

항균알지네이트 필름 제조를 위한 Zn 이온 농도의 영향

서혜진 · 성호린 · 김지형 · 손태원^{*,†}

영남대학교 유기신소재공학과, *영남대학교 화학공학부

(2016년 3월 11일 접수, 2016년 5월 11일 수정, 2016년 5월 30일 채택)

Effect of Zn Ion Concentration on the Antimicrobial Property for Zinc-Alginate Film

Hye-Jin Seo, Hyo-Lin Seong, Ji-Hyeong Kim, and Tae-Won Son^{*,†}

Department of Advanced Organic Materials, Yeungnam University, Gyeongsan 38541, Korea

*Department of Chemical Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 38541, Korea

(Received March 11, 2016; Revised May 11, 2016; Accepted May 30, 2016)

초록: 7 wt% alginate를 용액상태로 제조한 후 필름 메이커를 이용하여 필름 형태로 만든 후 농도별 ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 수용액에 필름을 고화시킨 후 수세하여 상온에서 건조시켜 안정화된 zinc aluminum alginate 필름을 제조하였다. 필름의 특성을 조사하기 위하여 수분용해도, 팽윤도, 항균성, FTIR, TGA, SEM, EDS 및 접촉각 분석 등을 측정하였다. ZnSO_4 농도의 증가에 따라 수분용해도와 팽윤도는 점차 감소하였으며, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 처리를 하여 수분용해도가 더 감소함을 확인하였다. Zinc alginate 필름의 항균성은 포도상구균, 대장균에서 항균활성치가 4.5 이상이며 세균감소율 99.9%의 항균도를 확인하였으며, zinc alginate 필름의 항균활성치가 더 우수하였다.

Abstract: Antimicrobial zinc aluminum alginate was prepared by a film maker from a 7 weight% sodium alginate solution and solidified in a 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0 weight% ZnSO_4 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution. The resulting film was washed and dried at room temperature. The characteristics were measured using several methods (water solubility, swelling degree, antimicrobial activity, FTIR, TGA, SEM, EDS, contact angle) and the film properties were investigated. The water solubility and swelling of the zinc alginate films decreased with increasing ZnSO_4 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ concentration. The antimicrobial test revealed that the zinc alginate films have excellent antimicrobial activity in the two strains (*Staphylococcus*, *Escherichia coli*).

Keywords: zinc aluminum alginate films, antimicrobial activity, swelling degree.

서 론

환경오염 및 더운 날씨에 식중독 위험이 증가하면서 천연 성분의 친환경 제품에 대한 관심이 높아지고 있다. 또한 그에 따라 유아용품, 위생용품, 의료용품, 화장품 등 항균성을 첨가한 제품의 판매가 늘고 있으며, 소비자에게 필수적인 요소로 인식되고 있다. 아토피와 피부염을 앓고 있는 환자들이 급증함에 따라 안전에 대한 민감도가 증가하면서 합성재료보다는 친환경적인 천연재료를 사용하여 제조된 제품을 선호하는 경향이 있다.

알긴산은 해양에서 가장 많이 분포되어 있는 미역이나 다

시마와 같은 갈조류를 구성하는 천연 물질이다.¹ Figure 1과 같이 α -L-guluronic acid와 β -D-mannuronic acid가 β -(1-4) 결합으로 구성된 사슬의 공중합체로서 NMR 분석이나 통계적인 모형 분석을 통하여 알긴산의 α -L-guluronic acid와 β -D-mannuronic acid는 각각 G블록과 M블록 또는 MG블록들이 배열된 구조를 이루고 있다는 것을 알 수 있다.²⁻⁹ 이러한 구조는 콜로이드성의 다당류인 알긴산이 a-L-guluronic acid와 B-D-mannuronic acid의 구성함량이나 배열구조에 따라서 알긴산의 젤 형성능력, 점도, 수분흡수의 정도, 필름 형성 등에 영향을 주는 요인으로 작용한다.¹⁰ 또한 알긴산은 해조류에서 손쉽게 얻을 수 있으며 자중의 200~300배 이상의 수분을 흡수하는 높은 흡습 능력과 생분해성, 무독성이며 물에 용해시켰을 때 고점성을 나타내며 결사슬이 없기 때문에 방사성을 가진다는 장점이 있다.¹⁻¹³ 알긴산은 셀룰로스, 키틴과 더불어 우수한 특성을 가진 바이오 고분자이며, 지구상에서 풍

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: twson@yu.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

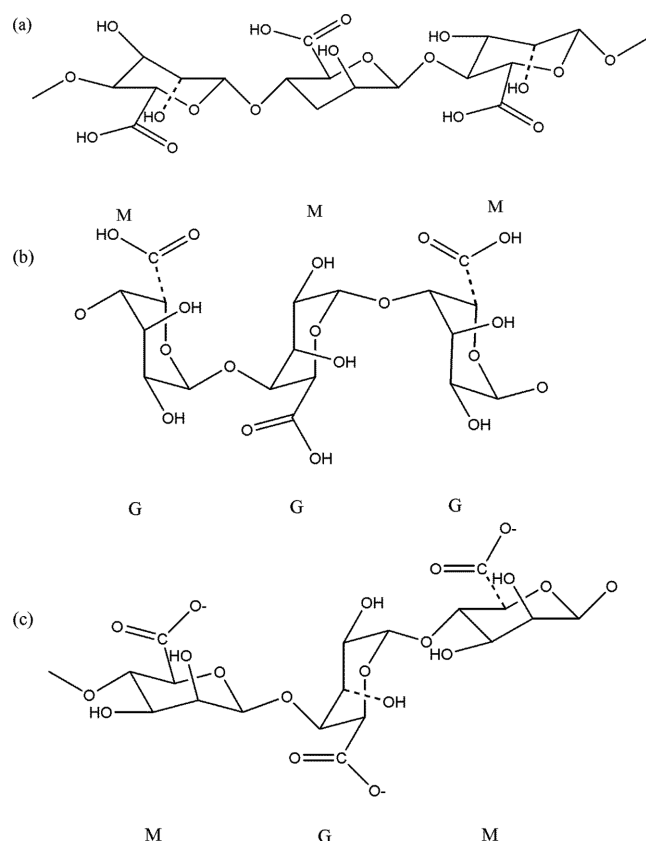


Figure 1. Chemical structure of alginate: (a) M block structure; (b) G block structure; (c) M/G block structure.

부한 양이 생산되고 있다. 다른 바이오 고분자와 마찬가지로, 알지네이트는 생분해성, 생체친화성, 환경친화성을 가지고 있어, 의학, 농업, 화장품 그리고 음식 보강제 등으로 사용될 수 있다.¹⁴⁻¹⁶

알긴산 섬유는 1940년 Speakman에 의하여 calcium alginate 섬유가 처음 개발되면서 다양한 연구가 진행 중에 있다.¹⁷ 또한 CaCl_2 를 이용하여 calcium alginate 필름이나 섬유를 형성하거나 이러한 방법을 이용하여 식물에 가공을 한 후 식물 자체로부터 개선된 기능성을 얻는 연구논문들이 있으며,¹⁸⁻²⁰ 알긴산에 Ag- 혹은 Cu-alginate를 이용하여 항균성을 발현시킨 경우와²¹ ZnCl_2 를 이용하여 섬유 표면에 알긴산 가공을 하여 항균성을 가지는 의료용 섬유 소재를 개발하는 연구도 확인되었다.²² 알긴산의 특성 중 금속이온을 포집하는 성질을 가지는데 금속염과 가교결합을 형성하여 젤화하는 특성을 이용한 것으로 알긴산 분자 내의 카복실기에 Ca, Mg, Zn, Fe, Cu 등의 2가 금속이온이 쉽게 결합하는 점을¹⁷ 기본 원리로 하여 많은 연구가 진행 중이며 Figure 2에 나타내었다. 이러한 2가 금속이온은 알긴산 분자 2개의 카복실기에 결합하여 알긴산 분자사슬을 망상구조로 변화시켜 젤을 형성하는데 보통 금속이온 중 칼슘이온이 주로 젤 형성 강화제로 사용되고

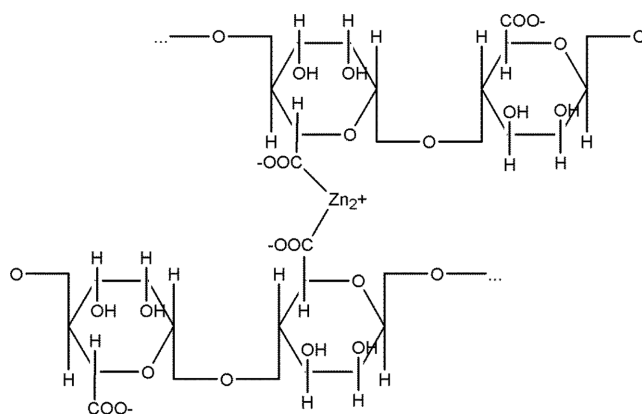


Figure 2. Chemical structure of zinc alginate.

있다.²³ 아연이온은 임상실험에서 면역 조절과 항균효과와 MMP의 활성화 등을 나타내며 아연 함유 상처 드레싱은 상처 관리에 이용되고 있으며 산화아연은 다리와 피부 궤양의 치료 보조제로 이용되고 있다.²⁴ 또한 ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 는 수렴제, 탈취제, 피부보호제로 사용되며, 알긴산은 고분자 산으로서 아연이온과 알루미늄이온과 염을 형성하여 아연이온을 함유한 알긴산 섬유로 쉽게 변환이 가능하여 알긴산 필름에 항균성과 흡습성을 부여한다.

본 연구에서는 이러한 특성들을 바탕으로 한 선행논문을 참고하여,^{13,17} sodium alginate(SA) 7 wt% 용액을 제조하여 농도별 ZnSO_4 수용액에 침지시키고 추가적으로 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 수용액에 침지를 시켜 안정화된 zinc aluminum alginate(ZAAl) 필름을 제조하여 실험을 진행하였다. 또한 zinc alginate(ZA) 필름을 제조하여 각 필름의 항균성 여부를 조사하고, ZnSO_4 와 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 용액농도에 따른 필름의 수분용해도, 팽윤도 측정, FTIR, TGA, 접촉각 측정 SEM, EDS 분석을 통하여 물성변화를 확인하고 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 사용된 sodium alginate(SA, M_w 72000)는 Wako Pure Chemical 제품을 사용하였고, 필름 고화제로 사용된 zinc sulfate와 aluminum sulfate는 Duksan사와 Sigma-Aldrich사의 시약을 사용하였다.

컨디셔닝. 모든 시료는 $25 \pm 2^\circ\text{C}$, $50 \pm 2\%$ RH(relative humidity: 상대습도)로 조절된 항온습도장치에 넣고, 5일간 저장하여 수분함량을 조절한 후 필름의 특성 측정에 사용하였다.

필름의 제조. 선행된 연구논문을 참고하여^{13,17} 용액의 우수한 점도값을 가지는 SA를 7 wt%의 농도별로 증류수에 12시간 동안 용해시켜 SA 용액을 제조한 후, 필름메이커를 사용하여 $100 \mu\text{m}$ 의 필름형태로 캐스팅하였다. 필름형태가 만들어지면 선행된 제조법에 따라 zinc sulfate 0.5, 1, 1.5, 2 wt%

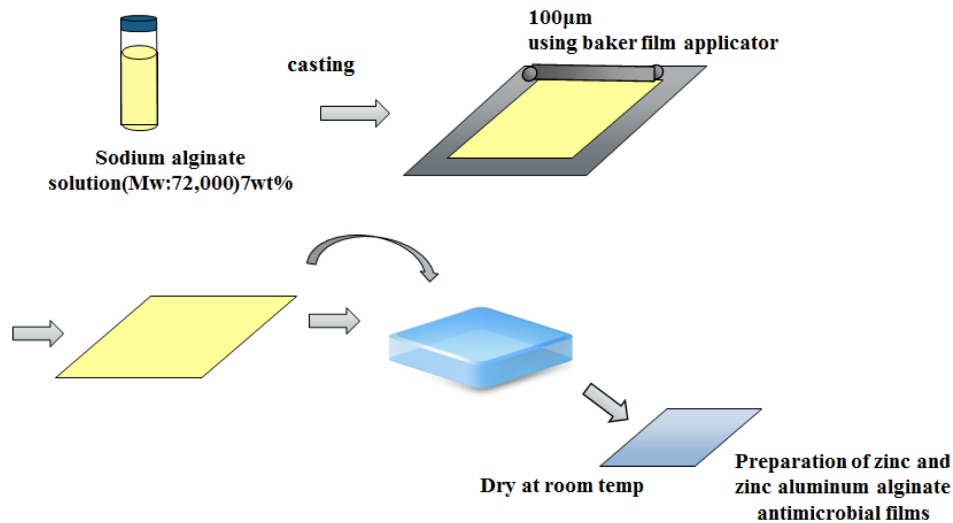


Figure 3. Preparation process of zinc alginate films.

Table 1. Zinc Sulfate and Aluminum Sulfate Concentration for Film-making

Sample	Sodium alginate powder	Concentration	
		Solution	
		Zinc sulfate	Aluminum sulfate
Sample		ZA films (wt%)	
ZA0.5	7	0.5	
ZA1	7	1	
ZA1.5	7	1.5	
ZA2	7	2	
Sample		ZAAI films (wt%)	
ZA0.5Al0.5	7	0.5	0.5
ZA1Al0.5	7	1	0.5
ZA1.5Al0.5	7	1.5	0.5
ZA2Al0.5	7	2	0.5

용액에 고화시키고 필름에 잔존하는 염을 제거하기 위하여 수세를 한 후 실온에서 건조하여 zinc alginate(ZA) 필름을 제조하였다. 두 번째 방법으로 농도별로 고화시킨 각각의 ZA 필름을 0.5 wt% aluminum sulfate 용액에 한 번 더 고화시키고 동일한 방법으로 제조하였다. 필름의 제조 방법과 농도 별로 제조된 필름의 처리조건을 정리하여 Figure 3과 Table 1에 각각 도식화하여 나타내었다.

수분용해도 및 팽윤도. 필름의 용해성을 알아보기 위하여 수분용해도(water solubility: WS) 측정은 Rhim 등¹⁸ 방법을 이용하여 분석을 진행하였다. 농도 별로 제조된 필름시료 (2×2 cm)를 105 °C 건조기에서 약 24시간 동안 건조시킨 후

무게를 측정하고, 필름을 따로 취하여 증류수 30 mL 비이커에 필름을 넣고 parafilm으로 밀봉한 후 상온에서 가끔 흔들 어주면서 24시간 후에 물에 용해되지 않은 필름을 꺼내어 105 °C 건조기에서 24시간 동안 건조시킨 후 무게를 3회 반복 측정하였으며, 수분용해도는 초기의 무게에 대한 물에 용해된 양의 백분율로 나타냈다.

필름의 수분흡수에 의한 필름의 팽윤도는 Rhim 등의¹⁸ 방법에 따라 수분용해도 측정 시와 같은 방법으로 필름시료를 건조된 샘플무게를 재고 일정온도와 일정시간 동안 증류수에 침지한 후 꺼내어 10분 동안 원심분리를 하여 필름의 표면수를 제거하고 무게를 측정하였다. 건조된 필름의 무게를 W_d 로, 팽윤된 필름의 무게를 W_s 로 나타내었다.

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

항균성 실험. ZA 필름의 항균성을 측정하기 위하여 낮은 농도로 제조된 0.5 wt% zinc 0.5 wt% aluminum alginate (ZA0.5Al0.5), 0.5 wt%의 zinc alginate(ZA0.5) 필름을 이용하여 항균성 시험을 진행하였다. 항균성 시험은 KSK0693시험법의 규격에 따라 진행하였고, 필름형태의 항균성 분석의 경우에는 JIS 2801-2010 필름밀착법으로 포도상구균(ATCC6538)과 대장균(ATCC 4352)의 두 균주를 배양 후 균수를 측정하였으며, 선행논문의 ZnCl_2 과 CaCl_2 으로 처리된 alginate 필름과 항균활성치를 비교하였다.

화학구조 분석. SA와 농도별 ZA 필름의 화학구조를 알아보기 위하여 적외선 분광분석기(IFS-66V/S, Bruker Co., Germany)를 사용하여 질소 분위기하에서 측정하였다. 파장범위는 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 이고, 반사법(ATR method)에 의하여 화학구조를 확인하였다.

열적특성 분석. 농도별 ZA 필름에 따른 열분해 거동을 확인하기 위하여 thermogravimetric analyzer(SDT Q600, TA Instruments)를 사용하여 측정하였다. 분석은 질소 분위기 하에서 승온 속도 10 °C/min로 30 °C부터 600 °C까지의 시료의 중량 감소 변화를 측정하였다.

접촉각 분석. ZA 필름의 물리적 특성변화를 확인하고 친수성을 알아보기 위하여 접촉각 기기(contact angle system OCA20, Jin Tech Trading Corp.)를 사용하여 측정하였다. 접촉각 측정은 증류수를 15 mL의 일정한 양을 필름 표면 위에 떨어뜨린 후 측정하였으며 기기에 부착되어 있는 디지털 카메라를 이용하여 사진으로 촬영하여 결과를 평가하였다. 접촉각은 물방울이 떨어지고 30초가 지났을 때의 값을 측정하였으며, 동일한 시료를 3회 반복 측정하여 비교하였다.

표면 및 원소 분석. ZA 필름의 표면 상태를 관찰하기 위하여 금속이온코팅기(E-1030, Ion-Sputter)를 사용하여 시료의 표면을 백금으로 진공 증착하고 주사전자현미경(S-4200, Hitachi. Co., Japan)으로 필름의 표면 상태를 관찰하였다. ZA 필름의 구성되어 있는 원소들의 정량 분석을 조사하기 위하여 항균성 필름의 표면을 EDS(EX-250, HORIBA. Japan)를 이용하여 측정하였다. 각 시료의 표면에 금속이온코팅기(E-1030, Ion-sputter)를 사용하여 백금으로 코팅하고 항균성 필름 표면의 구성 원소들을 확인하였다.

결과 및 토론

수분용해도 및 팽윤도. ZA 필름의 농도에 따른 특성을 확인하기 위해 필름의 용해성을 측정한 결과는 Figure 4에 나타내었다. 대조군인 SA 필름은 증류수에 넣은 후 바로 용해가 되어 측정이 불가능하였다. 또한 고화제 ZnSO_4 농도의 증가에 따라 수분용해도는 점차 감소하였는데, 가장 용해도가 큰 ZA0.5와 ZA0.5Al0.5 필름은 침지 중에 알긴산이 용해되는 반응이 빠르게 진행되었기 때문이라 생각한다. ZA 필름은 수분용해도가 13.2~19.5%로 ZAAI 필름은 3.3~9.7% 감소하였고, ZA 필름보다 ZAAI 필름의 수분용해도가 훨씬 감소함을 확인하였다.

친수성이 강한 이온성기인 카복실기(-COOH)를 함유한 알지네이트는 사슬 내에 물 분자가 침투하여 수소결합을 형성하기 용이하므로 팽윤거동을 일으킨다. Figure 5와 Figure 6은 농도별 ZA와 ZAAI 필름을 시간에 따른 수분흡수에 의한 팽윤도 결과와 필름의 팽윤된 모습을 사진으로 표시하였다. 그 결과 0.5 wt% ZA 필름이 시간이 지날수록 팽윤도가 훨씬 증가함을 보였고, 1~2 wt% ZA 필름들은 비슷한 팽윤거동을 나타내었다. Figure 5(b)는 ZAAI 필름으로 ZA0.5Al0.5 필름이 팽윤도가 훨씬 증가하였고, 다른 농도보다 2 wt% zinc 0.5 wt% aluminum alginate(ZA2Al0.5) 필름이 팽윤도가 증가함을 관찰하였다. ZAAI 필름이 고화될 때 알루미늄보다 아

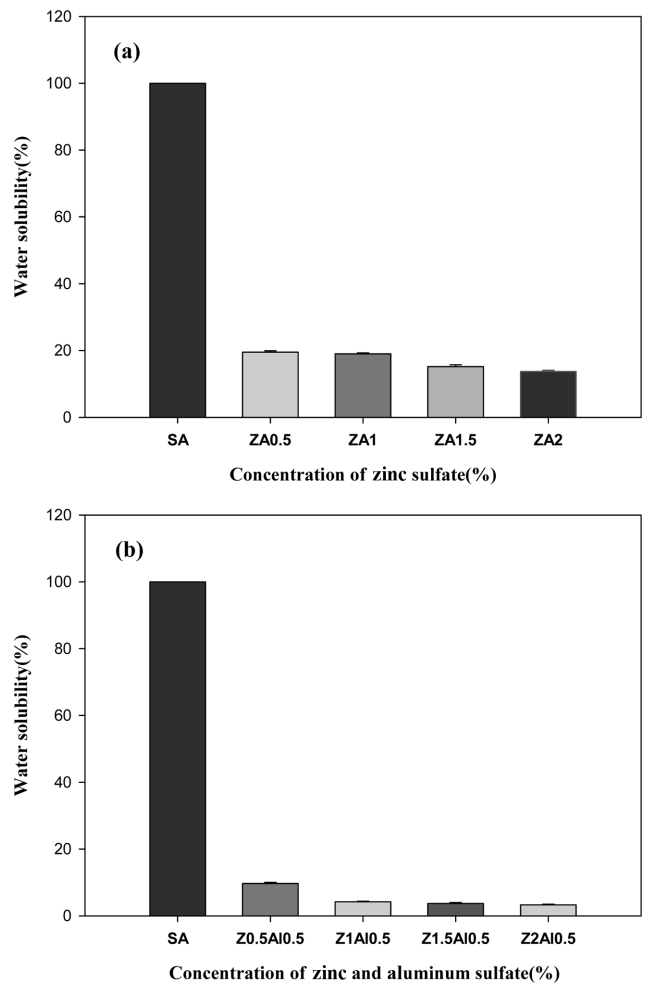


Figure 4. Water solubility of (a) zinc alginate films; (b) zinc aluminum alginate films.

연이온의 함량이 많아지면서, 카복실기의 나트륨이온에서 아연이온과 알루미늄이온의 치환되는 속도차이에 기인하는 것이라 생각한다. ZAAI 필름의 팽윤도가 ZA 필름보다 감소하는 것을 확인하였다. 또한 3시간 이상 팽윤시킨 후의 모든 필름의 팽윤도가 유의적인 차이를 보이지 않고 일정하게 유지되었고, 고화제 농도가 적을수록 팽윤속도가 빨라지는 것을 확인하였다.

항균성 실험. 항균성 발현을 확인하기 위하여 항균성 시험에 이용된 ZA0.5, ZA0.5Al0.5 필름으로 측정하였다. 시험결과 ZA0.5Al0.5 필름은 제균감소율이 92.6%로 항균성이 없음을 확인하였다. ZA0.5 항균성시험 결과는 Figure 7, Table 2와 같이 확인되었다. Table 2는 포도상구균과 대장균 모두 초기균수에 비해 0.6 미만으로 감소하였으며 항균효과는 항균 활성치가 2 이상인 것으로, 활성치가 3 이상이면 제균감소율이 99.9% 항균력을 가진다. 그러므로 포도상구균, 대장균에서 ZA 필름의 항균활성치가 4.5, 6.3으로 항균효과가 우수하

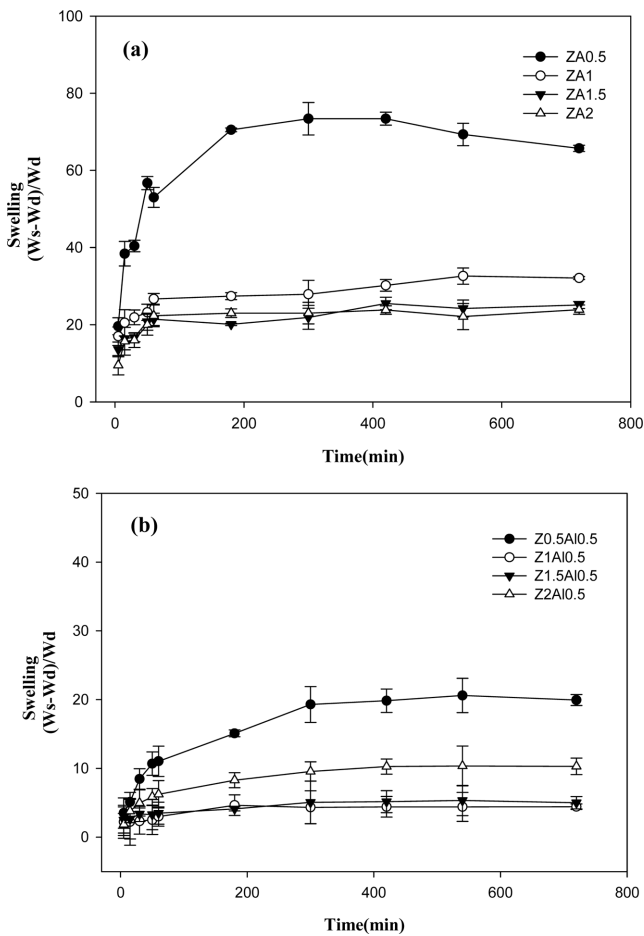


Figure 5. Change in swelling degree of (a) zinc alginate films; (b) zinc aluminum alginate films.

였고, 또한 기존의 ZnCl_2 과 CaCl_2 으로 처리된 알지네이트 필름보다 항균활성치가 높음을 관찰하였다. Figure 7은 ZA0.5 필름을 항균성 테스트를 진행하여 균의 감소율을 사진으로 나타내었고, 24시간 후 균 감소율 99.9%로 항균성이 있는 것을 확인하였다.

화학구조 특성. 농도별 zinc sulfate 용액으로 고화시켜 제

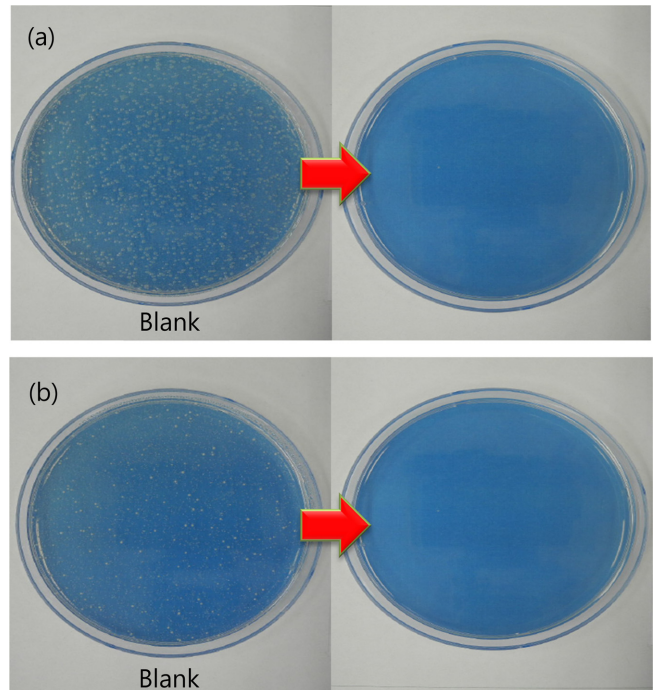


Figure 7. Antimicrobial test of 0.5 wt% zinc alginate films: (a) *Staphylococcus aureus*; (b) *Escherichia coli*.

조된 ZA 필름의 화학 구조적 특성을 확인하기 위하여 적외선 분광 분석법을 사용하였다. 그 결과 Figure 8과 같은 스펙트럼을 얻을 수 있었다. SA의 카보닐기의 흡수밴드가 1608 cm^{-1} 에서 나타났으며²⁵ 이 피크는 아연이온과의 반응으로 인하여 1615 cm^{-1} 부근으로 이동한 것을 확인하였다. SA의 고유피크로써 3440 cm^{-1} 에서 O-H 신축진동, 1622 cm^{-1} 에서 -CO- 신축진동, 1416 cm^{-1} 에서 C-H 굽힘진동을 확인할 수 있었으며 1165 cm^{-1} 에서는 C-O 단일결합을 확인하였다. 3440 cm^{-1} 부근에서 수분 함유량이 분포되어 나타나는 피크라고 보여 진다. FTIR 측정 결과, 순수한 SA powder와 ZA 필름과 ZAAI 필름의 그래프 거동은 비슷하게 나타났다.

열적 특성. Figure 9는 ZA, ZAAI 필름과 순수한 SA 필름

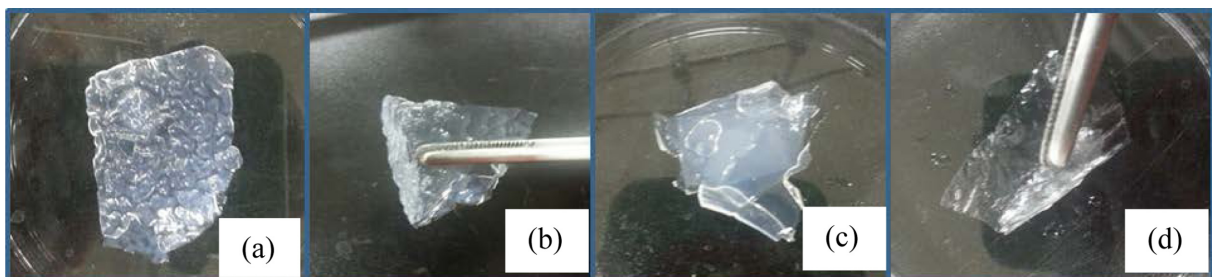
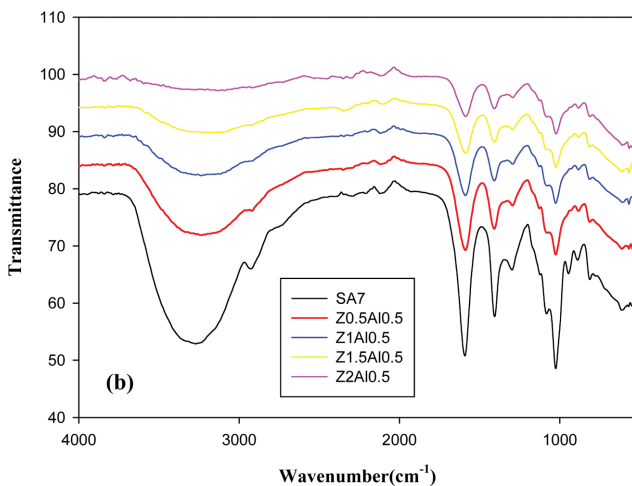
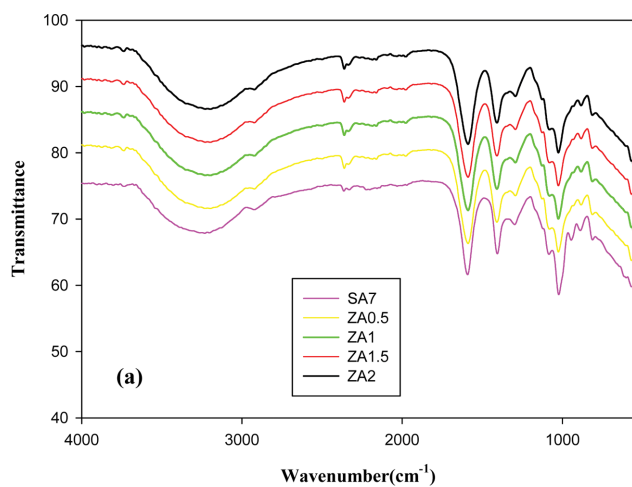


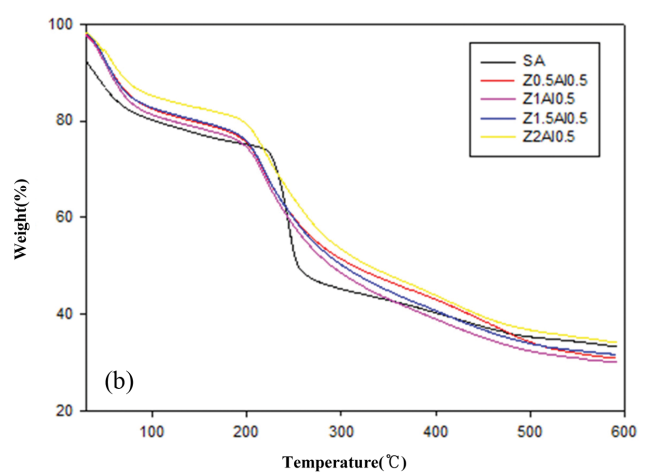
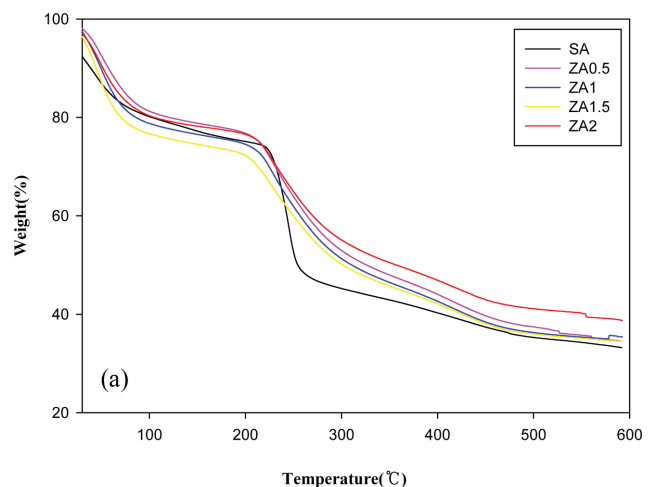
Figure 6. Images of swollen zinc alginate: (a) ZA0.5; (b) ZA1; (c) Z0.5Al0.5; (d) Z2Al0.5.

Table 2. Antimicrobial Test of Zinc Alginate and Calcium Alginate

Strains		Blank	ZA0.5	ZA0.5-1	CA0.5
Staphylococcus aureus ATCC 6538	Initial microbial content	1.3×10^4	1.3×10^4	1.3×10^4	1.3×10^4
	24 hr	1.8×10^4	<0.63	<0.63	<0.63
	Antibacterial activity	-	4.5	4.5	4.5
Escherichia coil ATCC 8739	Initial microbial content	1.5×10^4	1.3×10^4	1.3×10^4	1.3×10^4
	24 hr	1.4×10^5	<0.63	<0.63	<0.63
	Antibacterial activity	-	6.3	6.0	6.0

**Figure 8.** FTIR spectra of (a) zinc alginate films; (b) zinc aluminum alginate films.

의 TGA 측정 결과를 나타내었다. SA 필름에 비해 ZA, ZAAI 필름이 열분해가 더 높게 나타난 것을 확인하였다. 알지네이트 필름은 열분해가 급격히 진행이 되는 것에 비하여 ZA, ZAAI 필름은 열분해가 서서히 진행이 되었다. 또한 ZAAI 필름이 ZA 필름보다 초기열분해온도가 높게 나타났으며, 열분

**Figure 9.** TGA thermograms of (a) zinc alginate films; (b) zinc aluminum alginate films.

해가 진행될수록 ZA 필름이 더 서서히 진행됨을 확인하였다. 이는 열안정성을 나타내는 것으로 고분자 사슬 내의 아연이온과 알루미늄이온의 증가로 의하여 결합 밀도가 증가하여 분자 사이의 결합력을 높여주기 때문에 나타나는 현상이라 생각된다.²⁶

접촉각 특성. Figure 10은 ZA 필름과 ZAAI 필름의 접촉각 측정 결과이다. 접촉각은 물방울이 떨어지고 30초가 지났을 때의 각을 측정하였다. 먼저 SA 필름의 접촉각은 16.2° 이며, ZA0.5 필름은 떨어지자마자 3초도 안되어 바로 흡수됨을 볼 수 있었다. 이것은 고화되는 과정에서 두께가 얇아지고 결합밀도가 낮기 때문이라 생각된다. 또한 고화제 농도가 증가할수록 접촉각의 각도가 증가하는 경향을 볼 수 있으며, ZAAI 필름도 마찬가지로 농도가 높을수록 접촉각의 각도가 증가하였으며, 1분 이상이 지났음에도 접촉각을 그대로 유지함을 알 수 있었다. 접촉각의 각도가 작아질수록 필름의 표면이 친수성이라고 하였을 때, 고화제 농도가 증가할수록 친수성이 감소함을 확인하였다.

전자현미경을 이용한 필름의 모폴로지 및 EDS 특성. ZA 필름 제조과정 중에 농도별 zinc sulfate와 aluminum sulfate 용액에 SA를 고화시킴으로써 나타나는 필름의 표면 형태를 살펴보기 위하여 제조된 ZA 필름의 상태를 SEM을 사용하여 Figure 11로 나타내었다. 그 결과, 육안으로는 고화제의 농도에 따라서 ZA 필름과 ZAAI 필름의 표면에는 별 차이가 없었지만 비교적 균일한 표면형태를 확인하였다.

SEM사진을 토대로 Figure 12와 Table 3은 ZA, ZAAI 필름의 농도별 EDS 측정 결과를 나타내었다. 1 keV 부근, 8~9 keV 부근에서 아연이온이 확인되었으며, 알루미늄이온은 1.5 keV 부근에서 확인하였다. 이것은 필름의 제조 과정에서 SA의 나트륨이온이 아연이온과 알루미늄이온으로 잘 치환되었다는 것을 확인할 수 있는 결과이다. Table 3은 ZA 필름과 ZAAI 필름 내에 존재하는 아연이온과 알루미늄이온 함량을 나타내었다. 2 wt% zinc alginate(ZA2) 필름에서 가장 높은

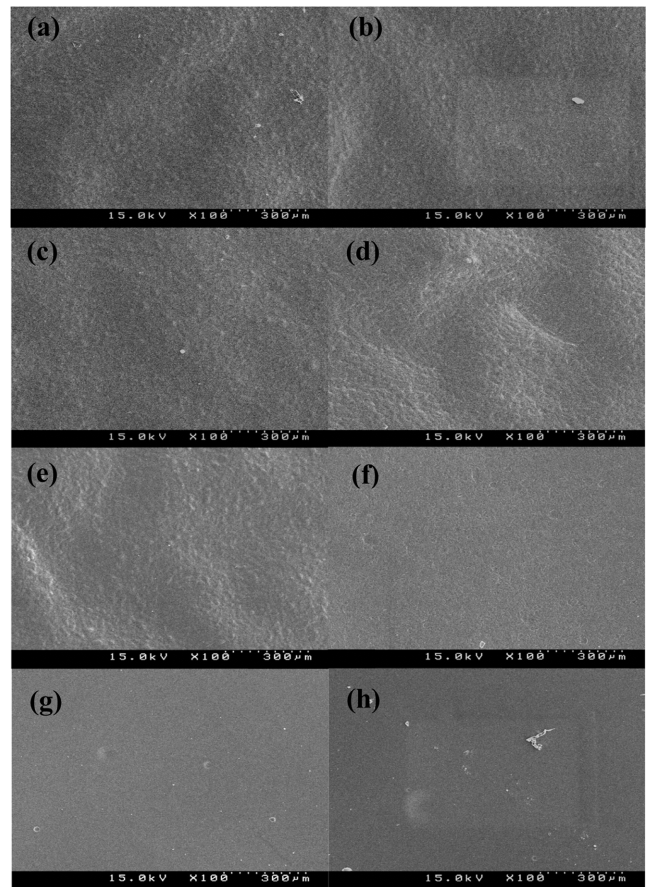


Figure 11. SEM photographs of zinc and aluminum alginate films (a) ZA 0.5; (b) ZA 1; (c) ZA 1.5; (d) ZA 2; (e) ZA0.5Al0.5; (f) ZA1Al0.5; (g) ZA1.5Al0.5; (h) ZA2Al0.5.

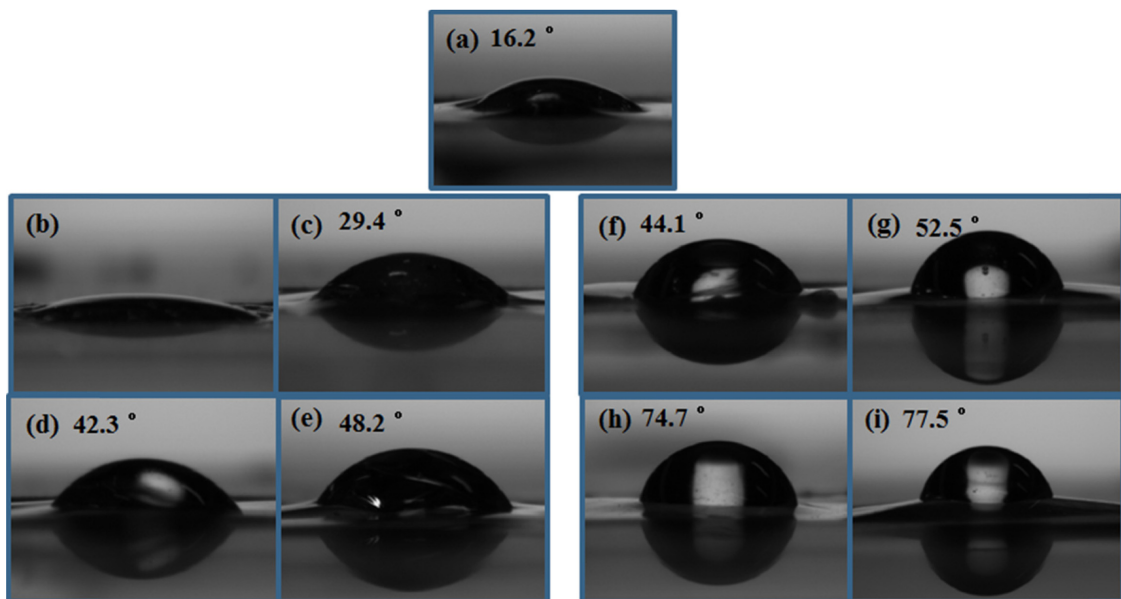


Figure 10. Contact angles of zinc and alumin alginate films: (a) SA7; (b) ZA 0.5; (c) ZA 1; (d) ZA 1.5; (e) ZA 2; (f) ZA0.5Al0.5; (g) ZA1Al0.5; (h) ZA1.5Al0.5; (i) ZA2Al0.5.

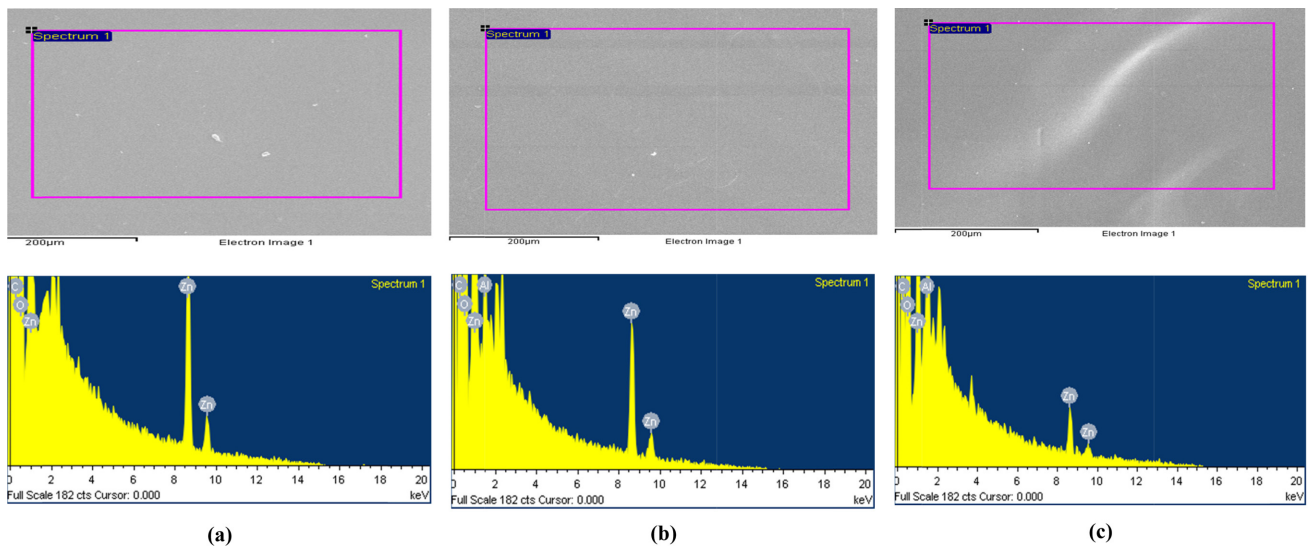


Figure 12. SEM images and EDS spectra of (a) Z2; (b) Z2Al0.5; (c) Z1Al0.5.

Table 3. EDS Values of (a) Z2, (b) Z2Al0.5 and (c) Z1Al0.5

(a)		
Element	Weight%	Atomic%
C K	33.64	45.79
O K	48.74	49.81
Zn K	17.62	4.41
Totals	100.00	
(b)		
Element	Weight%	Atomic%
C K	32.80	43.52
O K	52.98	52.77
Al K	0.68	0.40
Zn K	13.54	3.30
Totals	100.00	
(c)		
Element	Weight%	Atomic%
C K	35.07	44.03
O K	55.63	52.43
Al K	4.23	2.37
Zn K	5.07	1.17
Totals	100.00	

The value of O containing H₂O is high.

아연이온이 함유되어 있다는 것을 확인하였으며 고화제의 농도가 증가할수록 함량도 증가하는 경향을 보였다. 또한 Z2Al0.5 필름에서 가장 높은 아연이온이 함유됨을 확인하였으며, 1 wt% zinc 0.5 wt% aluminum alginate(Z1Al0.5) 필름에서 가장 높은 알루미늄이온이 함유됨을 확인하였다. 이

는 ZA, ZAAI 필름이 고화될 때 카복실기의 나트륨이온에서 아연이온과 알루미늄이온의 치환되는 속도차이에 기인하는 것이라 생각된다.

결론

본 연구에서는 sodium alginate 용액을 zinc sulfate, aluminum sulfate 처리를 하여 좀 더 안정화된 항균성 필름으로 제조하기 위하여 실험과 분석을 진행하였다. 제조된 필름의 항균성을 확인하고, 수분용해도, 팽윤도, FTIR, TGA, SEM, EDS, 접촉각 분석을 이용하여 필름의 특성을 조사하였다.

수분용해도 측정 결과, zinc alginate(ZA)필름은 수분용해도가 13.2~19.5%로 zinc aluminum alginate(ZAAI) 필름은 3.3~9.7% 감소하였다. 또한 농도의 증가에 따라 수분용해도는 점차 감소하였으며, Al₂(SO₄)₃의 처리를 하여 수분용해도가 더 감소함을 확인하였다. 팽윤도는 3시간 이상 팽윤시킨 후의 모든 필름의 팽윤도가 유의적인 차이를 보이지 않고 일정하게 유지되는 것을 확인하였다. 또한 결합밀도와 반비례하는 경향이 있으므로, 고화제의 양이 많을수록 분산정도에 따라 팽윤도가 감소하는 것을 관찰하였으며, Al₂(SO₄)₃의 처리를 한 ZA 필름의 팽윤도가 ZA 필름보다 감소하는 것을 확인하였다.

ZA 필름의 항균성은 포도상구균, 대장균에서 항균활성치가 4.5 이상이며 제균감소율 99.9%의 항균도를 확인하였으며, ZA 필름의 항균활성치가 우수하였다. FTIR 측정 결과, 알지네이트 고유피크가 ZAAI 필름 분석에서도 나타났고, 열분석 그래프는 농도별 비슷한 거동을 보여 준다.

2 wt% zinc alginate, 2 wt% zinc aluminum alginate 필름에

서 아연이온 함량이 가장 높게 나타났고, 1 wt% zinc aluminum alginate 필름에서 알루미늄이온 함량이 가장 높게 나타남을 확인하였다. 고화농도가 높을수록 접촉각도 높아져 소수성이 커짐을 확인하였다.

이와 같은 결론으로부터 팽윤도 및 항균성이 우수한 인체 친화적인 고분자소재를 제조하고 고화제 비의 조절을 통해 여러 물리화학적 특성들을 조절함으로써 이를 기능화하여 피부에 적용하는 기능소재를 개발하고 기타 재료물질 등 다양한 분야에서 적용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글: 이 연구는 2014년도 영남대학교 학술연구조성비에서 지원받았음(214A380205).

참 고 문 헌

1. S. H. Ha, J. W. Rhim, B. Y. Kim, and M. Y. Baik, *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.*, **50**, 111 (2007).
2. B. H. Lee, S. B. Lee, and W. G. Kim, *Fiber Technology and Industry*, **13**, 21 (2009).
3. A. Haug, B. Larsen, and O. Smidsrod, *Acta Chem.*, **21**, 691 (1967).
4. A. Haug and B. Larsen, *Acta Chem.*, **16**, 1908 (1962).
5. A. Penman and G. R. Sanderson, *Carbohydr. Res.*, **25**, 273 (1972).
6. H. Grasdalen, *Carbohydr. Res.*, **118**, 255 (1983).
7. B. Larsen, O. Smidsrod, T. Painter, and A. Haug, *Acta Chem.*, **24**, 726 (1970).
8. C. K. Kuo and P. X. Ma, *Biomaterials*, **22**, 511 (2001).
9. J. L. van Susante, P. Buma, G. J. van Osch, D. Versleyen, P. M. van der Kraan, W. B. van der Berg, and G. N. Homminga, *Acta Orthop.*, **66**, 549 (1995).
10. M. O. Yoon, S. C. Lee, J. W. Rhim, and J. M. Kim, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **33**, 747 (2004).
11. S. M. Han, C. W. Nam, and S. W. Ko, *J. Kor. Fib. Soc.*, **37**, 365 (2000).
12. Y. Qin, H. Hu, and A. Luo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 4216 (2006).
13. Y. Qin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1641 (2004).
14. M. Avella, E. D. Pace, B. Immirzi, G. Impallomeni, M. Malinconico, and G. Santagata, *Carbohydr. Polym.*, **69**, 503 (2007).
15. A. H. Clark and S. B. Ross-Murphy, *Adv. Polym. Sci.*, **83**, 57 (1987).
16. M. Florea-Spiroiu, D. Bala, A. Balan, C. Nichita, and I. Stamatina, *Digest J. Nanomater. Biostruct.*, **7**, 1549 (2012).
17. T. W. Son, M. G. Lee, and S. J. Han, *Text. Coloration Finish.*, **23**, 391 (2011).
18. T. W. Son, J. H. Lee, M. K. Lee, J. W. Cho, *Text. Coloration Finish*, **23**, 201 (2011).
19. J. W. Rhim and J. H. Kim, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **36**, 69 (2004).
20. L. W. Chan, Y. Jin, and P. W. S. Heng, *Int. J. Pharm.*, **242**, 255 (2002).
21. H. S. Lee and J. H. Suh, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **17**, 63 (2002).
22. M. Teresa and W. C. Dorota, *Fibers Text. East. Eur.*, **13**, 35 (2005).
23. J. W. Rhim, J. H. Kim, and D. H. Kim, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **35**, 217 (2003).
24. Y. Qin, *Polym. Inter.*, **57**, 171 (2008).
25. F. Yokoyama, E. C. Achife, M. Matsuoka, Y. Shimamura, and K. Monobe, *Polymer*, **32**, 1916 (1991).
26. I. J. Kim, H. W. Kang, and C. N. Jeong, *Polym. Korea*, **27**, 195 (2003).