합을 형성하기 용이하므로 팽윤거동을 일으킨다. Table 4는 3, 5 wt% ZnCl₂, CaCl₂ 용액에 침지시킨 농도별 zinc calcium alginate과 zinc alginate, calcium alginate 표준필름을 시간에 따른 수분 흡수에 의한 팽윤도 결과를 표시하였다. 각 필름들은 시간이 지남에 따라 팽윤도가 조금씩 증가함을 보였다. 가교제의 농도에 따른 영향은 수용해도와 유사하였다. 즉, 5 wt% zinc 5 wt% calcium alginate의 팽윤도 값이 가장 낮았으며 3 wt% zinc 5 wt% calcium alginate의 팽윤도와 비슷한 값을 보였고, 다음으로는 3 wt% zinc 3 wt% calcium alginate, 5 wt% calcium alginate, 5 wt% zinc alginate, 3 wt% calcium

alginate, 3 wt% zinc alginate 필름 순이었다.

이와 같이 가교제의 농도에 따라 수용해도와 팽윤도가 차이를 나타내는 것은 Ca 이온과 Zn 이온의 함량의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 이는 Pavalath 등과^{15,16} Rhim 등이^{18,19} 지적한 바와 같이 카르복실기와 Ca 이온과 Zn 이온 사이에 가교결합이 형성되었기 때문이다. 그리고 가교농도에 따라 물성의 차이가 있는 것은 결합의 정도에 차이가 있기 때문인 것으로 생각되는데, 이는 가교농도가 증가함에 따라 가교밀도가 증가하게 되고 이는 사슬내의 자유부피를 감소시키므로²⁰ 필름의 팽윤비는 감소하는 것이라 생각된다. 이러한 결과로 ZnCl₂, CaCl₂ 용액에 침지시킨 zinc calcium alginate 복합필름의 용해저항성의 개선 가능성을 확인하였다.

전자현미경을 이용한 필름의 모폴로지 및 EDS 특성. Sodium alginate 필름 제조과정 중에 농도별로 3, 5 wt% ZnCl₂ 용액과 CaCl₂ 용액에 sodium alginate를 고화시킴으로써 나타나는 필름의 표면 및 단면 형태를 살펴보기 위하여 SEM을 사용하여 확인하였다. Figure 6은 각 고화제의 농도별로 zinc alginate, calcium alginate, zinc calcium alginate 필름의 표면과 단면형태를 나타내었다. 그 결과, 균일한 구조인 sodium alginate 필름이 ZnCl₂ 용액과 CaCl₂ 용액에 고화시킴으로써 고화제와 농도에 따라 내부구조가 바뀌는 모습을 관찰할 수 있었으며, 이는 Ca, Zn 이온에 의한 알긴산 분자간에 가교결합이 이루어졌기 때문이다. 3 wt%와 5 wt% zinc alginate 필름은 그림에서 보는 바와 같이 다소 균일한 표면을 관찰할 수 있었으며, 3 wt% calcium alginate 필름의 균일한 표면구조를 관찰한 반면, 5% calcium alginate 필름은 입자가 울퉁불퉁하게 뭉쳐져 있는 모양의 형태와 다른 필름에 비해 불투명한 모습을 관찰할 수 있다. 이는 동일한 침지시간에서 3 wt% calcium alginate 필름보다 고화제의 농도와 분자량이 증가하면서 많은 양의 Ca 이온과 분자간의 가교결합이 일어나기 때문이라고 추정된다. 3 wt% zinc 3 wt% calcium alginate 필름은 균일하지 않고 부분적으로 응집되어 있는 거친 느낌의 불균일한 표면을 관찰할 수 있었는데, 이는 3 wt% ZnCl₂ 용액과 CaCl₂ 용액에 고화되는 과정에서 필름이 완전히 고화되지 않고, 젤화되어 건조 조건에 따라 모양의 변화가 일어나기 때문이라고 생각된다. 3 wt% zinc 5 wt% calcium alginate,

Table 3. Water Solubility of Alginate Films by CaCl₂, ZnCl₂

Concentration	Water solubility (%)
ZA3	67.6±5.2
ZA5	44.5±8.5
CA3	48.3±11.6
CA5	32.0±9.7
ZCA3	22.3±3.1
ZCA5	14.8±5.9
Z3C5A	17.4±0.85

Table 4. Change in Swelling Degree of Alginate Films by CaCl₂ and ZnCl₂

Time (min)	Swelling degree						
	ZA3	ZA5	CA3	CA5	ZCA3	ZCA5	Z3C5A
5	72.3±4.6	60.0±0.5	69.7±5.2	48.1±13.2	39.5±0.7	30.1±1.3	31.9±0.9
10	77.6±9.7	67.3±6.5	73.2±3.8	48.9±5.6	43.2±1.9	31.5±2.8	33.4±1.8
20	82.2±7.3	77.5±1.7	74.6±2.8	55.6±5.9	46.1±4.4	31.6±1.9	35.7±6.5
30	86.5±1.7	80.1±1.9	81.6±5.5	59.4±12.4	47.6±2.3	36.4±8.1	39.6±1.9
40	90.1±8.1	81.2±11.0	83.2±4.0	62.0±8.1	53.2±6.5	39.7±4.2	42.0±5.5

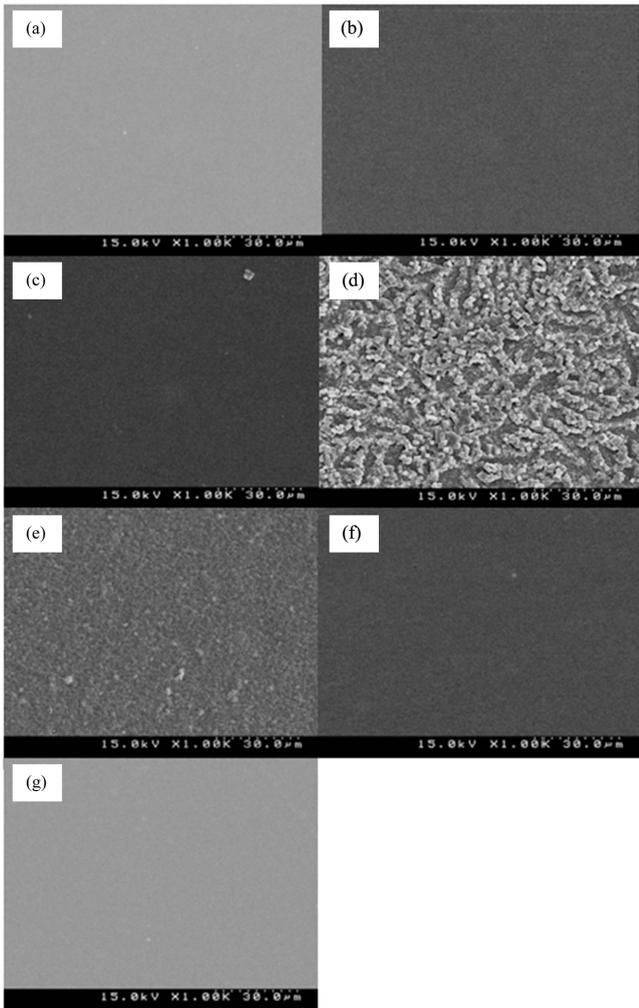


Figure 6. SEM photographs of zinc alginate films, calcium alginate films and zinc calcium alginate films: (a) ZA3; (b) ZA5; (c) CA3; (d) CA5; (e) ZCA3; (f) ZCA5; (g) Z3CA5.

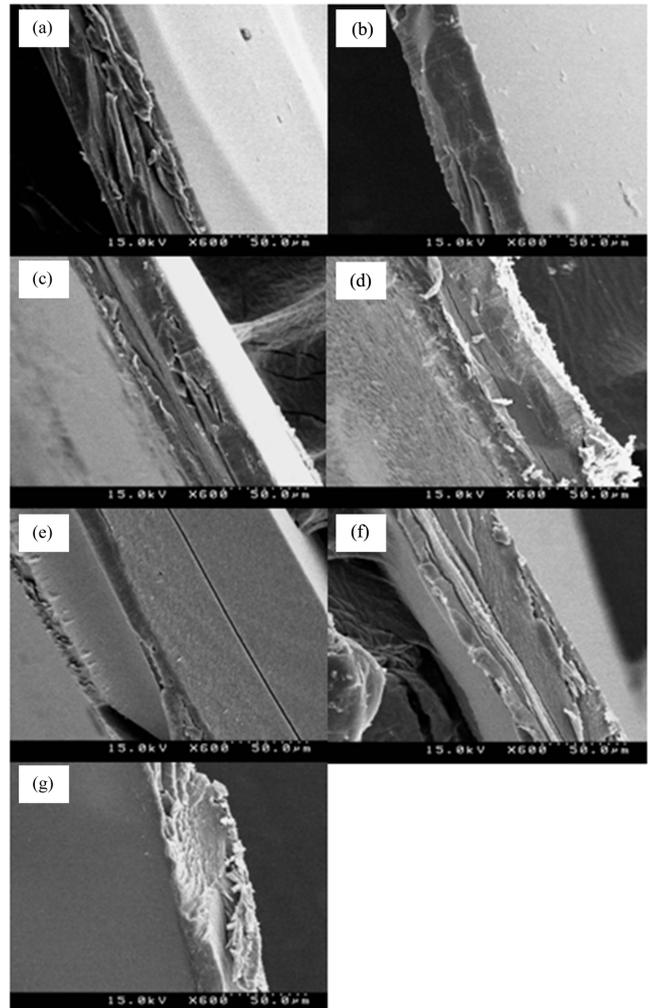


Figure 7. SEM photographs of cross-sections of zinc alginate films, calcium alginate films and zinc calcium alginate films: (a) ZA3; (b) ZA5; (c) CA3; (d) CA5; (e) ZCA3; (f) ZCA5; (g) Z3CA5.

5 wt% zinc 5 wt% calcium alginate 필름은 균일한 표면을 관찰하였다.

각 필름들의 단면 형태는 Figure 7에 나타내었다. 단면의 외관상 형태로는 ZnCl₂과 CaCl₂ 용액에 잘 고화되어 단단하고 거친 느낌의 필름 단면 형태를 확인하였다. 이러한 필름 구조의 변화는 농도에 따른 필름내의 분자간의 결합의 변화에 기인하는 것으로 이로 인해 필름의 물성이 변화할 것으로 판단된다.

Zinc calcium alginate 복합필름의 원소분석을 통하여 필름 내에 존재하는 Zn 이온과 Ca 이온 weight 함량을 조사하였다. Figure 8은 농도별 ZnCl₂, CaCl₂ 용액에 침지하여 만든 zinc calcium alginate과 zinc alginate, calcium alginate 필름의 원소 분석 결과를 나타내었다. 각 필름들은 Zn 이온과 Ca 이온의 함량은 농도가 증가함에 따라 함량이 높은 수치를 나타내었다. 필름의 이온함량 차이는 필름을 고화시킬 때 고화

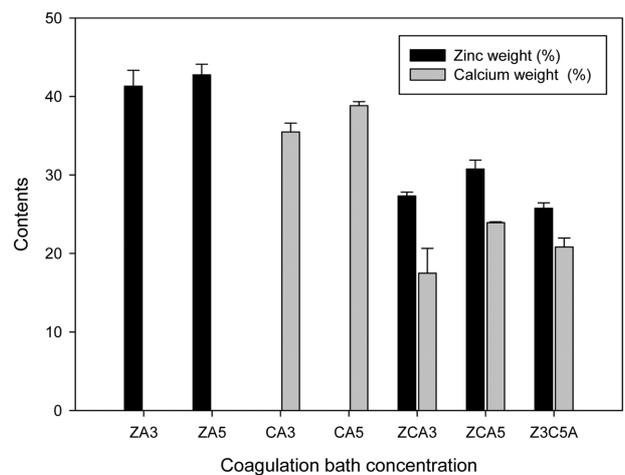


Figure 8. Zinc and calcium weight contents of zinc calcium alginate films.

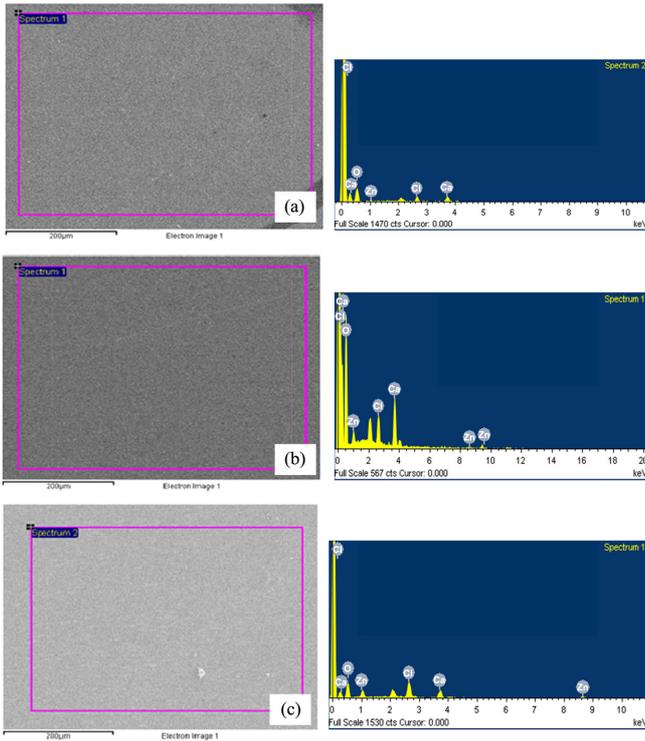


Figure 9. SEM image and EDS spectra of (a) ZCA3; (b) ZCA5; (c) Z3CA5.

Table 5. EDS Values of (a) ZCA3, (b) ZCA5, (c) Z3CA5

(a)		
Element	wt%	at%
O K	43.40	71.34
Cl K	11.78	8.91
Ca K	17.49	9.56
Zn K	27.33	10.19
(b)		
Element	wt%	at%
O K	32.19	58.61
Cl K	13.13	14.01
Ca K	23.92	15.31
Zn K	30.76	12.07
(c)		
Element	wt%	at%
O K	37.08	58.17
Cl K	16.35	11.18
Ca K	20s.82	13.10
Zn K	25.75	17.55

The value of O containing H₂O is high.

제에 침지하는 시간차이 때문이라고 생각된다. 복합필름은 5 wt% zinc 5 wt% calcium alginate 필름이 Zn 이온과 Ca 이온의 함량이 높았으며, 다음으로 3 wt% zinc 5 wt% calcium alginate, 3 wt% zinc 3 wt% calcium alginate 필름순이었다. ZnCl₂, CaCl₂ 용액의 추가침지로 인한 가교밀도의 증가로, 표준필름보다 복합필름의 Zn 이온과 Ca 이온의 함량은 낮았지만, 필름과 Zn 이온, Ca 이온 사이의 가교결합은 잘 형성되었다고 생각된다. 다음은 농도별 3 wt% zinc 3 wt% calcium alginate, 5 wt% zinc 5 wt% calcium alginate, 3 wt% zinc 5 wt% calcium alginate 필름의 EDS 결과를 Figure 9와 Table 5에 나타내었다. 1 keV 부근에서 Zn 이온의 존재를 확인할 수 있었으며 8~9 keV 부근에서도 소량의 Zn 이온이 발견되었다. 또한 3.8 keV 부근에서 Ca 이온의 존재를 각 필름별로 확인하였다. 이것은 필름 제조 과정 중에서 ZnCl₂, CaCl₂ 수용액에 sodium alginate 용액이 고화되는 과정에서 나트륨 이온이 Zn 이온과 Ca 이온으로 모두 치환되었다는 것을 확인할 수 있었으며, 고화되는 동안 Zn 이온과 Ca 이온이 필름내의 분자와 가교결합이 잘 이루어진 것이라 생각된다. EDS 분석을 통하여 ZnCl₂와 CaCl₂ 수용액에 복합적으로 침지한 zinc calcium alginate 복합필름의 물성이 개선될 수 있음을 확인할 수 있었다.

결론

본 연구에서는 7 wt% sodium alginate 용액을 ZnCl₂와 CaCl₂ 수용액에 침지 처리를 하여 항균성 필름 물성개선 여부와 용해에 대한 저항성 증진에 대해 조사하기 위해 실험과 분석을 진행하였다. 제조된 필름의 항균성 테스트와 수분용해도, 팽윤도, SEM, EDS 분석, 점도분석을 통하여 필름의 특성을 고찰하였다. 그 결과 두 균주에서 3 wt%의 zinc alginate, calcium alginate 필름이 항균활성치가 3.0 log이상이므로 99.9% 항균력을 가지며, ZnCl₂ 수용액뿐만 아니라 CaCl₂ 수용액을 통하여 고화시킨 필름에서도 우수한 항균력이 나타난 것으로 미루어 보아 ZnCl₂, CaCl₂ 처리를 함으로써 alginate 필름에 항균성이 부여되며, 또한 zinc calcium alginate 복합 필름에도 항균효과가 부여되어 표준필름보다 항균성이 향상될 것이라 생각된다.

수분용해도와 팽윤도는 ZnCl₂, CaCl₂ 용액농도가 증가할수록 감소하였으며, 5 wt% zinc alginate에 5 wt% CaCl₂ 침지한 필름이 수분용해도와 팽윤도가 가장 낮음을 알 수 있었다. ZnCl₂ 용액과 CaCl₂ 용액으로 추가적인 침지를 하였을 때 표준필름보다 필름의 용해저항성이 더욱 크게 증가함을 알 수 있었다. SEM을 사용하여 필름의 표면 및 단면 형태를 살펴본 결과, 필름구조의 변화는 농도에 따른 필름내의 분자간의 결합의 변화에 기인하는 것으로 이로 인해 필름의 물성이 변화할 것이라 판단된다. 또한 원소분석과 EDS 분석을 통해 각

필름들의 Zn 이온과 Ca 이온의 함량은 농도가 증가함에 따라 높은 수치를 나타내었으며, 복합필름은 ZnCl₂, CaCl₂ 처리가 잘 이루어져 sodium alginate와 Zn 이온, Ca 이온의 가교 결합이 잘 된 것을 알 수 있었다.

결과적으로 7 wt% sodium alginate 필름에 농도별 ZnCl₂, CaCl₂ 수용액을 침지시킨 zinc calcium alginate 복합필름은 Zn 이온, Ca 이온의 가교결합으로 zinc alginate, calcium alginate 표준필름의 항균성과 용해저항성 향상 등 물성을 개선할 수 있는 가능성을 확인하였다.

감사의 글: 이 논문은 2013년도 영남대학교 학술연구조성비에 의한 것임.

참 고 문 헌

1. S. H. Jang, *Characterizations and Application of Antibiotics and Antibacterial Resin*, Samsung Plastic Technology, Korea, 1994.
2. A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications*, BKC, Tokyo, 1999.
3. A. Mills and S. L. Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **108**, 1 (1997).
4. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
5. B. Mori, K. Kusim, T. Iwasaki, and H. Omiya, *Jpn J. Agr. Chem. Soc.*, **55**, 787 (1981).
6. S. M. Han, C. W. Nam, and S. W. Ko, *J. Kor. Fib. Soc.*, **37**, 365 (2000).
7. M. O. Yoon, S. C. Lee, J. W. Rhim, and J. M. Kim, *J. Korean Soc. Food sciNutr.*, **33**, 747 (2004).
8. S. H. Oh, S. Y. Na, K.S. Song, and J. H. Lee, *Macromol. Res.*, **21**, 1263 (2013).
9. T. W. Son, M. G. Lee, and S. J. Han, *Textile Coloration and Finishing*, **23**, 391 (2011).
10. H. S. Lee and J. H. Suh, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **17**, 63 (2002).
11. Teresa and W. C. Dorota, *Fibers Text. East. Eur.*, **13**, 35 (2005).
12. J. H. Lee, H. J. Seo, T. W. Son, and H. S. Lim, *Polymer(Korea)*, **37**, 677 (2013).
13. S. Y. Choi and I. W. Choi, *Bulletin of Food Technology*, **22**, 117 (2000).
14. J. H. Lee, H. J. Seo, T. W. Son, and H. S. Lim, *Polymer(Korea)*, **37**, 677 (2013).
15. J. W. Rhim, J. H. Kim, and D. H. Kim, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **35**, 217 (2003).
16. J. W. Rhim, *Lebensm. Wiss. Technol.*, **37**, 323 (2004).
17. T. Gilchrist and A. M. Martin, *Biomaterials*, **4**, 317 (1983).
18. A. E. Pavlath, A. Voisin, and G. H. Robertson, *Macromol. Symp.*, **140**, 107 (1999).
19. A. E. Pavlath, C. Gossett, W. Camira, and G. H. Robertson, *J. Food Sci.*, **64**, 61 (1999).
20. I. J. Kim, H. W. Kang, and N. J. Chang, *Polymer(Korea)*, **27**, 195 (2003).