

다중 코팅 폴리에스터 섬유 여재의 항균 및 항바이러스 특성

고상원[†] · 이재영 · 박덕신

한국철도기술연구원 교통환경연구실
(2022년 7월 25일 접수, 2022년 7월 28일 수정, 2022년 7월 28일 채택)

Antibacterial and Antiviral Activities of Multi-coating Polyester Textiles

Sangwon Ko[†], Jae-Young Lee and Duckshin Park

Transportation Environmental Research Department, Korea Railroad Research Institute, Uiwang 16105, Korea
(Received July 25, 2022; Revised July 28, 2022; Accepted July 28, 2022)

초 록

본 연구에서는 다중 코팅 폴리에스터(PET) 섬유 여재의 항바이러스 소재 응용 가능성을 고찰하기 위해 금속산화물, 키토산, 및 구리이온의 침착 조건에 따른 PET의 항균 및 항바이러스 성능을 평가하였다. 항균 물질이 단독으로 코팅된 PET 대비 다중 코팅 PET의 경우 침착량을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 배양 후 박테리아가 육안상으로 검출되지 않는(< 10 CFU/mL) 필요한 균 접촉시간을 단축할 수 있음을 확인하였다. 금속산화물은 촉매반응에 의해 라디칼 등의 산소 활성종을 생성하며, 구리이온은 접촉 살균 효과를 가지면서 산소 활성종에 의한 박테리아와 바이러스의 손상에 기여한다. 키토산은 구리이온의 배위결합을 통한 고정화뿐만 아니라 아민기에 의한 살균 효과로 코팅 PET의 항균 성능 향상 효과를 보였다. 다중 코팅 PET는 대장균과 황색포도상구균에 대한 항균 효과 외에 인플루엔자 A(H1N1)와 SARS-CoV-2에 대해 99.9% 이상의 항바이러스 효과가 있음을 확인하였다. 대면적 roll-to-roll 공정을 통해서도 다중 코팅 PET 섬유 여재의 제조가 가능하고 높은 항바이러스 성능이 유지됨을 보였으며, 이는 공기정화용 필터, 마스크, 및 개인 보호용구과 같은 항바이러스 직물 소재로서 관련 산업에 응용될 수 있음을 시사한다.

Abstract

The effect of coated polyester (PET) textiles with metal oxide, chitosan, and copper ion on the antibacterial and antiviral activities was evaluated to investigate the applicability of multi-coated PET textiles as antiviral materials. Compared to coated PETs with a single agent, multi-coated PETs reduced the loading amount of coating materials as well as the contact time with bacteria for a bacterial cell number of < 10 CFU/mL, which was not detectable with the naked eyes. Metal oxides generate reactive oxygen species (ROS) such as free radicals by a catalytic reaction, and copper ions can promote contact killing by the generation of ROS. Chitosan not only enhanced antibacterial activities due to amine groups, but enabled it to be a template to load copper ions. We observed that multi-coated PET textiles have both antibacterial activities for *E. coli* and *S. aureus* and antiviral efficiency of more than 99.9% for influenza A (H1N1) and SARS-CoV-2. The multi-coated PET textiles could also be prepared via a roll-to-roll coating process, which showed high antiviral efficacy, demonstrating its potential use in air filtration and antiviral products such as masks and personal protective equipment.

Keywords: Antibacterial coating, Antiviral coating, Influenza A, SARS-CoV-2, Multi-coating

1. 서 론

최근 신종 바이러스에 의한 감염병의 대유행이 지속되고 있으며 2019년 발생한 COVID-19를 포함하여 2003년 중증급성호흡기증후군(SARS), 2009년 신종플루(influenza A), 2012년 중동호흡기증후군(MERS), 및 2014년의 에볼라 출혈열(EBOV)은 모두 바이러스로 감염되는 대표적 질환이다. 감염자로부터 토출되는 바이러스성 입자는 피

감염자에게 직접 전달되는 비말감염 뿐만 아니라 일정시간 활성화된 상태로 공기 중에 부유하면서 감염을 전파하는 공기감염과 표면 침적을 통한 접촉감염을 통해 바이러스 확산을 일으킬 수 있다[1-3]. 대표적으로 SARS-CoV-2 바이러스는 공기 중에서 3시간 동안 생존할 수 있고 플라스틱과 스테인리스에서는 72시간까지 활성화될 수 있으며, 구리 표면과 판지에서는 각각 4시간과 24시간 이후 관찰되지 않았다[4]. 이후 보고된 연구에서도 다양한 고체표면에서의 SARS-CoV-2 바이러스의 생존 기간을 제시하였으며, 인체 피부에서는 SARS-CoV-2 뿐만 아니라 인플루엔자 A 바이러스 모두 일정 기간 활성화되는 것으로 나타났다[5]. 따라서 바이러스의 긴 생존 기간은 공기 중과 접촉 매개물을 통해 감염 위험을 증가시켜 대유행을 가속화시킬 수 있음을 시사한다.

[†] Corresponding Author: Korea Railroad Research Institute
Transportation Environmental Research Department, Uiwang 16105, Korea
Tel: +82-31-460-5335 e-mail: sko@kri.re.kr

공기 중 미세먼지와 알러지 유발물질, 세균, 곰팡이, 바이러스와 같은 바이오 에어로졸을 포집 및 제거하기 위해 헤파(HEPA) 필터가 주로 이용되고 있다. 그러나 필터 표면에서 박테리아 번식방지와 바이러스 불활성화를 위한 살균 기능을 가지고 있지 않기에 필터 교체 및 폐기과정에서 포집된 미생물이 공기 중으로 재비산 될 가능성이 있다. 예를 들면, 민감계층 이용시설의 공조환기시스템(HVAC) 필터에서 의간균(Bacteroidetes)과 방선균(Actinobacteria) 등의 박테리아 뿐만 아니라 호흡기 세포융합 바이러스(respiratory syncytical virus, RSV)가 검출된 사례가 보고되었다[6].

따라서 박테리아와 바이러스의 확산을 억제하기 위한 수단으로 고체 표면에서의 항균 및 항바이러스 코팅 연구가 활발히 이루어지고 있다. 항균 코팅은 유리나, 금속, 및 플라스틱 등 다양한 표면에 이온성 고분자나 금속이온, 금속산화물, 및 기능성 나노입자를 도입하여 부착억제 또는 접촉 살균의 원리에 의해 박테리아를 제거하게 된다 [7-10]. 최근 감염병 유행으로 인해 마스크 및 의료 보호복과 같은 개인 보호용구와 필터용 직물에 대한 항바이러스 기능 부여 연구가 특히 관심을 받고 있다[11]. 예로, 상용 폴리프로필렌 마스크에 이온빔을 통해 구리 나노박막을 코팅 후 SARS-CoV-2에 1시간 접촉 결과 75% 이상의 비활성화를 확인한 연구가 보고되었다[12]. 또한 구리 산화물이 첨착된 폴리프로필렌 섬유 여재에서 인플루엔자 A (H3N2) 바이러스의 역가가 1.8 log₁₀ 감소되는 것을 확인하였으며[13], 구리 입자와 구리산화물 입자를 함유하는 폴리프로필렌 직물로 적층된 마스크의 경우 인플루엔자 A (H1N1) 바이러스에 감염시켰을 때 바이러스 역가의 로그 감소율은 4.8 이상이 되는 것으로 나타났다[14]. 또한 구리이온으로 치환된 제올라이트 기반 직물은 조류 인플루엔자 H5N1과 H5N3 제거에 효과적임을 보였다[15]. 구리뿐만 아니라 금속산화물의 경우 직물 지지체에 분사시킨 뒤 열과 압력을 가하여 고체산화물 필터를 제조한 공정이 보고되었으며 MS2 박테리오파지를 노출 시켰을 때 일정 시간 후 불활성화되는 것을 확인하였다[16]. 그러나 높은 바이러스 감소 효과를 위해 구리와 같은 항바이러스 물질의 고농도 침착이 요구되거나, 항균과 항바이러스의 작용 메카니즘은 구조 손상 및 유전자 복사 방해와 같이 유사한 부분이 보고되에도 불구하고 항균 코팅에 비해 항바이러스 코팅 연구 사례는 제한적이다[17]. 따라서 항바이러스 코팅 폴리에스터(PET) 소재의 응용 가능성을 고찰하기 위해 고체산화물 및 구리이온의 다중 코팅 제조 방법을 제시하고 최적 바이러스 제거 성능을 확보하고자 하였다. 고체산화물은 산소 발생 중화 화합물로서 알칼리 금속산화물 등으로 구성되며 공기 중 오염물질과 반응하여 산소를 발생시킨다. 또한 수분과 반응 시 부산물로 과산화수소가 생성되며 촉매반응에 의해 하이드록시 라디칼과 같은 산소 활성종을 발생하여 바이러스를 불활성화시킨다[16,18-20]. 구리이온은 금속산화물에 의해 생성된 과산화수소를 분해하여 하이드록시 라디칼을 형성하고 산소 활성종을 세포 내로 끌어당김으로써 세포 손상을 촉진시킬 수 있다[21]. 이에 구리이온(Cu²⁺)은 금속산화물과의 상승작용으로 코팅 여재 내 침착 물질 사용량을 최소화하고 바이러스 제거 성능을 향상시킬 것으로 고려할 수 있다. 구리와 금속산화물의 고정화 기관으로 천연 유래 물질 중 항균 및 항바이러스 성능을 가지는 것으로 알려진 키토산을 도입하였다[7,22-24]. 키토산은 수산화기와 아민기가 풍부하여 금속 이온과의 배위 및 정전기적 작용에 의해 도입이 용이하며, 특히 아민기에 의한 항균 성능이 알려져 있다. 본 연구에서는 섬유상 PET 여재에 금속산화물, 구리이온 및 키토산의 조합 조건에 따른 항균 성능을 비교 분석하고 인플루엔자 A (H1N1)와 SARS-CoV-2에 대한 항바이러스 성능을 제시하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

키토산(low molecular weight, Sigma-Aldrich), 아세트산(99.7%, Sigma-Aldrich), copper(II) nitrate trihydrate (99-104%, Sigma-Aldrich), 금속산화물(엘스텍 社), PET 섬유 여재 (남양부직포 社), 아크릴레이트 공중합체(acrylonitrile-styrene-acrylate copolymer, 영우캠텍 社)를 이용하였다. 코팅 수용액 제조 시에는 Milli-Q® Direct Water Purification System (18.2 MΩ · cm, Merck Millipore)을 통해 정수된 3차 증류수를 사용하였다.

2.2. 코팅 PET 섬유 여재 제조

키토산과 구리 코팅용 PET 섬유 여재는 50 × 50 mm 크기로 준비하였다. 키토산 코팅 PET는 0.5% v/v 아세트산 수용액에 키토산을 0.5% w/v 농도로 교반하여 용해시킨 후, PET를 1분간 침지 및 용액으로부터 분리한 뒤 100 °C에서 15분 건조하여 제조하였다. 구리 코팅 PET는 증류수에 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O를 0.5% w/v의 농도로 교반하여 용해시킨 뒤, PET를 1분간 침지 후 100 °C에서 15분 건조하여 제조하였다. 키토산과 구리 코팅 PET는 0.5% v/v의 아세트산 용매에 0.5% w/v 농도로 키토산을 용해시킨 후, 0.5% w/v 농도의 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O를 추가한 혼합액에 PET를 1분간 침지시키고 100 °C에서 15분 건조하여 제조하였다.

금속산화물 코팅을 위한 PET 섬유 여재는 300 × 300 mm 크기로 준비하였다. 분말 형태의 금속산화물을 직물 코팅용 바인더인 10% w/v 아크릴레이트 공중합체와 함께 수용액에 분산시킨 후 4 g/m² 내지 10 g/m² 코팅되도록 PET 여재를 1분간 침지하였다. 이후 용액으로부터 분리하여 압착 후 100 °C에서 15분 건조하였다.

금속산화물, 구리이온, 및 키토산이 코팅된 PET 섬유 여재는 금속산화물이 코팅된 PET를 키토산과 구리이온 혼합액에 30초간 침지 후 용액으로부터 분리하여 100 °C에서 15분 건조시켜 제조하였다. 키토산과 구리이온 혼합액은 0.5% v/v의 아세트산 용매에 0.5% w/v 농도의 키토산을 넣고 교반하여 용해시킨 후 0.5% w/v 농도의 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O를 추가 및 교반하여 제조하였다.

대면적 코팅 공정에서는 1200 mm 폭 및 100 m 길이의 PET 섬유 여재를 roll-to-roll 방식을 이용하여 창명산업 社에서 진행하였다. 금속산화물과 10% w/v 아크릴레이트 공중합체 분산용액에 10 m/min 속도로 1차 roll-to-roll 침지 및 압착 후 105 °C에서 건조하였다. 7.3 g/m²의 금속산화물이 코팅된 PET 여재(1200 mm × 100 m)를 키토산과 구리이온 혼합액에 2차 roll-to-roll 침지 및 압착 후, 용액으로부터 분리하여 105 °C에서 건조시켜 2차 코팅 섬유 여재를 제조하였다. 키토산과 구리이온 혼합액은 1.0% v/v의 아세트산 용매에 0.625% w/v 농도의 키토산을 교반하여 용해시킨 후 0.625% w/v 농도의 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O를 첨가 및 교반하여 제조하였다.

2.3. 표면 형태 및 원소 분석

PET 코팅표면의 형태와 조성 성분을 확인하기 위하여 에너지 분산형 X-선 분광기(energy disperse X-ray spectrometer, EDS)가 장착된 열전계방사형 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JSM-7000F, JEOL, Japan)을 이용하였다.

2.4. 항균 성능 분석

대장균 또는 황색포도상구균에 대한 항균 성능 시험은 섬유 재료의

항균성 시험방법(표준번호 KS K 0693:2016)에 따라 한국분석시험연구원에서 진행하였다. 표준면포를 대조군으로 사용하였으며 50 × 50 mm 크기의 대조군 및 시험군을 105 °C에서 15분간 고압멸균 시킨 후 대장균액(*Escherichia coli*, *E. coli*) 또는 황색 포도상구균액(*Staphylococcus aureus*, *S. aureus*)을 10⁵ ~ 10⁶ CFU/mL의 농도로 접종하였다. 균이 접종된 시편을 37 °C에서 지정시간 배양 후 증화 용액을 넣고 흔들여 균을 용출시켰다. 이후 추출된 균액을 생리식염수로 10배 희석 후 한천배지에 도말하여 배양하였으며 24시간 후 균 수의 콜로니(colony)를 세어 항균 성능을 비교하였다.

2.5. 항바이러스 성능 분석

인플루엔자 A 바이러스(H1N1)와 SARS-CoV-2 바이러스에 대한 사멸 시험은 섬유 제품의 항바이러스 활성 측정 규격(ISO18184:2019)의 절차에 따라 쥐케이알 바이오텍에서 수행하였다. 코팅되지 않은 PET 섬유 여재를 대조군으로 사용하였으며 20 × 20 mm 크기의 대조군 및 시험군을 121 °C에서 30분간 고압멸균 또는 UV 램프로 30분간 멸균 시킨 후 200 µL의 바이러스를 접종하였다. 인플루엔자 A 바이러스(H1N1, PR8 strain)의 접종농도는 2.96 × 10⁷ TCID₅₀/mL이며 SARS-CoV-2 바이러스는 3.83 × 10⁷ TCID₅₀/mL 또는 9.92 × 10⁷ TCID₅₀/mL 농도로 접종하였다. 실온에서 지정시간 접촉 후 0.7% tween 20이 포함된 배양 배지에 넣은 후 10배 연속 희석하여 적정 희석액을 제조하였다. 인플루엔자 A 바이러스의 경우 희석액을 MDCK (Madin-Darby Canine Kidney) 숙주세포에 감염시켰으며 SARS-CoV-2 바이러스의 희석액은 Vero-E6 숙주세포에 감염시켰다. 각 희석액을 5% 이산화탄소 조건 및 37 °C 하에서 3일간 배양 후 현미경을 통해

세포병변효과(cytopathic effect, CPE)를 관찰하였다. 대조군과 시험군에서 crystal violet 염색 시약에 의해 염색된 well의 수를 세어 Spearman-Kärber 방법으로 바이러스 감염가(Tissue Culture Infective Dose 50%, TCID₅₀)를 산출하고 바이러스 감소 농도(Log Reduction, LR)를 다음과 같이 계산하였다.

$$TCID_{50} = 10^{[A-50]/(A-B)]-a}$$

여기서 A, B는 각각 고희석액과 저희석액 쪽의 누적 양성률을 나타내며 a는 A를 구한 희석액의 상용로그 값을 나타낸다.

$$LR = L_U - L_T$$

L_U와 L_T는 각각 바이러스 대조군 및 시험군의 역가를 나타내며, 역가는 바이러스 감염가의 상용로그값(log₁₀TCID₅₀/mL)을 취하여 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면구조 특성

키토산, 구리, 및 금속산화물이 조건별로 침착된 PET 표면의 형태와 원소 조성 성분을 확인하기 위하여 주사전자현미경(FE-SEM)과 에너지 분산형 X-ray 분광분석기(EDS)를 이용하였다. Table 1과 Figure 1(a)에서 보는 바와 같이 PET 섬유 여재는 탄소(C), 산소(O)가 주요 원소로 검출된 반면, 0.5% w/v 농도의 키토산 용액에서 코팅된 PET의 경우 질소(N) 원소의 검출로 키토산의 도입이 이루어졌음을 알 수

Table 1. SEM-EDS Chemical Compositions of the Coated PET as Atomic %

Sample list	Coating condition ^a			Atomic %					
	Metal oxide (g/m ²)	Chitosan (% w/v)	Cu(II) (% w/v)	C	N	O	Ca	Cu	Fe
(a)	0	0	0	79.1	-	20.9	-	-	-
(b)	0	0.5	0	75.8	3.79	20.4	-	-	-
(c)	0	0.5	0.5	74.4	6.83	18.6	-	0.22	-
(d)	8.6	0	0	73.8	-	17.6	2.81	-	0.09
(e)	8.6	0.5	0	73.8	6.95	17.6	1.25	-	0.09
(f)	8.6	0.5	0.5	65.3	6.70	25.2	1.98	0.59	0.05
(g)	4.3	0.5	0.5	65.3	7.49	24.2	2.01	0.80	0.10
(h)	7.3	0.625	0.625	75.0	5.09	17.2	1.58	0.33	0.20

^aThe coating amount of metal oxide and the concentration of dipping solution for chitosan and Cu(II)

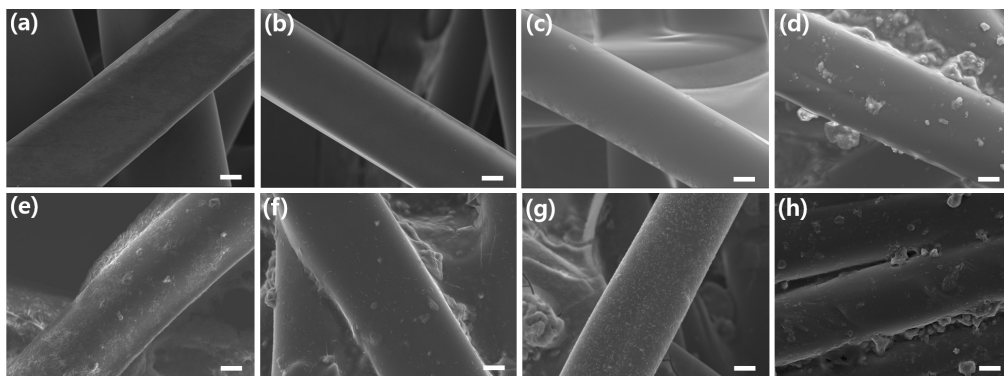


Figure 1. SEM images of the coated PET (a) - (h) textiles. Scale bar: 10 µm.

Table 2. The Antibacterial Activity of Coated PET Textiles against *E. coli* and *S. aureus*

Coating condition			Contact time (h)	^a Bacterial cell number (CFU/mL)	
Metal oxide (g/m ²)	Chitosan (% w/v)	Cu(II) (% w/v)		<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
0	0.5	0	18	6.4 × 10 ³	-
0	0	2	4	< 10	-
0	0	2	1	1.6 × 10 ³	-
8.6	0	0	18	< 10	-
8.6	0	0	1	2.2 × 10 ³	-
8.6	0.5	0	1	< 10	< 10
8.6	0.5	0	0.5	< 10	2.0 × 10 ²
8.6	0.5	0.5	0.5	< 10	< 10
4.3	0.5	0.5	0.5	< 10	< 10
0	0.5	0.5	0.5	1.2 × 10 ³	1.4 × 10 ³

^a < 10 CFU/mL indicates that bacteria were hardly detected by naked eyes on the culture media.

있다[Figure 1(b)]. 키토산(0.5% w/v)과 구리이온(0.5% w/v)이 동시 코팅된 PET의 표면에서는 질소(N) 및 구리(Cu) 원소가 동시에 발견되었다[Figure 1(c)]. Figure 1(d)와 같이 금속산화물이 코팅된 PET는 마이크로 사이즈의 복합입자 형태가 관찰되었으며 원소 조성에서는 탄소(C), 산소(O) 외에 칼슘(Ca)과 철(Fe)이 미량으로 포함되어 있는 것을 확인하였다. 금속산화물 코팅 PET 섬유 여재를 0.5% w/v 농도의 키토산 용액으로 코팅 시 입자 형태가 완화된 것을 관찰할 수 있으며, 키토산의 구성 원소인 질소(N)가 추가로 검출되었다[Figure 1(e)]. 금속산화물 코팅 시편을 키토산과 구리이온 혼합용액에 침지하여 코팅할 경우 역시 입자 형태가 완화된 표면이 관찰되었으며 질소(N)와 구리(Cu)가 검출되어 동시 침착이 이루어짐을 알 수 있다[Figure 1(f)-(h)].

3.2. 항균 성능 특성

PET 섬유 여재의 기능성 물질 코팅 농도 및 조합에 따른 항균 성능을 Table 2에 나타내었다. 항균 성능 평가는 섬유 재료의 항균성 시험 방법(표준번호 KS K 0693:2016)에 따라 진행하였다. 균주는 대장균 또는 황색포도상구균으로 10⁵~10⁶ CFU/mL의 농도로 접종하였고 대조군은 표준면포를 사용하였다. 코팅 물질의 조합에 따른 항균 성능을 비교 분석을 수행하고, 박테리아 및 바이러스 표면과의 정전기적 작용에 의한 구성물질 용출 및 DNA 손상 기작이 유사한 점에 착안 [17]하여 최적 조합 후보군에 대해 항바이러스 성능 평가를 진행하였다.

표준 면포 대조군과 코팅되지 않은 PET에 대장균을 18시간 접촉 후 배양 결과, 균 수는 10⁵~10⁶ CFU/mL로 확인되었으며 이는 접종농도와 유사한 균 수가 검출되어 항균 효과가 없는 것을 나타낸다[24]. 0.5% w/v 농도의 키토산이 코팅된 PET 섬유 여재를 대장균과 18시간 접촉 후 배양 결과 대장균 수는 6.4 × 10³ CFU/mL로 접종농도 대비 균 수가 감소됨을 확인하였다. 이는 키토산에 포함된 아민 기능기 때문이며 특히 아세트산에 의한 4차 암모늄은 박테리아 세포벽에 부착하여 세포막을 파괴하는 기작이 알려져 있다[25,26]. 더 나아가 키토산은 바인더 역할로서 PET 섬유 여재에 금속산화물 및 구리이온의 고정 안정화를 유도할 수 있고[22], 특히 다량의 수산화기와 아민기는 구리이온과의 배위결합을 통해 킬레이트를 형성하여 도입에 유리하다[27]. 구리 또한 항균 및 항바이러스 기능을 가진 물질로써 세포막

을 파괴하여 세포 구성물질을 용출시키거나 바이러스 DNA의 구조를 변형시켜 유전자 복제를 방해하여 사멸시킨다[21]. 그러나 2.0% w/v 구리 농도에서 코팅된 PET 표면의 경우 10 CFU/mL 미만으로 대장균 수를 감소시키기 위해서는 4시간 이상의 접촉이 필요하며 접촉시간을 1시간으로 제한할 경우 1.6 × 10³ CFU/mL 농도의 대장균이 검출되었다. 금속산화물을 단독으로 코팅하여 8.6 g/m² 침착량을 가진 PET의 경우 대장균과 18시간 접촉 후 대장균 수는 10 CFU/mL 미만으로 육안상 발견되지 않았다. 반면 1시간 접촉 후 배양 결과 균 수는 2.2 × 10³ CFU/mL로 접종농도보다 감소하지만 활성화된 대장균이 남아 있는 것을 확인하였다. 금속산화물의 평균 작용기작은 과산화칼슘(CaO₂)이나 과산화마그네슘(MgO₂)이 수분과 반응 시 생성되는 부산물인 산소 활성종과 과산화수소에 기반한다. 예로, 과산화칼슘은 수분과 반응하여 수산화칼슘과 함께 부산물로 산소 또는 과산화수소를 발생시키며 과산화수소는 펜톤 산화반응(Fenton oxidation)과 같이 철 이온 등을 촉매로 하여 하이드록시 라디칼을 생성하게 된다[16,18-20].

키토산, 구리이온, 및 금속산화물의 조합에 따른 항균 성능 비교 결과 8.6 g/m²의 금속산화물이 코팅된 PET을 0.5% w/v 키토산 용액에 침지하여 2차 코팅 시, 1시간 배양 후 대장균과 황색포도상구균은 < 10 CFU/mL 농도로 육안상 검출되지 않는 것으로 나타났다. 균 접종 후 접촉시간이 짧을수록 항균 활성이 더 높다는 전제하에 접촉시간을 30분으로 제한할 경우 대장균은 관찰되지 않았으나 황색포도상구균은 2.0 × 10² (CFU/mL) 농도로 검출되었다. 반면 0.5% w/v 키토산 용액에 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O를 추가하여 구리이온을 키토산과 함께 도입 시 대장균과 황색포도상구균은 모두 10 CFU/mL 미만의 농도로 사멸되는 것으로 확인되었다. 금속산화물의 침착량을 4.3 g/m²으로 감소시키더라도 0.5% w/v의 키토산과 0.5% w/v 농도의 구리가 같이 적용될 경우 대장균과 황색포도상구균 모두 30분 접촉조건에서 살균되는 것을 관찰하였다. 금속산화물을 제외하고 0.5% w/v 농도의 키토산과 구리를 코팅한 PET에서는 균과 30분 접촉 후 대장균은 1.2 × 10³ CFU/mL의 농도를 보이고, 황색포도상구균은 1.4 × 10³ CFU/mL의 농도로 검출되어 금속산화물 부재 시 항균 효과가 낮아짐을 확인하였다. 따라서 PET 섬유 여재의 균 검출 농도 10 CFU/mL 미만의 항균 성능을 위해 단일 항균 물질을 고농도로 사용하는 대신 항균 물질 조합으로 코팅량을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 균 접촉시간을 단축시킬

Table 3. The Antiviral Activity of Coated PET Textiles Against Influenza A (H1N1) and SARS-CoV-2

Sample	Contact time (h)	Virus	Average of infectivity titer ($\log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$)	Virus reduction of infectivity titer ($\log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$)	Efficiency of virus reduction (%)
non-coated PET	^d 0	Influenza A	5.778	-	-
non-coated PET	2	Influenza A	5.500	0.278	48.392
^a Coated PET	2	Influenza A	≤ 2.500	≥ 3.278	≥ 99.951
non-coated PET	^d 0	SARS-CoV-2	7.078	-	-
non-coated PET	2	SARS-CoV-2	6.603	0.475	66.499
^b Coated PET	2	SARS-CoV-2	≤ 2.500	≥ 4.578	≥ 99.997
^c Coated PET	2	SARS-CoV-2	≤ 2.500	^e ≥ 4.451	≥ 99.996
^c Coated PET	1	SARS-CoV-2	≤ 2.500	^f ≥ 5.417	≥ 99.999
^c Coated PET	0.5	SARS-CoV-2	≤ 2.667	^f ≥ 5.250	≥ 99.999

^a The coated PET was prepared by the immersion of metal oxide coated PET (8.6 g/m^2) into 0.5% w/v chitosan and 0.5% w/v $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solution mixture. ^b The coated PET was prepared by the immersion of metal oxide coated PET (10.0 g/m^2) into 0.5% w/v chitosan and 0.5% w/v $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solution mixture. ^c The coated PET was prepared by the roll-to-roll immersion of metal oxide coated PET (7.3 g/m^2) into 0.625% w/v chitosan and 0.625% w/v $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solution mixture. ^d Non-coated PET was recovered as soon as virus was inoculated. ^e $\geq 4.451 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ was induced from $6.951 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ infectivity titer of non-coated PET. ^f ≥ 5.417 and $\geq 5.250 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ was induced from $7.917 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ infectivity titer of non-coated PET.

수 있음을 보였다.

3.3. 항바이러스 성능 특성

항균성능 시험을 통해 도출된 코팅 물질 간 조합 조건에 대해 인플루엔자 A (H1N1) 바이러스와 SARS-CoV-2 바이러스의 제거성능을 섬유 제품의 항바이러스 활성 측정 규격(ISO18184:2019)에 따라 평가하고 결과를 Table 3에 정리하였다. 인플루엔자 A (H1N1) 바이러스는 Orthomyxoviridae 과에 속하며 본 연구에서는 8개의 RNA 분절을 가진 PR8 strain을 사용하였다. SARS-CoV-2는 Coronaviridae과이며 betacoronavirus로 분류되고, 분절되지 않은 양성 단일 가닥 RNA 바이러스이다[28]. 바이러스의 활성 확인은 숙주세포에 바이러스를 감염시킨 후, 50% 조직배양 감염량 분석법(Median tissue culture infectious dose assay, TCID_{50})으로 측정하였다[29]. 코팅 PET 시험군은 8.6 g/m^2 첨착량의 금속산화물이 코팅된 PET를 0.5% w/v 농도의 키토산과 0.5% w/v 농도의 구리를 포함하는 혼합용액에 침지 후 건조하여 제조된 시편을 대상으로 하였다. Influenza A (H1N1) 바이러스를 코팅되지 않은 PET 대조군과 코팅된 PET 시험군에 $2.96 \times 10^7 \text{ TCID}_{50}/\text{mL}$ 농도로 접종한 후, 2시간 뒤 수거하여 희석액을 제조하였다. 각 희석액을 MDCK (Madin-Darby Canine Kidney) 세포에 감염시켜 3일간 배양한 뒤 바이러스 역가를 산출하여 비교하였다. 코팅되지 않은 PET 대조군에 인플루엔자 A 바이러스를 접종한 직후 수거한 바이러스 역가의 평균값은 $5.778 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ 로 확인되었다. 이 값을 기준으로 하여 대조군과 시험군에 바이러스를 접종한 후 2시간 뒤 바이러스 역가의 차이를 통해 항바이러스 성능을 평가하였다. 코팅되지 않은 PET 대조군에 바이러스를 접종한 후 2시간 뒤의 바이러스 역가는 평균 $5.500 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ 로 나타났으며, 기준 바이러스 역가와 차이, 즉 바이러스 감소 농도(Log Reduction, LR)는 $0.278 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ 로써 바이러스 감소율은 48.392%로 측정되었다. 코팅 PET 시험군의 경우에는 바이러스 접종 후 2시간 뒤의 바이러스 역가 평균값이 $2.500 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ 이하로 관찰되었다. 따라서 기준 바이러스 역가와 시험군에 처리한 바이러스 역가의 차이는 $3.278 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ 이상으로 산출되어 바이러스 감소율은 99.951% 이상으로 나타났다.

SARS-CoV-2에 대한 항바이러스 성능 평가에서 코팅 PET 시험군은 10.0 g/m^2 의 금속산화물이 코팅된 PET를 0.5% w/v 농도의 키토산과 0.5% w/v 농도의 구리를 포함하는 혼합용액에 침지하여 제조된 시편을 이용하였다. 코팅되지 않은 PET 대조군과 시험군의 접종농도는 $3.83 \times 10^7 \text{ TCID}_{50}/\text{mL}$ 이며 각 희석액을 Vero-E6 세포에 감염시킨 뒤 3일간 배양 후 바이러스 역가를 산출하였다. 코팅되지 않은 PET 대조군에 SARS-CoV-2 바이러스를 $3.83 \times 10^7 \text{ TCID}_{50}/\text{mL}$ 농도로 접종한 직후에 수거한 기준 바이러스 역가의 평균값은 $7.078 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ 로 확인되었다. 대조군에 바이러스를 접종한 후 2시간 뒤의 바이러스 역가는 평균 $6.603 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ 로 나타났으며, 기준 바이러스 역가와 차이, 즉 바이러스 감소율은 $0.475 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ 로써 바이러스 감소율은 66.499%로 산출되었다. 반면 코팅 PET 시험군에 SARS-CoV-2 바이러스를 접종한 후 2시간 뒤의 바이러스 역가 평균은 $2.500 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ 이하로 검출되어 기준 바이러스 역가 대비 바이러스 감소 농도는 $4.578 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ 이상이고, 이는 바이러스 감소율 99.997% 이상임을 의미한다. 대면적 코팅 방식을 이용하여 제조한 PET 섬유 여재의 SARS-CoV-2에 대한 항바이러스 효능 또한 평가하였다. 시험군은 7.3 g/m^2 의 금속산화물이 roll-to-roll 공정을 통해 코팅된 PET를 0.625% w/v 농도의 키토산과 0.625% w/v 농도의 구리를 포함하는 혼합용액에 2차 roll-to-roll 침지 및 압착하여 제조된 시편을 대상으로 하였다. 코팅되지 않은 PET 대조군으로부터 도출된 기준 바이러스 역가($6.951 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$) 대비 2시간 접촉 후 바이러스 감소 농도는 $4.451 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ 이상으로 나타나 바이러스 감소율은 99.996%로 산출되었다. SARS-CoV-2 바이러스와의 접촉시간을 1시간과 30분으로 제한할 경우 기준 바이러스 역가($7.917 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$)와 시험군에 처리한 바이러스 역가의 차이는 각각 $5.417 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ 및 $5.250 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ 이상으로 측정되어 바이러스 감소율은 두 경우 모두 99.999% 이상으로 나타났다. 2시간 접촉 시 보다 향상된 저감 효율은 접종농도가 $3.83 \times 10^7 \text{ TCID}_{50}/\text{mL}$ 에서 $9.92 \times 10^7 \text{ TCID}_{50}/\text{mL}$ 로 높아진 것에 기인하며, 1시간 접촉 후 바이러스 역가는 $\leq 2.500 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ 으로 2시간의 경우와 동일함을 보였다. 30분 접촉 후 바이러스 역가는 $\leq 2.667 \log_{10}\text{TCID}_{50}/\text{mL}$ 로 1시간의 경우보

다 증가하나, 높은 바이러스 감소 농도(5.525 log₁₀TCID₅₀/mL)로 인해 99.999% 이상의 바이러스 감소율을 나타낸다.

앞서 언급한 바와 같이 금속산화물, 키토산, 및 구리이온이 다중 코팅된 PET 섬유 여재에 대해 인플루엔자 A 바이러스와 SARS-CoV-2 바이러스는 감소율은 모두 99.9% 이상임을 확인하였으며, 더 나아가 대면적 공정을 통해 2차 코팅된 PET도 SARS-CoV-2에 대해 높은 항바이러스 효과를 나타내어 마스크, 개인 보호용구, 및 공기 청정용 필터와 같은 항바이러스 직물 소재로서 응용될 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 금속산화물, 키토산, 및 구리이온이 다중 코팅으로 접착된 PET 섬유 여재의 항균 및 항바이러스 활성에 미치는 영향을 평가하였다. 구리이온과 같은 단독 물질의 고농도 사용 대신 다중 코팅 조합에 의해 항균 물질의 필요량을 감소시켰을 뿐만 아니라, 대장균과 황색포도상구균이 < 10 CFU/mL 농도 미만의 육안상으로 검출되지 않는데 필요한 균 접촉시간을 감소시킬 수 있음을 제시하였다. 금속산화물은 촉매반응에 의해 하이드록시 라디칼 등의 산소 활성종을 발생시킬 수 있으며 구리이온은 접촉 살균 효과를 가지면서 산소 활성중에 의한 박테리아와 바이러스의 손상을 촉진시킬 수 있다. 키토산은 구리이온의 배위결합을 통한 고정화 뿐만 아니라 아민기에 의한 살균 효과로 코팅 PET의 항균 효율 향상 효과를 보였다. 다중 코팅 PET 섬유 여재는 대장균과 황색포도상구균에 대한 항균 효과 외에도 인플루엔자 A(H1N1)와 SARS-CoV-2에 대해 99.9% 이상의 항바이러스 효과가 있음을 확인하였다. 대면적 roll-to-roll 공정을 적용하여 다중 코팅된 PET 또한 높은 항바이러스 활성을 나타내어 마스크, 의료 보호복 및 공기정화용 필터와 같은 항바이러스 섬유 여재 생산 관련 산업에 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 국토교통과학기술진흥원의 연구비 지원으로 수행되었습니다(22CTAP-C163614-02).

References

1. S.-B. Kwon, J. Park, J. Jang, Y. Cho, D.-S. Park, C. Kim, G.-N. Bae, and A. Jang, Study on the initial velocity distribution of exhaled air from coughing and speaking, *Chemosphere*, **87**, 1260-1264 (2012).
2. I. T. Yu, Y. Li, T. W. Wong, W. Tam, A. T. Chan, J. H. Lee, D. Y. Leung, and T. Ho, Evidence of airborne transmission of the severe acute respiratory syndrome virus, *N. Engl. J. Med.*, **350**, 1731-1739 (2004).
3. S. Ko, W. Jeong, D. Park, and S.-B. Kwon, Numerical analysis of droplets exhaled by train cabin passengers, *J. Odor Indoor Environ.*, **18**, 131-139 (2019).
4. N. van Doremalen, T. Bushmaker, D. H. Morris, M. G. Holbrook, A. Gamble, B. N. Williamson, A. Tamin, J. L. Harcourt, N. J. Thornburg, S. I. Gerber, J. O. Lloyd-Smith, E. de Wit, and V. J. Munster, Aerosol and surface stability of SARS-CoV-2 as compared with SARS-CoV-1, *N. Engl. J. Med.*, **382**, 1564-1567 (2020).

5. R. Hirose, H. Ikegaya, Y. Naito, N. Watanabe, T. Yoshida, R. Bandou, T. Daidoji, Y. Itoh, and T. Nakaya, Survival of severe acute respiratory syndrome coronavirus 2 (SARS-CoV-2) and influenza virus on human skin: importance of hand hygiene in coronavirus disease 2019 (COVID-19), *Clin. Infect. Dis.*, **73**, e4329-e4335 (2021).
6. A. J. Prussin, II, A. Vikram, K. J. Bibby, and L. C. Marr, Seasonal dynamics of the airborne bacterial community and selected viruses in a children's daycare center, *PLoS ONE*, **11**, e0151004 (2016).
7. M. Cloutier, D. Mantovani, and F. Rosei, Antibacterial coatings: Challenges, Perspectives, and Opportunities, *Trends Biotechnol.*, **33**, 637-652 (2015).
8. S. Ko, J.-Y. Lee, and D. Park, Recent progress of antibacterial coatings on solid substrates through antifouling polymers, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 371-378 (2021).
9. J. Y. Kim, H.-J. Park, and J. Yoon, Antimicrobial activity and mechanism for various nanoparticles, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 366-371 (2010).
10. K. Choi, T. Kim, S. Yun, J. Yoon, and J.-C. Lee, Development of antimicrobial N-halamine containing alkyl chain for paint, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 45-47 (2011).
11. R. Pemmada, X. Zhu, M. Dash, Y. Zhou, S. Ramakrishna, X. Peng, V. Thomas, S. Jain, and H. S. Nanda, Science-based strategies of antiviral coatings with viricidal properties for the COVID-19 like pandemics, *Materials*, **13**, 4041 (2020).
12. S. Jung, J.-Y. Yang, E.-Y. Byeon, D.-G. Kim, D.-G. Lee, S. Ryoo, S. Lee, C.-W. Shin, H. W. Jang, H. J. Kim, and S. Lee, Copper-coated polypropylene filter face mask with SARS-CoV-2 antiviral ability, *Polymers*, **13**, 1367 (2021).
13. G. Borkow, R. W. Sidwell, D. F. Smee, D. L. Barnard, J. D. Morrey, H. H. Lara-Villegas, Y. Shemer-Avni, and J. Gabbay, Neutralizing viruses in suspensions by copper oxide-based filters, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **51**, 2605-2607 (2007).
14. G. Borkow, S. S. Zhou, T. Page, and J. Gabbay, A novel anti-influenza copper oxide containing respiratory face mask, *PLoS ONE*, **5**, e11295 (2010).
15. K. Imai, H. Ogawa, V. N. Bui, H. Inoue, J. Fukuda, M. Ohba, Y. Yamamoto, and K. Nakamura, Inactivation of high and low pathogenic avian influenza virus H5 subtypes by copper ions incorporated in zeolite-textile materials, *Antivir. Res.*, **93**, 225-233 (2012).
16. M. Versoza, J. Heo, S. Ko, M. Kim, and D. Park, Solid oxygen-purifying (SOP) filters: A self-disinfecting filters to inactivate aerosolized viruses, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **17**, 7858 (2020).
17. R. Davis, S. Zivanovic, D. H. D'Souza, and P. M. Davidson, Effectiveness of chitosan on the inactivation of enteric viral surrogates, *Food Microbiol.*, **32**, 57-62 (2012).
18. Y. Xue, X. Gu, S. Lu, Z. Miao, M. L. Brusseau, M. Xu, X. Fu, X. Zhang, Z. Qiu, and Q. Sui, The destruction of benzene by calcium peroxide activated with Fe(II) in water, *Chem. Eng. J.*, **302**, 187-193 (2016).
19. X. Zhang, X. Gu, S. Lu, M. L. Brusseau, M. Xu, X. Fu, Z. Qiu, and Q. Sui, Application of ascorbic acid to enhance trichloroethene degradation by Fe(III)-activated calcium peroxide, *Chem. Eng. J.*, **325**, 188-198 (2017).
20. Y.-J. Chang, Y.-T. Chang, and C.-H. Hung, The use of magnesium peroxide for the inhibition of sulfate-reducing bacteria under anoxic

- conditions, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **35**, 1481-1491 (2008).
21. G. Grass, C. Rensing, and M. Solioz, Metallic copper as an antimicrobial surface, *Appl. Environ. Microbiol.*, **77**, 1541-1547 (2011).
 22. J. Yang, Z. Ao, H. Wu, and S. Zhang, Immobilization of chitosan-templated MnO₂ nanoparticles onto filter paper by redox method as a retrievable Fenton-like dip catalyst, *Chemosphere*, **268**, 128835 (2021).
 23. K. Hwang, Antiviral activity of chitosan, chitin and polysaccharides derived from seaweed, *J. Chitin Chitosan*, **25**, 93-104 (2020).
 24. S. Ko, Multifunctional surface coating using chitosan and its chemical functionalization, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **43**, DOI: 10.1002/bkcs.12600 (2022).
 25. J. J. T. M. Swartjes, P. K. Sharma, T. G. van Kooten, H. C. van der Mei, M. Mahmoudi, H. J. Busscher, and E. T. J. Rochford, Current developments in antimicrobial surface coatings for biomedical applications, *Curr. Med. Chem.*, **22**, 2116-2129 (2015).
 26. H. Tan, R. Ma, C. Lin, Z. Liu, and T. Tang, Quaternized chitosan as an antimicrobial agent: Antimicrobial activity, mechanism of action and biomedical applications in orthopedics, *Int. J. Mol. Sic.*, **14**, 1854-1869 (2013).
 27. K. Yu, J. Ho, E. McCandlish, B. Buckley, R. Patel, Z. Li, and N. C. Shapley, Copper ion adsorption by chitosan nanoparticles and alginate microparticles for water purification applications, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **425**, 31-41 (2013).
 28. T. Flerlage, D. F. Boyd, V. Meliopoulos, P. G. Thomas, and S. Schultz-Cherry, Influenza virus and SARS-CoV-2: pathogenesis and host responses in the respiratory tract, *Nat. Rev. Microbiol.*, **19**, 425-441 (2021).
 29. C. Cermelli, A. Cuoghi, M. Scuri, C. Bettua, R. Neglia, A. Ardizzoni, E. Blasi, T. Iannitti, and B. Palmieri, In vitro evaluation of antiviral and virucidal activity of a high molecular weight hyaluronic acid, *Viol. J.*, **8**, 141 (2011).

Authors

- Sangwon Ko; Ph.D., Senior Researcher, Transportation Environmental Research Department, Korea Railroad Research Institute, Uiwang 16105, Korea; sko@krri.re.kr
- Jae-Young Lee; Ph.D., Principle Researcher, Transportation Environmental Research Department, Korea Railroad Research Institute, Uiwang 16105, Korea; iyoung@krri.re.kr
- Duckshin Park; Ph.D., Chief Researcher, Transportation Environmental Research Department, Korea Railroad Research Institute, Uiwang 16105, Korea; dspark@krri.re.kr