

Ag 담지 다공성 세라믹 비드 제조 및 항균 특성

서원학 · 한요섭 · 정영* · 박재구†

한양대학교 지구환경시스템공학과 · *(주)마이크로포어

(2004년 12월 15일 접수, 2005년 5월 23일 채택)

Preparation of Ag-impregnated Porous Ceramic Beads and Antibacterial Properties

Won Hak Seo · Yo Seop Han · Young Jeong* · Jai Koo Park†

Department of Geoenvironmental System Engineering, Hanyang University · Micropore. Co. Ltd

ABSTRACT : Porous ceramic beads that had skeleton structure were impregnated with Ag from silver nitrate solution. Ag-impregnated porous ceramic beads were performed to evaluate the antibacterial properties on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, also, compared with commercial silver-activated carbon on antibacterial activity. As concentration of silver nitrate solution increased, deposited-Ag contents of outer and inner surface of beads were increased. The size of silver particles supported on porous ceramic bead were range of 0.5~2.0 μm . The observed effects of the prepared Ag-impregnated beads on antibacterial activity are as follows: i) Antibacterial activity should be directly proportional to silver nitrate solution and reaction time. ii) The antibacterial activity against *Escherichia coli* was better than that against *Staphylococcus aureus*.

Key Words : Porous Ceramic Beads, Silver, Antibacterial Activity, *E. coli*, *S. aureus*

요약 : 골격 구조를 가진 다공성 세라믹 비드에 질산은 용액을 이용하여 Ag를 담지 하였으며, Ag 담지된 비드의 대장균, 포도상구균에 대한 항균 특성을 평가하였다. 또한, 상용화된 Ag-활성탄과 항균 특성에 대해 비교실험도 진행하였다. 질산은 용액의 농도가 높을수록, 비드의 내·외부 표면의 Ag 함량이 증가하였으며, 담지된 Ag 입자의 크기는 0.5~2.0 μm 범위로 나타났다. Ag 담지된 비드의 항균 특성은 다음과 같이 관찰되었다 : i) 질산은 용액 농도 및 반응시간이 증가할수록 높은 활성을 나타내었다. ii) 포도상구균에 비해 대장균의 경우 더 좋은 제거율을 나타내었다.

주제어 : 다공성 세라믹 비드, Ag, 항균 특성, 대장균, 포도상구균

1. 서론

최근 음용수 관심 증대에 따라 수인성 질병을 유발하는 병원 미생물의 제거에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 미생물의 재생, 증식은 특히 물의 체류시간이 긴 물탱크 등에 많이 발생된다. 이에 미생물을 제거하기 위하여 항균 특성을 가지는 금속물질이 이용되고 있다. 사용되는 여러 금속 즉, Ag, Cu, Zn 중에 Ag가 가장 높은 항균성을 나타낸다고 보고되었다.¹⁾ Ag의 항균 작용은 예로부터 알려져서 수용액인 질산은 (AgNO₃, silver nitrate)을 사용하여 소독 및 살균에 이용되었으며, 일부 내성균을 제외하고는 Ag는 대부분의 균에 대하여 광범위한 항균효과를 나타낸다고 보고 되어있다.^{2,3)}

최근에는 항균성이 우수한 Ag를 활성탄 (activated carbon)등의 여과재에 담지하여 항균필터로서 사용되고 있다.^{4,5)} 그러나 활성탄, 활성성유는 유기물 지지체로서 내열성이 약

하며 강도가 낮아 내마모성이 떨어진다. 따라서 내열성 및 내마모성이 우수할 뿐만 Ag 침적시 항균특성도 우수한 무기물 지지체의 개발이 필요하다. 이에 본 연구실에서 제조된 다공성 세라믹 비드 (porous ceramics beads)는 연속형 기공구조에 높은 기공율을 가진 직경 mm의 구형체이다. 이러한 특성으로 다공성 세라믹 비드는 음용수용 여과재, 미생물 담체, 폐가스 정화용 필터 및 각종 촉매의 지지체로 사용되고 있다.^{6~8)}

이에 본 연구에서는 수산화알루미늄 (Al(OH)₃, aluminum hydroxide)을 이용하여 구형 다공성 세라믹 비드를 제조한 후 기공 표면에 Ag를 담지시켜 항균성능을 부여하였다. 이후 Ag 담지된 세라믹 비드의 기본 물성을 평가하였으며, 비드 내·외부에 담지된 Ag 입자를 관찰하였다. 또한, 세라믹 비드의 항균성 평가에 대해서는 박테리아 접종 후 30분 동안의 순간 항균 특성과 40일 동안 지속성 항균 특성을 조사하였다. 순간 항균 평가는 박테리아 중 그람 음성균인 대장균 (*Escherichia coli*, *E. coli*)과 그람 양성균인 포도상구균 (*Staphylococcus aureus*, *S. aureus*)에 대해 실시하였으며, 지속성 항균 특성은 대장균에 대해서 평가하였다.

† Corresponding author

E-mail: jkpark@hangyang.ac.kr

Tel: 02-2220-0416

Fax: 02-2296-9724

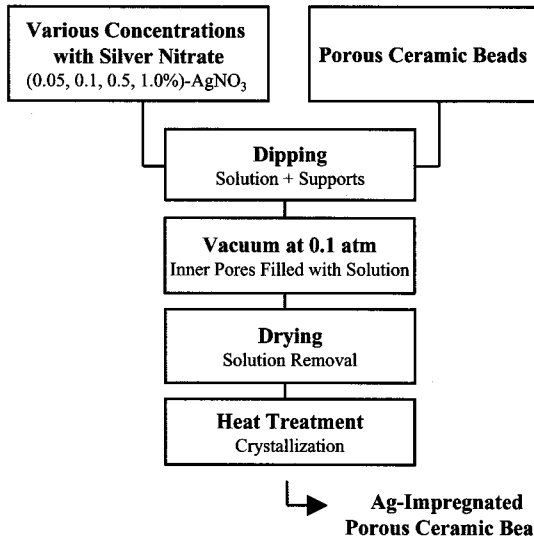


Fig. 1. Flow chart for preparing the Ag-impregnated porous ceramic beads.

2. 실험 방법

2.1. 다공성 세라믹 비드 제조

출발원료는 수산화알루미늄 ($Al(OH)_3$, AlohaTech)을 이용하였다. 먼저 고농도의 슬러리 원료를 제조하기 위해 어트리션 밀을 사용하여 수산화 알루미늄을 3 μm 이하로 습식 분쇄하였다.

이 후 슬러리에 발포제 및 에폭시계 겔화제를 일정량 첨가한 후 이중에멀전법 (double-emulsion method)에 의해 다공성 세라믹 비드 성형체를 제조하였다.^{9,10} 성형체는 80 $^{\circ}C$ 에서 약 8시간 건조과정을 거친 후 1600 $^{\circ}C$ 에서 3시간 동안 소성되었다.

2.2. Ag 담지 공정

Ag 담지 공정은 딥-코팅 (dip-coating)법을 이용하였다. Fig. 1은 다공성 세라믹 비드에 Ag 담지 공정을 나타낸 것이다. 공정은 용액 제조, 함침, 감압, 건조 그리고 열처리로 나누어져 있다. 먼저 0.05~0.1% 농도의 질산 ($AgNO_3$) 용액에 다공성 세라믹 비드를 침적시킨 후, 0.1 atm으로 30분간 감압하였다. 이후, 용액으로부터 비드를 분리하여 항온항습기 (TH-1-3-L, Jeio Tech, Korea)을 이용하여 6시간 (온도 60 $^{\circ}C$, 상대습도 60%) 건조한 후, 600 $^{\circ}C$ 에서 1시간 동안 열처리하여 Ag 담지 다공성 세라믹 비드 (Ag-impregnated porous ceramic beads, AFs)를 제조하였다.

2.3. 항균특성 평가

제조된 다공성 비드의 항균특성 평가에 사용된 박테리아 종은 그람 음성균인 대장균 KCTC 1682 (*Escherichia coli*)와 그람 양성균인 포도상구균 KCTC 1916 (*Staphylococcus aureus*)으로 하였다. 분양 받은 균주는 nutrient broth 액상 배지에 접종 후 진탕 배양기(37 $^{\circ}C$, 160 rpm)에서 16시간

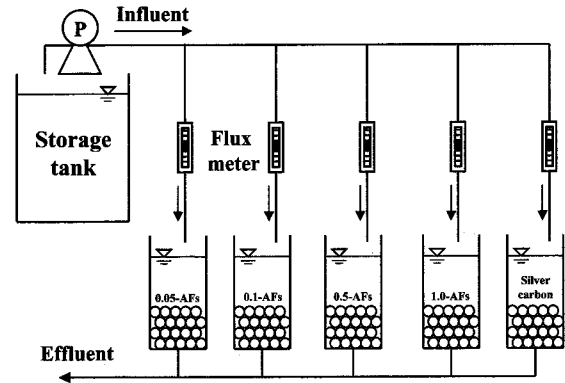


Fig. 2. A schematic diagram of reactor for antibacterial durability test.

동안 배양하였다. 배양된 박테리아의 농도는 $10^4 \sim 10^5$ CFU/mL으로 제조하여 사용하였다. 박테리아의 감소를 방법은 shake flask 방법으로서 삼각플라스크 용기에 조제수와 Ag 담지된 다공성 세라믹 비드를 넣고 시간에 따른 박테리아의 집락수를 측정하여 평가하였다.^{11,12}

항균특성 평가는 순간 항균 특성과 지속성 항균 특성으로 나누어 실시하였다.

우선 박테리아와 제조된 세라믹 비드가 접촉된 30분 동안의 순간 항균특성을 측정하였다. 순간 항균특성은 대장균과 포도상구균에 대한 항균 성능을 비교하였다. 한편, 지속성 평가의 경우에는 Fig. 2의 반응기를 이용하여 실시하였다. 5개의 각각의 반응기는 아크릴 재질의 원통형으로 직경 5 cm, 높이 20 cm이며, 총 용적은 500 mL이다. 반응기에 들어간 세라믹 비드의 양은 전체 반응기의 부피에 5%로 충전하였으며 유입수는 정량펌프 (MasterFlex, Cole-Parmer, USA)와 유량계 (flux meter, Dwyer, USA)를 이용하여 일정량이 반응기 상부에서 들어가는 상향류 시스템을 채택하였다. 반응 운전 기간은 40일 동안 진행하였으며, 시간에 따른 대장균에 대한 감소율로부터 항균성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 지지체의 기본 물성

실험에 사용된 세라믹 비드의 크기는 직경이 약 2~4 mm이다. 다공성 세라믹 비드 내부는 기공들이 창 (window)을 통해 서로 연결된 연속성 기공구조를 지니고 있다. 또한 세라믹 비드의 기공율은 약 70%이며, 그 중 열린 기공은 95%이다. 이와같이 다공성 세라믹 비드의 기공 구조는 대부분 3차원 망상구조이므로 내부 골격 (strut)에 항균 물질인 Ag가 용이하게 담지될 것으로 사료된다.

다공성 세라믹 비드의 기공크기 분포는 화상 해석 시스템 (Image-Pro Plus ver. 4.0, I&G Plus, USA)을 이용하여 측정하였다.¹³ 측정된 결과, 비드의 기공크기는 45~260 μm 으로 분포하였으며, 평균 기공크기는 180 μm 으로 나타났다. 그밖에 비표면적, 기계적 강도 등의 비드의 기본 물성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of the porous ceramic bead used in this study

Porous ceramic bead(PCB)	
size (mm)	2-4
specific surface area (m ² /g)	2.04
mechanical strength (MPa)	2.8
mean pore size (μm)	180
total porosity (%)	70
open porosity (%)	65
closed porosity (%)	5

Table 2. Silver contents of the Ag-impregnated porous ceramic beads

Nomenclature	Silver contents(wt%)
0.05-AFs	0.22
0.1-AFs	0.46
0.5-AFs	0.92
1.0-AFs	3.20

3.2. 비드의 표면 특성

비드의 표면 및 내부에 담지된 Ag 함량은 원자 흡광광도계 (AAS, SOLAAR989, UNICAM, England)를 이용하여 측정하였다. Table 2는 농도가 다르게 제조된 질산은 용액에 함침된 비드의 Ag 함량을 나타낸 것이다. 여기서, 0.05-AFs는 질산은 용액의 농도가 0.05% 임을 뜻한다. Ag 함량은 비드와의 질량비에 의한 wt%로 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 함침 시 질산은 용액의 농도가 증가함에 따라 침적된 Ag의 함량이 증가함을 알 수 있었다. 세라믹 비드에 대한 담지된 Ag의 함량비는 0.22 wt%에서 최고 3.2 wt% 범위로 나타났다.

Fig. 3는 Ag 함량이 다르게 제조된 비드의 내부표면을 나타낸 SEM 사진이다. (a)는 0.05%, (b)는 0.1%, (c)는 0.5% 그리고 (d)는 1.0%의 질산은 용액으로 제조된 비드를 나타낸 것이다. 질산은 용액의 농도가 높을수록 비드 표면

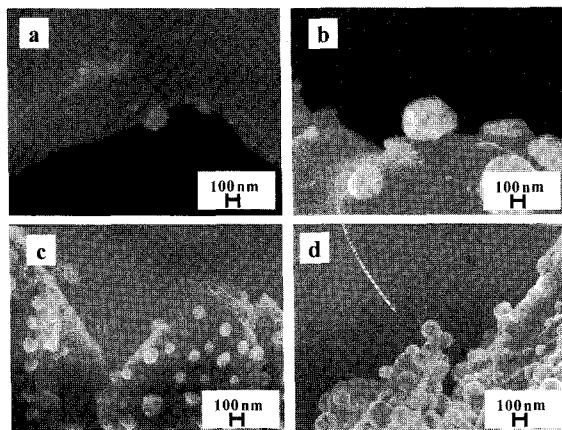


Fig. 3. SEM photographs of the Ag-impregnated porous ceramic bead(a: 0.05-AFs, b: 0.1-AFs, c: 0.5-AFs and 1.0-AFs).

에 담지된 Ag 입자가 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 또한 Ag의 형상은 거의 구형에 가까우며 Ag 입자의 크기는 0.5~2.0 μm 정도임을 알 수 있다.

Fig. 4은 Ag 담지된 세라믹 비드의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Ag 함량이 높을수록 결정질 금속은 (metal silver)의 회절강도가 크게 나타남을 알 수 있다.^{14,15} 0.05-AFs 비드의 Ag 피크강도가 나타나지 않은 것은 비드에 침적된 Ag의 절대량이 적기 때문으로 판단된다. 또한 XRD 패턴을 통해 Ag₂O, Ag₂O의 피크가 나타나지 않는 것은 비드 표면에 고정화된 Ag가 은산화물 형태로 존재하지 않거나 존재하더라도 미량이기 때문으로 사료된다.

3.3. 비드의 Ag 탈착 특성

비드의 Ag 탈착 특성을 파악하고자 물속에서의 비드의 Ag 탈착 농도를 측정하였다. 수중의 Ag 농도는 NSF법을 이용하여 한국수도환경연구소에 의뢰하여 분석하였다. Table 3은 물속에서의 탈착된 Ag 농도를 나타낸 것이다. 4개의 제조된 비드의 농도를 측정한 결과, 비드의 담지된 Ag 농도가 높을수록 수중에 탈착된 Ag의 농도도 증가되었다. 제조된 비드의 수중에서 탈착된 Ag는 미국 EPA 0.1 mg/L을 기준으로 비교하였다.¹⁶⁾ 측정결과, 0.05, 0.1 그리고 0.5% 비드의 경우 각각 불검출, 0.015 그리고 0.071 mg/L으로 기준치 보다 낮게 나타났다. 그러나 1.0% 비드의 경우에는 수중의 Ag 탈착 농도가 0.155 mg/L로 나타나 기준치 보다 약간 높게 나타났음을 알 수 있었다.

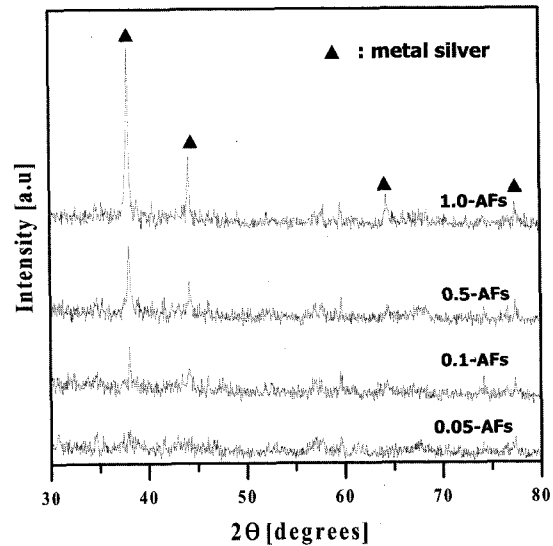


Fig. 4. XRD patterns of the Ag-impregnated porous ceramic bead at different silver concentrations.

Table 3. Silver desorption in water of the Ag-impregnated porous ceramic beads

	Unit	0.05-AFs	0.1-AFs	0.5-AFs	1.0-AFs
Silver (Ag)	mg/L	N.D.	0.015	0.071	0.155

N.D. : Not Detect

Table 4. Antibacterial test results on *E. coli* and *S. aureus*

Bacteria	Initial (CFU/mL)	Case	Reaction time (min)	Culture No. (CFU/mL)	Removal efficiency (%)
<i>E. coli</i>	4.64×10 ⁴	0.05-AFs	5	20800	55.17
			10	8500	81.68
			15	3600	92.24
			30	400	99.12
		0.1-AFs	5	18200	60.78
			10	5120	88.96
			15	2340	94.96
			30	160	99.66
		0.5-AFs	5	14800	68.10
			10	3760	91.90
			15	1120	97.59
			30	32	99.93
		1.0-AFs	5	9100	80.39
			10	2410	94.80
			15	280	99.40
			30	<10	99.99
<i>S. aureus</i>	4.33×10 ⁴	0.05-AFs	5	21400	50.58
			10	11700	73.00
			15	4400	89.84
			30	2300	94.69
		0.1-AFs	5	18200	57.98
			10	7210	83.35
			15	2690	93.79
			30	1080	97.51
		0.5-AFs	5	13500	68.82
			10	5180	88.04
			15	1260	97.09
			30	251	99.42
		1.0-AFs	5	9200	78.75
			10	3090	92.86
			15	190	99.56
			30	34	99.92

3.4. 순간 항균특성

세라믹 비드의 순간 항균특성은 대장균과 포도상구균을 이용하여 평가하였다. 비드와 박테리아 종의 접촉시간 동안에 박테리아의 감소율을 측정하여 항균 특성을 평가하였다. 접촉시간은 최대 30분이었으며, 측정 조건은 온도 25±0.5 °C, 교반속도 160 rpm이었다. Table 4는 다공성 세라믹 비드의 대장균 및 포도상구균에 대한 항균특성을 나타낸 것이다.

제조된 세라믹 비드의 순간 항균특성은 박테리아의 종 및 질산은 용액에 따라 다르게 나타났다. 우선 박테리아 종의 상관성이 없이 사용된 질산은 용액의 Ag 함량이 높을수록 항균율은 높게 나타났다. 그람 음성균인 대장균의 경

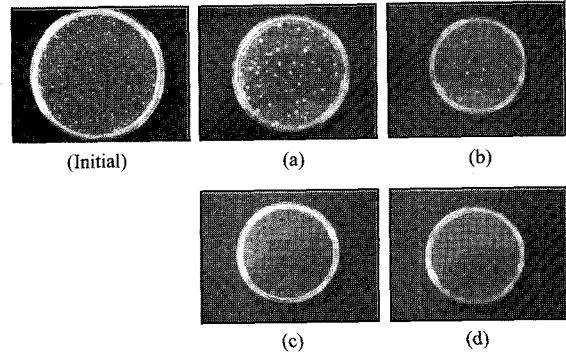


Fig. 5. Test results on *E. coli* after reaction time at 30 min (a : 0.05-AFs, b : 0.1-AFs, c : 0.5-AFs and 1.0-AFs).

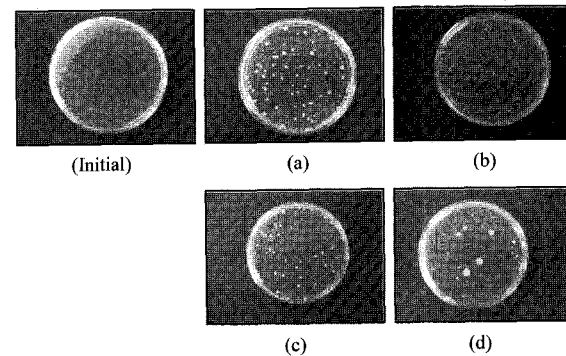


Fig. 6. Test results on *S. aureus* after reaction time at 30 min (a : 0.05-AFs, b : 0.1-AFs, c : 0.5-AFs and 1.0-AFs).

우, 제조된 여재 Ag 함량에 따라 대장균의 제거율이 미세한 차이가 나타나지만 접촉 30분 후 대장균의 제거율이 99% 이상 나타내었다 (Fig. 5 참조).

그러나 그람 양성균인 포도상구균의 경우는 이와 다른 양상을 나타내었다. 대장균에 비하여 같은 접촉시간에서의 효율이 떨어질 뿐만 아니라, 접촉시간이 30분에서의 효율은 최대 5% 이상의 감소하는 것으로 나타났다 (Fig. 6 참조). 이로부터 포도상구균의 경우에는 대장균에 비해 상대적으로 금속 Ag에 대해 내성을 갖는 것을 알 수 있다. 이는 그람 양성균의 경우 세포벽에 존재하는 펩티도글리칸 (peptidoglycan)에 의하여 두꺼운 막이 형성되어 접촉시간에 따른 제거율 차이가 나타나는 것으로 사료된다.¹⁷⁾

3.5. 지속성 항균특성

세라믹 비드의 지속적인 항균성은 실제 음용수 처리에 매우 요구되는 특성 중 하나이다. 이에 항균성 평가 기간은 40일(유입수 온도 25±0.5 °C) 동안 실시하였으며, 박테리아는 대장균을 사용하였다. 또한, 상용화된 항균여재인 Ag-활성탄과의 비교실험을 통하여 제조된 Ag 담지된 다공성 세라믹 비드의 성능을 평가하였다.

Fig. 7은 Ag 함량이 서로 다른 세라믹 비드의 대장균에 대한 항균특성을 나타낸 것이다. 지속성 실험에서도 Ag 함량이 높은 비드일수록, 항균 성능이 우수하게 나타났다.

0.05-AFs와 0.1-AFs 베티드의 경우, 30일 정도의 기간이 경과하면서 항균성이 급격히 감소하는 것으로 나타났으나, 0.5-AFs와 1.0-AFs 여재는 40일이 경과하였음에도 95% 이상의 항균성을 유지하였다.

Fig. 8는 항균성이 가장 우수한 1.0-AFs 세라믹 베티드와 상용된 Ag-활성탄 항균 특성을 비교하였다. 여기서 사용된 상용 Ag-활성탄의 크기가 16-20 mesh이며, 비표면적은 980-1,000 m²/g이다. 그리고 활성탄에 담지된 Ag 함량은 0.1-0.15 wt%으로 나타났다. 대장균 제거율 측정 결과, Ag-활성탄의 경우에선 오히려 0.5-AFs 세라믹 베티드보다도 성능이 떨어졌으며 제거경향 또한 변동이 크게 나타났다. 또한, 대략 3주가 경과하면서 부터 제거율이 90% 이하로 감소하여 40일 중에는 60%로 나타나 항균 지속성이 매우 낮음을 확인 할 수 있었다.

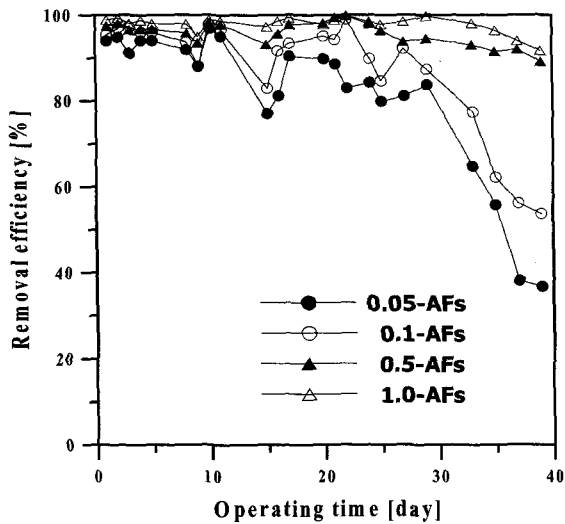


Fig. 7. Removal efficiency of *E. coli* over the Ag-impregnated porous ceramic beads at various silver concentrations.

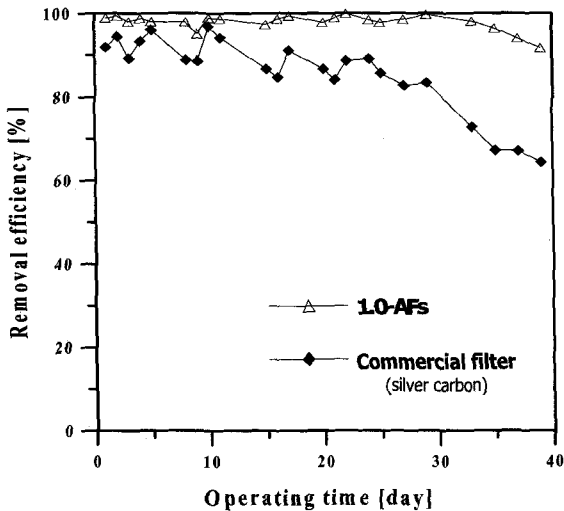


Fig. 8. Removal efficiency of *E. coli* over 1.0-AFs and commercial filter.

4. 결론

음용수의 항균 처리를 목적으로 제조된 세라믹 베티드의 물성 및 항균 특성을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 세라믹 베티드의 평균 기공 크기는 180 μm이며, 기공률 70%인 연속성 기공구조를 가지는 3차원 망상형 구조를 갖는 것으로 나타났다.
- 2) 제조된 세라믹 베티드에 질산은 용액을 이용하여 Ag를 내·외부에 침적시켜 항균 성능부여 하였다. 여재에 고정화된 Ag 입자는 0.5~2.0 μm의 크기를 가지며, Ag 함량이 우수한 여재일수록 표면 및 내부에 존재하는 Ag 분포도가 우수하였다.
- 3) 순간 항균 특성을 평가한 결과 그람 음성균과 양성균인 대장균과 포도상구균에 대해 90% 이상의 우수한 항균성을 보였다. 특히 박테리아 종에 따른 항균력이 다르게 나타내었는데 이는 세포벽의 두께 차이에 의한 Ag의 내성도 차이로 판단된다.
- 4) Ag 함량이 높은 세라믹 베티드일수록 항균 지속성이 우수하였으며, 1.0-AFs 경우에는 40일까지 제거율 90% 이상을 유지하였다. 이로부터 항균 세라믹 베티드 시제품은 상용 Ag-활성탄 항균 여재에 비해 지속성이 우수한 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Kim, T. N., Feng, Q. L., Kim, J. O., Cui, J., Wang, H., Chen, G. C., and Cui, F. Z., "Antimicrobial effects of metal ions(Ag⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) in hydroxyapatite," *J. Mater. Sci : Mater. Med.*, **9**, 129~134(1998).
2. Hendry Ar, Strwart IO, "Silver-resistant enterobacteriaceae from hospital patients," *Can. J. Microbial.*, **25**, 915~921(1979).
3. Kramer, S. J., Spadaro, J. A., Webster, D. A., "Antibacterial and osteoinductive properties of demineralized bone matrix treated with silver," *J. Clin Ortho.*, **161**, 154~162(1979).
4. Park, S. J. and Jang, Y. S., "Preparation and characterization activated carbon fibers supported with silver metal for antibacterial behavior," *J. Colloid Interface Sci.*, **261**, 238~243(2003).
5. Li, C. Y., Wan, Y. Z., Wang, J., Wang, Y. L., Jiang, X. Q., and Han, L. M., "Antibacterial pitch-based activated carbon fiber supporting silver," *Carbon*, **36**, 61~65(1998).
6. Lee, T. K., Park, J. K., and Han, K. B., "Simultaneous nitrification and denitrification in the fixed biofilm process using ceramic media," *J. KSEE*, **24**, 1105~1115 (2002).

7. Lee, K. H., Kim, H. J., and Park, J. K., "Preparation of porous lime filters and SO_x removal characteristics," *J. KOSAE*, **20**, 153~159(2004).
8. Asao Oya, Norihito Imura, and Fumihiko Ohashi, "Preparation of an antibacterial ceramic filter from montmorillonite supporting silver chelate of 2,2'-dipyridyl," *Appl. Clay Sci.*, **8**, 365~371(1994).
9. Park, J. K. and Lee, J. S., "Preparation of porous cordierite using gelcasting method and its feasibility as a filter," *J. Porous Mater.*, **9**, 203~210(2003).
10. Lee, J. S. and Park, J. K., "Processing of porous ceramic spheres by pseudo-double-emulsion method," *Ceram. Int.*, **29**, 271~278(2003).
11. K. S., "Handbook of bactericide and fungicide," Kibodou, Tokyo(1986).
12. AATCC Test Method 100(1999).
13. Park, J. K. and Lee, S. H., "Observation and segmentation of gray image of surface cells in open cellular foams," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**, 7(2001).
14. Kim, J. G., Oh, W. C., and Kim, M. K., "A study on characterization of surface and pore for Ag-impregnated activated carbon," *J. KIEC*, **9**, 728~733(1998).
15. Oya, A., Yoshida, S., Abe, Y., Iizuka, T., and Makiyama, N., "Antibacterial activated carbon fiber derived from phenolic resin containing silver nitrate," *Carbon*, **31**, 71~73(1993).
16. EPA., Drinking water standards and health advisories, Washington, DC : EPA 822-R-04-005(2004).
17. Feng, Q. L., Wu, J., Chen, G. Q., Cui, F. Z., Kim, T. N., and Kim, J. O., "A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*," *J. Biomed. Mater. Res.*, **52**, 662~668(2000).