

고병원성 조류인플루엔자(H5N1)에 대한 이산화티타늄 광촉매 처리 필름의 항바이러스성 연구

이상도^{1*}, 박현²

¹한국교통대학교 복지경영학과 교수, ²고려대학교 생명공학부 교수

Antiviral Effects of Titanium Dioxide Photocatalyst Treated Films against Highly Pathogenic Avian Influenza

Sang-Do Lee^{1*}, Hyun Park²

¹Professor, Department of Welfare & Management, Korea National University of Transportation

²Professor, Division of Biotechnology, Korea University

요약 고병원성 조류독감 바이러스(H5N1)에 대한 피해가 지속적으로 증가하고 있으나, 이에 대한 항바이러스성 연구는 부족한 상황이다. 본 연구에서는 폴리에틸렌 필름에 Cu/TiO₂ 광촉매를 코팅하여 H5N1에 대한 항바이러스 특성을 분석하였다. 시료는 광촉매 마스터배치를 제조하여 압출코팅기에서 280°C로 3중 레이어 폴리에틸렌 원단의 양면을 코팅하였다. 그 결과 황색포도상구균과 대장균의 균수가 99.9% 감소되는 것으로 나타났다. 특히 인체감염이 가능한 H5N1형 고병원성 조류인플루엔자는 Cu/TiO₂계 필름에 접촉 5분 이내 99.9% 감소하는 것으로 확인되었다. 광촉매를 코팅한 필름의 항균성에 대해서는 알려져 있지만 본 연구를 통해 항바이러스성에 대해서도 확인이 가능하였다.

주제어 : Cu/TiO₂ 광촉매, 폴리에틸렌 필름, 항균성, 고병원성 조류인플루엔자, H5N1

Abstract Damage to the highly pathogenic avian influenza virus(H5N1) continues to increase, but there is a lack of antiviral research. In this study, we analyze antiviral properties on H5N1 by coating Cu/TiO₂ photocatalyst on polyethylene films. The specimen was manufactured a photocatalyst master batch and coated both sides of the 3-layer polyethylene fabric at 280°C from the extrusion coating machine. The results showed a 99.9% decrease in the *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. In particular, H5N1 type highly pathogenic avian influenza viruses, which is capable of human infection, has been found to decrease 99.9% within five minutes of contact with Cu/TiO₂ films. Antibacterial effects of films coated with photocatalyst are known, but this study also confirmed the antiviral effects.

Key Words : Cu/TiO₂ photocatalyst, Polyethylene film, Antimicrobial efficacy, Highly pathogenic avian influenza, H5N1

1. 서론

2020년 12월 현재, 코로나19로 인해 고강도 사회적 거리두기가 유지되는 가운데 전국에서 조류인플루엔자

(Avian Influenza)가 발생하여 바이러스 확산의 공포가 높아지고 있다. 조류인플루엔자는 닭, 오리, 야생조류에서 발생하는 급성 바이러스성 전염병이지만 드물게 사람에게도 감염을 일으킬 수 있는 인수공통 바이러스다. 병

*Corresponding Author : Sang-Do Lee(sdlee@ut.ac.kr)

Received January 28, 2021

Accepted April 20, 2021

Revised February 24, 2021

Published April 28, 2021

원성에 따라 고(高)병원성, 약(弱)병원성, 비(非)병원성 3 종류로 구분하며, 고병원성은 국제수역사무국(OIE)에서 리스트 A등급으로, 국내에서는 제1종 가축전염병으로 분류하고 있다. 2003년 국내에서 처음으로 고병원성 인플루엔자(Highly Pathogenic Avian Influenza: HPAI) 인 H5N1형 바이러스가 발생한 후 그해 5백만 마리 이상의 가금 피해를 일으켰다[1]. 조류인플루엔자는 당초 조류끼리만 감염되는 것으로 알려졌으나 1997년 홍콩 조류인플루엔자 사건으로 6명이 사망하자 조류에게서 사람으로 전염이 된다는 사실이 처음 알려졌다[2]. 이후 전 세계 16개국에서 인체감염이 발생하고 있는 H5N1형은 2018년 현재 860명의 환자가 발생했고, H5N6형은 19명 확진이 보고되었다. H7N9형 바이러스에 의한 인체감염은 다섯 번의 유행을 거쳐 총 1,625명의 인체감염이 보고되었고 사망률은 약 38%에 이른다[3]. 국내에서는 현재까지 조류인플루엔자 바이러스에 의한 인체감염의 발생사례는 보고된 바 없으나 H5Nx형 바이러스가 지속적으로 발생하고 중국으로부터 H7N9형 바이러스의 유입에 대한 위험이 존재하고 있어 조류인플루엔자로부터 감염을 예방할 수 있는 다양한 방법이 강구되어야 하는 상황이다.

조류인플루엔자의 감염을 차단하는 방법 중 하나는 조류 막사의 필름을 항균처리하여 조류인플루엔자가 필름에 접촉할 경우 사멸시키는 것이다. 최근 합성섬유 및 필름에 처리가 가능한 항균제로 여러 가지 물질들이 개발되고 있으나, 인체나 환경에 무해한 항균제로 이산화티타늄(TiO_2)을 활용한 광촉매의 연구개발이 활발히 진행되고 있다[4]. 이산화티타늄 광촉매는 태양광 중 자외선을 받아서 물질 표면에 강력한 산화반응을 일으키는 반도체 물질로써 항균, 방취, 방오, 초친수성 등의 특성을 지니고 있다. 이산화티타늄 광촉매는 400nm이하의 자외선이 조사되면 전자(e^-)와 정공(h^+)을 형성하고 공기 중의 물과 산소로부터 hydroxy radical($-OH$)과 superoxide anion(O_2^-)을 만들어낸다. 이렇게 생성된 hydroxy radical과 superoxide anion은 강력한 산화력을 가지고 있어 항균제로 널리 사용된다[5]. 그러나 이산화티타늄 광촉매는 촉매작용을 하려면 반드시 자외선을 필요로 한다는 단점이 있다[6]. 이러한 문제를 보강하기 위하여 빛이 차단된 조건에서도 전자를 자발적으로 이산화티타늄 표면으로 계속 이행시킬 수 있도록 바나듐, 크롬, 구리와 같은 전이금속을 도핑하거나[7,8] ZnO[9], 고분자 Carbon nitride[10] [11], Co_3O_4 나노입자를 포함한 흑연 Carbon nitride[12]과 같은 새로운 가시광촉매를

합성하여 빛의 유무와 관계없이 촉매작용을 하도록 하는 광촉매가 지속적으로 개발되고 있다. Choi[13]는 전이금속을 도핑한 'WeltouchTM'를 Polyester 섬유에 처리하여 20회 세탁 후에도 코팅 표면이 균일하게 유지되고 99.9% 항균성을 유지한다는 것을 규명하였다. Yuki Shiozawa 등은 가시광 활성형 합성 광촉매를 PVC와 유리 코팅하여 항균성과 항바이러스성이 우수함을 입증하였다[14]. 또한 (주)엘지하우시스에서는 가시광 활성 광촉매 코팅 조성물을 사용한 공기정화용 필터를 개발하여 특허를 등록하고 항균 공조시스템에 활용하고 있다[15]. (주)지피엔이는 항진균 및 항바이러스 액상조성물을 개발하여 각종 바이러스에 대한 항균성을 제시하고 있으며 특히 조류인플루엔자 시험바이러스 H9N2형 검증을 수정란감염지수로 계산하여 바이러스 내장여부를 확인하였다[16].

그러나 아직까지 인체감염이 발생하는 H5N1 바이러스에 대하여 조류인플루엔자 감염을 예방할 수 있는지에 대한 항균효과를 검증한 연구는 없다. 따라서 본 연구에서는 감염경로가 다양하게 나타나고 있는 고병원성 조류인플루엔자 H5N1 바이러스에 대하여 필름원단에 Cu를 도핑한 TiO_2 계 가시광촉매를 코팅하여 항균효과성을 분석하고 이를 통하여 조류 막사 및 종사자들의 의복 및 작업용품 등의 적용 가능성을 살펴보고자 한다.

2. 실험재료 및 시험방법

2.1 실험 시료 제작

2.1.1 항균 마스터배치 제조

본 연구에서 사용된 조류인플루엔자 항균제로 소와텐 코(주)의 Cu 도핑 TiO_2 계 가시광 응답형 광촉매와 시판품 황백피 추출물 마스터배치를 복합하여 Table 1과 같이 제조하였다.

Table 1. Antimicrobail Master Batch Manufacturing

	A	B	C	D	E
Mixing quantity	92	5	1	1	1

- A. LLDPE : Lienar Low Density Polyethylene
 B. Photocatalyst
 C. Amur Corktree's Bark Master Batch
 D. Polymer Photostabilizer
 E. Antioxidant

2.1.2 Flat yarn 제조

HDPE(High density polyethylene) 수지를 기본으로 Table 2와 같이 배합하였으며, T-Die 압출기를 사용하여 Die의 온도 200℃에서, 1m 폭으로 필름을 압출 냉각(수냉)하여 연속적으로 슬리터에서 10cm폭으로 절단한 후 5:1로 연신하였다. Flat yarn의 최종 사폭은 2mm, 1,000테니아(denier)¹⁾로서 본 개발의 원단 재료 원사로 사용하였다. HDPE는 대한유화(주) HT306, 광안정제는 Cyter co.의 CYASORBTHHT 6460, 산화방지제는 BASF의 Irganox 1010을 사용하였고, 나머지는 시판품을 사용하였다.

Table 2. Flat yarn Manufacturing

	A	B	C	D	E
Mixing quantity	93	5	1	0.5	0.5

A. HDPE(High Density Polyethylene)
 B. Polymer Photostabilizer C. Antioxidant
 D. Conditioning Agent E. Anti-block

2.1.3 베이스 필름 제작

상기의 사폭 2mm인 Flat yarn을 밀도 12x12, 워터젯트직기를 사용하여 원단폭 2.05m의 원단을 제조하였다.

2.1.4 원단의 광촉매 코팅

제작된 원단을 Table 3의 조성과 같이 1차 표면 코팅 후 2차로 내면을 코팅하였다. 항균성능을 첨가하기 위한 코팅작업은 압출코팅기에서 280℃로 작업하였다. 사용한 무적제는 소르비탄에스테르와 산화알루미늄 복합 무적제이다. 조류인플루엔자 예방용 원단을 제조하기 위해 3 Layer 원단의 양면을 코팅하여 시료를 준비하였다.

Table 3. Fabric Photocatalyst Coating

	A	B	C	D	E
Outer Layer	89	5	5	1	0
Inner Layer	84	5	0	1	5

A. LLDPE : Liemar Low Density Polyethylene
 B. Photocatalysis Master Batch
 C. Polymer Photostabilizer Master Batch
 D. Antioxidant
 E. Antifogging agent

1) 섬유의 굵기를 표시하는 국제단위로서 9,000m에 1g인 것을 1denier(d 또는 D로 표기한다)라고 정했다. 숫자가 클수록 실이 굵다.

2.1.5 시료의 사양

시료의 사양은 Table 4와 같고, PE 3중 원단의 구조는 Fig. 1과 같으며 내부에 항균제와 무적제를 코팅하고 외부에는 항균제를 코팅하였다.

Table 4. Specification of Samples

	A	B	C	D	E
Specification	Plain	205cm	12X12 (EA)	180g/m ²	0.3mm

A. Weave construction B. Width of Fabric
 C. Density D. Weight
 E. Thickness

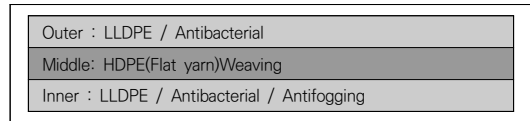


Fig. 1. PE Triple Structure.

2.2 시험 방법

2.2.1 항균성 시험

코팅시 항균제를 시험한 시험편을 JIS Z 2801(필름밀착법)으로 공시 시험균주로 균주 1 황색포도상구균과 균주 2 대장균을 사용하였고, 시료의 표면에 균이 배양된 액을 접종하고 필름으로 덮어 부착시킨 후 생균수를 측정하였으며 항균도를 활성화시키기 위하여 가시광선을 조사하였다.

시험조건은 표준필름 Stomacher400 polybag, 시험균액을 35℃±1℃, 90% 상대습도에서 24시간 정치 배양 후 균수를 측정하였다. 본 시험법에 의해 항균력이 유효한 수치값은 99% 이상(항균 활성치 로그값 2.0)일 경우이다.

2.2.2 고병원성 조류인플루엔자 항바이러스성 시험

고병원성 조류인플루엔자 항균성 시험은 WHO가 인가한 공인시험기관에서만 시험을 할 수 있으므로, 미국 버지니아주에 있는 Microbac Ins.에 의뢰하여 시험을 하였다. 제시된 시험편은 항균제가 코팅되지 않은 blank 원단과 상기 Table 3의 항균코팅 처방을 사용한 원단을 시험하였다. 시험조건은 Table 5와 같으며, 항바이러스 효과를 위하여 가시광선을 조사하였다.

Table 5. Antimicrobial Efficacy test conditions

Sortation	Condition
Canllenge Organism	<i>Avian Influenza Virus (H5N1)</i> , Charles River Laboratories, Inc.
Host Cell Line	MDCK cells, ATCC CCL-34
Dilution Medium	Minimum Essential Medium(MEM) +3μg/mL Trypsin
Neutralizer	1X MEM + 1% Fetal bovine serum + 0.5% NaHCO3 + 5% HEPES + 1mM EDTA
Exposure Times	5 and 30 minutes
Organic Load	Not required
Exposure Temp	Ambient room temperature (20°C actual)
Number of replicate	Four wells per dilution
Incubation Temp	36±2°C with 5± 1% CO ₂
Incubation Time	4-6days

3. 결과 및 고찰

3.1 필름의 항균성 시험

황색포도상구균과 대장균에 대한 폴리에틸렌 필름의 항균성 테스트를 항균제가 사용되지 않은 Blank를 대조군으로 하여 JIS Z 2801(필름밀착법)으로 실험하였다. 접촉시간은 24시간이며 대조군과 시험군의 24시간 후의 생균 수의 상대적 감소율인 균주 측정법으로 계산하였다. 이에 따른 항균성 효과는 Table 6과 같이 나타났다. 이산화티타늄을 처리하지 않은 대조군은 황색포도상구균이 1.4×10^4 cells/mL에서 2.4×10^4 cells/mL로 증가하였고, 대장균은 1.5×10^4 cells/mL에서 1.1×10^4 cells/mL로 약간 줄어들었으나, 이산화티타늄을 처리한 시험군은 모두 항균활성치 4.0(99.99%)이상의 정균감소율을 보였다. 항균활성치와 정균감소율은 다음 식과 같이 계산하였다.

$$\text{항균활성치} = \log Mb - \log Mc$$

$$\text{정균감소율} = [(Mb - Mc) / Mb] \times 100$$

Mb = 18시간 배양 후 대조편의 박테리아 수

Mc = 18시간 배양 후 시험편의 박테리아 수

Table 6. Contact Time & Result

Contact Time		None-treated	Treated
A	Early	1.4×10^4	1.4×10^4
	After 24h	2.4×10^4	<0.63
	antimicrobial activator	-	4.6
B	Early	1.5×10^4	1.5×10^4
	After 24h	1.1×10^4	<0.63
	antimicrobial activator	-	6.2

A. *Staphylococcus aureus*

B. *Escherichia coli*

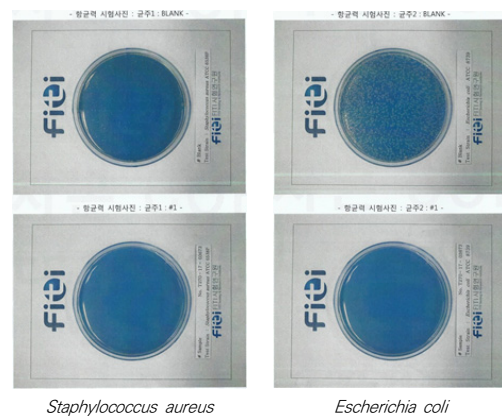


Fig. 2. Antimicrobial Test Photograph.

Fig. 2는 이산화티타늄 가시광촉매 항균처리된 폴리에틸렌 필름을 공인시험기관인 FITI 시험연구원에 의뢰하여 황색포도상구균과 대장균의 항균력을 시험한 사진이다. 대조군과 시험군을 비교하면 시험군의 균이 99.9% 감소되어 항균력이 매우 높음을 확인할 수 있었다.

3.2 고병원성 조류인플루엔자 항바이러스성 시험

필름의 고병원성 조류인플루엔자(H5N1)에 대한 항바이러스성을 Microbac Ins.의 시험법에 따라 시험하였고, 그 결과는 Table 7과 같다. Cu/TiO₂계 광촉매를 5%로 처리한 필름은 고병원성 조류독감 바이러스에 대한 항바이러스성이 있음을 보여주고 있다. 본 연구에서 균에 대한 접촉시간이 통상 18시간에서 24시간임에도 불구하고 5분과 30분의 접촉시간으로 제한하였다. 그 이유는 기존 병원균을 대상으로 균주 배양을 활성화시켜 항균성을 테스트하였기 때문에 고병원성 조류인플루엔자 바이러스에 대해서는 사멸 시간에 초점을 맞추고 균이 필름에 접촉하는 즉시 사멸하는 과정을 확인하여 항바이

리스성을 측정하기 위함이었다. 결과값의 해석은 항균 활성치 로그값 2.0 이상일 경우 정균감소율 99% 이상 효과가 있는 것으로 판단한다. 시험 결과, 고병원성 조류 인플루엔자 바이러스는 접촉하고 5분 이내 항균활성치 2.25 이상의 항바이러스 효과를 보였으며, 접촉 30분 이내에 항균활성치 3.0 이상의 항균효과를 나타냈다.

Table 7. Correlation Analysis by Subfactor

1	2	3	4
5 minute	7.30±0.28	5.05±0.37	2.25±0.46
30 minute	6.80±0.35	3.80±0.35	3.00±0.49

1. Contact Time
2. Initial Load(Log₁₀TCID₅₀)
3. Output Load(Log₁₀TCID₅₀)
4. Viral Reduction(Log₁₀TCID₅₀)

4. 결론

본 연구에서는 구리를 도핑한 이산화티타늄 광촉매를 폴리에틸렌 필름에 코팅하여 황색포도상구균 및 대장균의 항균성과, 고병원성 조류인플루엔자(H5N1)에 대한 항바이러스성 연구를 실시하였다. 고병원성 조류인플루엔자의 항바이러스성 시험은 WHO가 인가한 조류인플루엔자 공인시험기관인 미국의 Microbac Inc.에 의뢰하여 분석하였다.

본 연구의 시험 결과에 따르면, 황색포도상구균의 항균활성치가 로그값 4.6으로 99.99%, 대장균의 항균활성치가 로그값 6.2로 99.9999%의 매우 높은 항균도를 가지고 있는 것으로 나타났다. 이것은 기존 광촉매 제품이 로그값 3.0 이내로 99.9%의 항균활성치를 가지고 있는 것에 비해 매우 강한 항균성을 가지는 것을 의미한다. 이러한 결과는 고병원성 조류독감 바이러스인 H5N1의 항균활성치가 접촉 5분 이내에 2.0(99%), 접촉 30분 이내에 3.0(99.9%)의 효과를 나타낸 것으로도 확인이 가능하다. 이러한 내용을 바탕으로 다음의 결론을 얻었다.

1. Cu/TiO₂계 가시광 응답형 나노광촉매를 주 항균제로 첨가한 폴리에틸렌 필름에서 황색포도상구균과 대장균 등에 의한 항균활성치가 로그값 4.0 이상(99.9%)으로 매우 우수한 항균성을 나타내었다.
2. 고병원성 조류인플루엔자 바이러스인 H5N1에 대한 항바이러스 효과는 5분 접촉 시 항균 활성치 로그값 2.0이상, 30분 접촉 시 항균 활성치 로그값 3.0이상(99.9%)으로 항바이러스성이 높음을 확인

하였다.

3. 상기의 결과로 Cu/TiO₂계 가시광 응답형 광촉매를 사용한 폴리에틸렌 필름을 가금류 축사의 피복재료 및 종사자들의 의복과 작업에 필요한 도구 등에 사용이 가능할 것으로 기대한다.
4. Cu/TiO₂계 가시광응답형 나노광촉매를 항균이 필요한 스포츠 의류 및 신발, 의료용 가운 및 도구 등 다양한 섬유제품 생산에 활용할 수 있을 것으로 기대한다.

REFERENCES

- [1] I. Y. Lim. (2010.12.08.). *[Animal Diseases Attack the Korean Peninsual...The best way to deal this is]The resurgent 'Bird Flu Nightmare'* News of Seoul. p 6. <http://www.seoul.co.kr/news>
- [2] Wikipedia(2020.10.09.). H5N1. <http://ko.wikipedia.org/wiki/H5N1>
- [3] J. K. Kim. (2018). Evaluation of Human Infectiousness of Avian Influenza Virus in Korea. *Korean Society for Zoonoses Spring Conference*, 15-29.
- [4] M. G. Lim, B. J. Jung, E. Y. Lee, N. Y. Lee, H. G. Park, W. J. Nam & H. H. Schobert. (2003). "Emission Characteristics of VOCs and Formaldehyde Discharged from Car Sheet Cover Using Small Emission Chamber". *Korea Journal of Odor Research and Eng.* 7(3), 147.
- [5] G. K. Boschloo, A. Goossens & J. Schoonman. (1997). Photoelectrochemical study of thin anatase TiO₂ films prepared by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Electrochemical Society*, 144, 1311-1317.
- [6] M. J. Fedoruk & B. D. Kerger. (2003). Measurement of Volatile Organic Compounds inside Automobiles. *Journal of Exposure Analysis & Environmental Epidemiology*, 13(1), 31.
- [7] S. S. Lee. (2001). *Preparation of Transition Metal Ion(Fe³⁺, W⁶⁺) Doped TiO₂ and Acetaldehyde Decomposition*. Yonsei University.
- [8] J. K. Kim. (2004). *Preparation and Characterization of Transition Metal-doped TiO₂ Photocatalysts by Sol-Gel Process*. Inha University.
- [9] R. Qiu, D. Zang, Y. Mob, L. Song, E. Brewer, X. Huang & Y. Xiong. (2008). Photocatalytic Activity of Polymer-modified ZnO under Visible Light Irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1), 80-85.
- [10] Y. Guo, S. Chu, S. Yan, Y. Wang & Z. Zou. (2010). Developing a Polymeric Semiconductor Photocatalyst with Visible Light Response. *Chemical Communications*, 46(39), 7325-7327.

- [11] K. Maeda, K. Sekizawa & O. Ishitani, (2013). A Polymeric-semiconductor-metal-complex Hybrid Photocatalyst for Visible-light CO₂ Reduction. *Chemical Communications*, 49(86), 10127-10129.
- [12] J. Zhang, M. Grzelczak, Y. Hou, K. Maeda, K. Domen, X. Fu, M. Antonietti & X. Wang. (2012). Photocatalytic Oxidation of Water by Polymeric Carbon Nitride Nanohybrids made of Sustainable Elements. *Chemical Science*, 3, 443.
- [13] S. Y. Choi. (2014). A study on the Functional Properties of Polyester Fiber Treated Titanium Dioxide Photocatalyst. *Elastomers and Composites*, 49(4), 336-340.
- [14] S. Yuki & N. Masayuki. (2009). Fabrication of visible-light-active-photocatalysts with layer compound HTiTaO₅. *Preprints of Annual Meeting of The Ceramic Society of Japan Preprints of Fall Meeting of The Ceramic Society of Japan*. 433
- [15] LG Hausys, Ltd., (2017). "Visible Light-activated Photocatalytic Coating Composition and Air Purification Filter(WO2016137192)." United States : Patent Application Publication.
- [16] GP&E., (2009). "Antibacterial, Antifungal and Antiviral Composition and Method for Preparing the Same(WO2010024598)." Seoul: KIPRIS.

이 상 도(Sang Do Lee)

[정회원]



- 2004년 2월 : 성공회대학교 NGO학과(NGO학석사)
- 2009년 2월 : 대전대학교 대학원(사회복지학박사)
- 2019년 7월 ~ 현재 : 한국교통대학교 복지·경영학과 교수
- 관심분야 : 사회자본, 향균신소재, AI

융합복지 신기술

· E-Mail : sdlee@ut.ac.kr

박 현(Hyun Park)

[정회원]



- 2002년 8월 : 고려대학교 생화학 및 생물공학 전공 (박사)
- 2005년 8월 ~ 2019년 8월 : 극지연구소 책임연구원
- 2019년 9월 ~ 현재 : 고려대학교 생명공학부 교수
- 관심분야 : 유전체학, 극한미생물학,

시스템생물학

· E-Mail : hpark@korea.ac.kr