

## 은이온 교환 A형 제오라이트로 부터의 은이온용출이 항균력에 미치는 영향

이 무 강 · 신 현 무 · 임 경 천\*  
경성대학교 공과대학 건설·환경공학부, (주) 실버라이트  
(2003년 8월 7일 접수; 2003년 12월 13일 채택)

### Effect of antibacterial activity on the elution of silver ions from A-type zeolite supporting silver ions

Mu-Kang Lee, Hyun-Moo Shin and Kyung-Cheun Lim\*  
Department of Civil and Environmental Engineering, Kyungsoong Univrsity, Busan 608-736, Korea  
\*Silverlite Int'l Co., Ltd., Changwon 641-090, Korea  
(Manuscript received 7 August, 2003; accepted 13 December, 2003)

An author has been known that A-type zeolite supported with silver ions has excellent antibacterial activity. However, it is no research of concern in the antibacterial activity of eluted silver ions. This study tested the elution of silver ions from A-type zeolite silver ions in deionized distilled water and NaNO<sub>3</sub> aqueous solution. In NaNO<sub>3</sub> aqueous solution of 74mM to 588mM, it was found that the concentration of silver ions and electric conductivity increased with the increasing concentration of sodium ions, and equilibrated at 15 min, and the ion exchange equilibrium coefficient, k, is  $1.3 \times 10^{-3}$ . However, deionized distilled water is not equilibrated to pass 6 months. A-type zeolite sodium ions showed no antibacterial activity. It was found that antibacterial activity was exhibited even at the concentration of 10 nM of eluted silver ions, and E-coli died with the incorporation of  $2.43 \times 10^8$  Ag ion/cell. antibacterial activity of A-type zeolite silver ions were mainly attributed to hydroxyl radical.

Key Words : Antibacterial activity, Silver ion, E-coli, Activated oxygen

#### 1. 서 론

최근에 환경과 위생에 대한 관심이 부각되어짐에 따라 무기항균제<sup>1,2)</sup>에 대해 많은 연구가 진행되고 있고 특히 항균 금속을 다양한 지지체에 이온교환, 흡착등의 방법을 사용하여 만든 교체 무기항균제<sup>3-6)</sup>의 개발에 더 많은 관심을 가지고 행하여 지고 있다. 특히 은이온을 물유리, 몬모리노라이트, 탄소섬유, 세라믹을 위시하여 제오라이트등을 지지체로 하는 다양한 종류의 항균제품들이 개발되어 항균제를 생활에 활용하는 분야는 점점 확대되어 가고 있는 실정이다. 이 중에서도 이온교환 능력이 뛰어난 제오

라이트를 지지체로 이용한 제품개발이 주를 이루고 있다.

대부분의 제오라이트는 Ag<sup>+</sup> 및 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>에 대하여 다른 양이온보다 이온교환이 대단히 잘 되는 특성을 가지고 있고, A형 제오라이트는 특히 이 특성이 현저하다. 이러한 특성을 이용하여 오폐수중의 중금속이온의 제거<sup>5)</sup>, 또는 세제의 빌더로서 경수의 연수화<sup>6)</sup>에 이용되어 지고 있다. 이 이온교환반응은 가역반응이기 때문에 은이온 교환 A형 제오라이트(이하 Ag-A로 표기)를 물에 넣으면 은이온이 용출된다. 이 때에 증류수, 수돗물, 우수, 해수, 생리적 식염수 등의 수용액의 종류에 따라 용출되는 은이온의 용출량은 달라진다.

현재, 무기항균제로서 널리 사용되어 지고 있는 Ag-A형 제오라이트의 항균에 대한 평가법<sup>7-9)</sup>과 항균성에 관한 연구<sup>10-12)</sup>가 가장 많이 행해지고 있다.

Corresponding Author : Mu-Kang Lee, Department of Civil and Environmental Engineering, Kyungsoong Univrsity, Busan 608-736, Korea  
Phone : +82-51-620-4731  
E-mail : leemk@star.ks.ac.kr

그러나 제오라이트의 본질인 이온교환을 기초로 한 은이온 용출에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구는 은이온 교환 A형 제오라이트의 수중에 서의 항균작용을 검토할 목적으로 대장균을 사용하여 초순수, 증류수 및 2차증류수를 이용하여 항균 실험을 행하고 용출평형상수를 구하기 위하여  $\text{NaNO}_3$  수용액을 사용하여 용출 은이온 농도에 대하여 검토하였고, Ag-A 제오라이트로부터 강력한 산화력을 가진 OH Radical의 발생에 대하여 검토하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 은이온교환 A형 제오라이트의 조제

은이온교환 A형 제오라이트는 시판(Nippon Chemical Industrial Co., LTD ZEOSTAR-NA100P)의 Na이온교환 A형 제오라이트(이하 Na-A로 표기)와 본 연구실에서 하동카오린을 원료로 하여 직접 합성한 A형 제오라이트를 사용하여 아래와 같은 방법으로 은이온교환A형 제오라이트(이하 Ag-A로 표기)를 조제하였다.

- 1) Na-A형 제오라이트 1g당 증류수 25ml을 넣고 교반하면서 분산시킴.
- 2) 1N의 질산을 사용하여 pH를 7로 조정.
- 3) 교환용량분 3wt%, 5.56wt%의 질산은 용액을 첨가하여 Na-A형을 Ag-A형으로 이온교환함.
- 4) 18시간 실온에서 교반한다.
- 5) 여액중의 은이온농도를 측정하여 이온교환의 완료를 확인한다.
- 6) 100% 이온교환이 완료되었을 때에는 고형물과 여액을 분리하여 120℃에서 고형물을 2시간 건조하여 Ag-A형 제오라이트를 얻는다.

### 2.2 원자흡광광도법에 의한 은이온 용출량의 측정

Ag-A형 제오라이트를 물에 넣었을 때에 용출되는 은이온의 정량은 원자흡광광도에 의해 분석하였다. 여기서 사용한 분석용 시약으로 원자흡광분석용 표준용액(KANTO KAGAKU제, Lot No.411E9207)을 고순도 이온교환수(비저항 16.7M $\Omega$ cm) 또는 초순수(비저항 18.2M $\Omega$ cm)로 희석하여 검량선을 만드는데 사용하였다.  $\mu\text{M}$ 단위의 은이온농도의 측정에는 프레임 원자흡광분석장치(HITACHI사, Zemann원자흡광광도계 Z-6100), nM단위의 은이온 농도는 흑연로 원자흡광분석장치(shimadzu사, GFA-4A)을 사용하여 측정하였다.

### 2.3 전도율 및 pH의 측정

전도율의 측정은 전도도셀CG-7001PL(Lot No. 203G,  $K_s=0.81/\text{cm}$ )와 CG-511B(Lot No. 205F,  $K_s=0.81/\text{cm}$ )가 부착되어 있는 디지털 전도도계

(TOUA DGG제, CM-20S)를 사용하여 실험을 행하였다. 그리고 pH는 pH meter(TOUA DGG제 HM-5S)로 측정하였다.

### 2.4 ESR에 의한 Radical의 측정

5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide(DMPO)을 트래핑제로 하는 스핀 트래핑법을 사용하여 Ag-A형 제오라이트로부터 용출된 은이온을 함유하고 있는 수용액에서 생성된 free radical의 검출을 전자스핀 공명법(Electron Spin Resonance, ESR)에 의해 실험을 행하였다. DMPO는 Labotec사의 고순도 DMPO를 사용하였다. Radical의 측정은 sample 용액 180 $\mu\text{l}$ 에 DMPO(원액 1ml:9.2M)20 $\mu\text{l}$ 을 가하여 교반하여 그중 30 $\mu\text{l}$ 을 ESR수용액 측정 전용셀(JEOL사, ES-LC12)에 취해 ESR장치(JEOL사, JES-REIX)에서 행하였다. 또한 햇빛, 형광등에 의한 영향을 피하기 위하여 이러한 것들을 차단한 상태에서 빛의 영향을 제거한 후 측정을 행하였다.

### 2.5 시험균주

대장균(E-Coli IAM 12115)을 사용하였다.

### 2.6 사용배지

배양용 액체배지는 Poly 펩톤(NIHON PHARM ACEUTICAL CO., LTD)5g과 glucose(KANTO PHARMACEUTICAL CO., LTD)2g을 1.0L 수돗물에 녹여 200ml씩 판구플라스크에 분취한후 실리콘 마개로 밀봉하고 기름종이로 산 뒤 121℃에서 15분간 멸균한 것을 사용하였다. 시약을 수돗물에 녹인 이유는 수돗물중에 함유되어 있는 미량원소가 미생물의 배양에 도움을 주기 때문에 사용하였다. 균수 측정용 고체배지는 디옥시코레이트(NIHON PHARM ACEUTICAL CO., LTD)배지를 사용하였다.

### 2.7 배양방법

대장균을 폴리펩톤 액체배지에 식균하여 25℃에서 12시간 교반하면서 배양하였다. 배양후 고속원심분리기(TOMY SEIKO사, RB-18IV)를 사용하여 6℃에서 10분간 10000rpm에서 균액으로부터 대장균을 원심분리하였다. 이것에 멸균증류수를 사용하여 균을 세정하였고 이 과정을 2회 반복 후 멸균이온교환수에 분산시켜 균을 보존하였다. 즉시 이 대장균의 현탁액을 흡광도(660nm)를 측정하여 미리 작성된 검량선으로부터 대장균수를 구해 시험수중의 대장균수가  $1 \times 10^6$  cells/ml가 되도록 대장균 현탁액의 첨가량을 계산하여 식균하였다. 이온교환증류수는 증류수 제조장치(ADVANTEC사, GSH-200)에 의해 수돗물을 원수로 하여 활성탄 필터, 이온교환수지를 통과시킨 후 증류하여 여기에 고순도 이온교환수지인 0.2 $\mu\text{m}$  멤브레인 필터를 통과시킨 물을

사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 초순수, 이온교환수에 대한 은이온의 용출특성

은이온 교환율을 3.0wt%로 이온교환시켜 만든 Ag-A 제오라이트를 초순수와 이온교환 증류수에 첨가하여 용출되어진 은이온 농도를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 보면 용출속도를 빠르게 하기 위하여 용액의 온도를 40℃로 조정하고, 액의 증발을 방지해 가면서 공기중 상압에서 완속교반(약 60rpm)으로 실험을 행하였다. 이 때에 은이온이 모두 용출되면 그 농도는 278μM이 된다.

먼저 초순수로 실험한 결과를 보면 교반시간(일)에 따라 용출되어 나오는 은이온의 농도는 교반시간에 따라 비례적으로 증가하지만 용출량은 극히 적어서 130일이 경과하더라도 2μM밖에 용출되지 않았다. 제조회사의 측정데이터에 의하면 초순수는 Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Al, Zn, Si의 양이온의 합계가 24ppb이고, Cl, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>등의 음이온이 25ppb 정도 함유되어 있다. 이러한 이온들이 서로 교환됨으로서 Ag-A형 제오라이트로 부터 은이온이 용출되어진다고 생각된다. 그러나 용출된 은이온 농도가 2μM은 216ppb로서 이 값은 초순수에 함유되어 있는 양이온과 비교하면 조금 크다. 이것으로 보아 이온 교환 뿐만 아니라 다른 현상도 일어나고 있다는 것

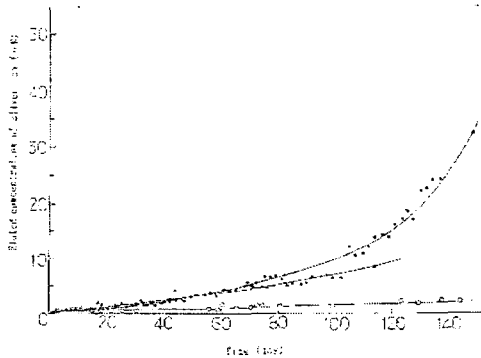


Fig. 1. The variation of eluted silver ion concentration in water from 3.0wt%Ag-A zeolites at 40℃.  
○: 1.0g 3.0wt%Ag-A zeolite in 1.0ℓ of ultra pure water  
●: 1.0g 3.0wt%Ag-A zeolite in 1.0ℓ of deionized distilled water  
▲: 1.0g 3.0wt%Ag-A zeolite in 1.0ℓ of tap water

을 암시하고 있다. 그 이유의 하나가 물의 해리라고 생각된다. 물의 해리에 의해 발생한 수소이온이 제오라이트에 들어가 이온 교환되기 때문에 은이온의 용출이 증가되어 진다고 생각된다. 또 다른 하나는 이산화탄소의 용해에 의해 수중에서 탄산이 생성되어지고 이것이 해리하여 수소이온을 발생시켜 이것이 은 이온의 용출을 증가시킨다고 생각된다.

이온교환증류수(비저항 0.154Ω·cm)의 경우는 교반시간변화와 함께 용출된 은이온 농도가 2차 함수적으로 증가하여 초순수보다는 용출량이 큰 것으로 나타났다. 이러한 결과로 보아 용액중에 존재하고 있는 이온들이 제오라이트로 부터 은이온을 용출시키는 원인으로 작용하고 있다는 것을 알 수 있었다.

#### 3.2. NaNO<sub>3</sub> 수용액에서의 은이온의 용출

Ag-A형 제오라이트의 용출평형속도상수를 검토하기 위하여 용액중에 양이온농도가 높으면 용출이 빨라질 것이라는 가정하에 해수 중에 함유되어 있는 양이온 양에 상당하는 588mM(5.0wt%)까지 Na이온을 가해 침전이 생기지 않도록 음이온에는 NO<sub>3</sub> 이온을 선택하여 용액중의 양이온농도의 영향에 대하여 검토하였다.

이온교환증류수에 NaNO<sub>3</sub>을 용해시켜 Table 1에 나타낸 바와 같은 특성을 가진 4종류의 수용액에 3.0wt%Ag-A형 제오라이트 0.5g을 각각 첨가하여 40℃에서 교반하였을 때, 모든 경우에서 은이온의 용출은 15분 후에는 평형상태에 도달함을 알 수 있었다.(Fig. 3)

용출평형에서의 NaNO<sub>3</sub> 수용액농도에 대한 용출평형시의 은이온 농도 및 전도율의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. 용액평형시의 은이온농도는 NaNO<sub>3</sub> 농도의 증가와 함께 비례적으로 증가함을 알 수 있었다. 다시 말하면 NaNO<sub>3</sub> 100mM당 용출은 6.5μM으로 용액중의 양이온 농도에 비례하여 용출되어 짐을 알 수 있다.

또한 전도율도 NaNO<sub>3</sub>의 용액농도가 상승함에 따라 비례적으로 증가하였다. 이것은 용액중의 Na이온이 억제되어 전도율의 상승에는 용출된 은이온농도의 증가가 직선적으로 기여하고 있음을 알

Table 1. Properties of NaNO<sub>3</sub> aqueous solution

NaNO <sub>3</sub> concentraton (mM)	electric conductivity (mS/cm)	pH
588	46.1	5.98
294	25.3	5.90
147	13.8	6.13
74	7.3	6.20

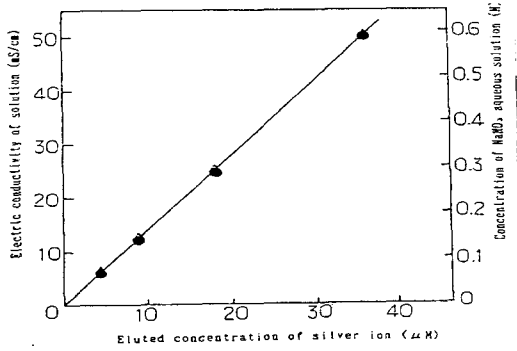


Fig. 2. Relationship between the electric conductivity and the concentration of eluted silver ions (●) and the concentration of NaNO<sub>3</sub> aq. solution(▲). 0.5g of 3.0wt%Ag-A type zeolite was added to 0.5ℓ of NaNO<sub>3</sub> aq. solution at 40°C.

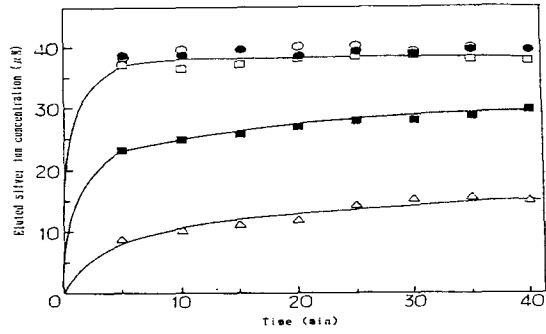


Fig. 3. The concentration of eluted silver ions for the added weight of 3.0wt%Ag-A type zeolite in 1.0ℓ of 588mM NaNO<sub>3</sub> aq. solution at 40°C.  
○: 20.0g, ●: 10.0g, □: 1.0g, ■: 0.5g, △: 0.1g

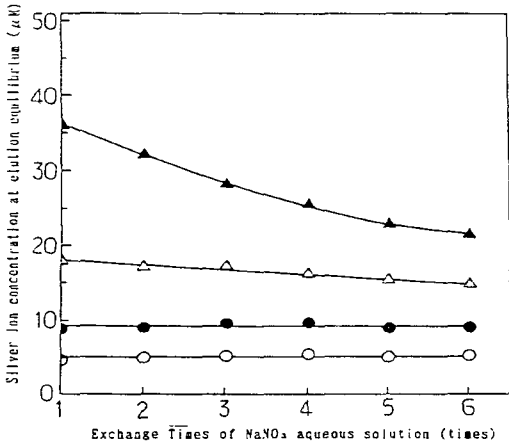


Fig. 4. Effect of the concentration of silver ions eluted from 3.0wt%Ag-A type.  
▲: 588mM, △: 294mM, ●: 147mM, ○: 74mM

수 있었다. 용액의 Na이온의 농도가 증가하면, Ag 이온외에 Na이온의 용출이 억제되고 3.0wt% Ag-A 형 제오라이트중에 이온교환되어 있던 Ag이온이 용액중의 Na이온과 이온교환되어 용출됨으로서 전도율이 증가하게 된다고 생각된다.

다음으로 588mM-NaNO<sub>3</sub> 1ℓ에 첨가한 3.0wt% Ag-A형 제오라이트 중량을 0.1g부터 20.0g으로 변화시켰을 때의 교환시간에 따른 용출은 이온농도를 Fig.3에 나타내었다.

첨가량이 0.1g, 0.5g의 경우는 용출평형에 도달하는 데는 시간이 필요하지만, 1.0g 이상 첨가한 경우는 5분후부터 평형에 도달하여 37.1μM의 평형농도를 유지하고 있음을 알 수 있다. 전도율도 Fig. 2와 같은 경향을 나타내었다.

### 3.3. NaNO<sub>3</sub>수용액 중에서의 Ag-A 제오라이트의 사용회수에 따른 은이온 용출량의 변화

3.0wt% Ag-A형 제오라이트가 어느 정도 실제 사용하는데, 실용성이 있는가에 대해 검토하였다. 용출평형상태로 된 용액으로부터 원심분리한 Ag-A 제오라이트에 Table.1에 나타난 4종류의 용액을 각각 동일량을 다시 첨가하여 은이온 용출조작을 계속하게 하였다. Fig.1과 동일한 조건에서 측정하였다. 그 결과는 Fig. 4와 같다.

Fig.4에서 보면 588mM-NaNO<sub>3</sub>의 경우에는 용액중에 이온교환 가능한 양이온이 많기 때문에 매회 마다 다량의 은이온이 용출해서 교환회수변화와 함께 용출평형 은이온 농도는 감소하였다. 294mM-NaNO<sub>3</sub>수용액의 경우는 6회의 교환을 거쳤음에도 불구하고 거의 일정한 용출은이온의 농도는 거의 일정하게 나타났다.

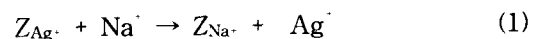
이온교환 회수에 따른 은이온의 총누적량을 Fig. 5에 나타내었다.

전부 은이 용출되어진다면 그 양은 278μM이 된다. 용출은이온 농도의 누적량은 거의 비례적으로 증가하고 고농도 일수록 증가폭이 크다는 것을 알 수 있다.

### 3.4. 용출평형정수에 대한 고찰

이상의 결과를 종합하여 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4로부터 용출평형정수 k를 구하였다. 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Ag-A형 제오라이트가 NaNO<sub>3</sub>에 의해 이온교환될 때, 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.



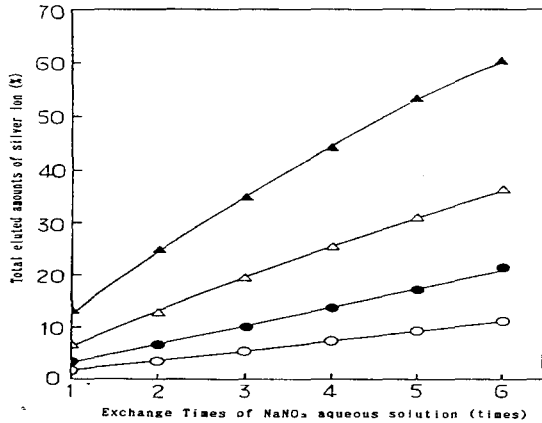


Fig. 5. Effect of the concentration NaNO<sub>3</sub> aq. solution of 0.5 l on the concentration of silver ions eluted from 0.5g of 3.0wt%Ag-A type zeolite at 40°C.  
▲: 588mM △:294mM ●:147mM ○: 74mM

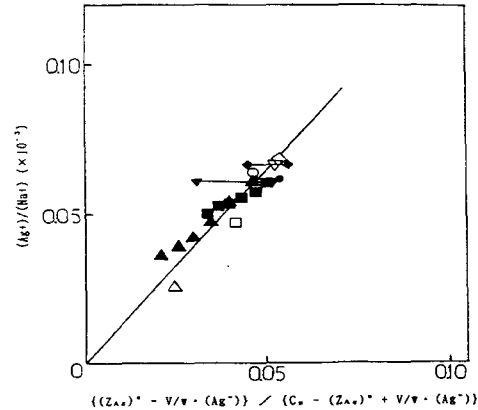


Fig. 6. Ion exchange equilibrium constant from 3.0wt%Ag-A aeolite by NaNO<sub>3</sub> solution.  
Fig. 2: ●  
Fig. 3: △:0.1g □:0.5g ○:1.0g ▽:1.0g ◇:2.0g  
Fig. 4: ▲: 588mM ■:294mM ▼:147mM ◆: 74mM

평형정수 k는 아래와 같이 나타낼 수 있고,

$$k = [Z_{Na^+}](Ag^+) / [Z_{Ag^+}](Na^+)$$

여기서 [ ]는 활동도, ( )는 농도를 나타내고 있다.

$$[Z_{Na^+}] = (Z_{Na^+}) / C_p$$

$$[Z_{Ag^+}] = (Z_{Ag^+}) / C_p$$

여기서 C<sub>p</sub>는 : 포화교환용량 (mole/g)

그러므로 식 (1)로부터 이온교환정수 k는 식 (2)로 된다.

$$k = (Z_{Na^+})(Ag^+) / (Z_{Ag^+})(Na^+) \quad (2)$$

또 Ag<sup>+</sup> 및 Na<sup>+</sup>의 흡착량에는 식 (3)의 관계가 있고 Ag<sup>+</sup>의 총량은 식 (4)의 관계가 성립된다.

$$(Z_{Na^+}) + (Z_{Ag^+}) = C_p \quad (3)$$

$$(Z_{Ag^+}) \cdot w = (Ag^+)V = (Z_{Ag^+})_0 \cdot w \quad (4)$$

여기서 w : 제오라이트의 중량 (g)

V : 액의 량 (ℓ)

(Z<sub>Ag<sup>+</sup></sub>)<sub>0</sub>: 초기의 Ag<sup>+</sup>량 (mole/g)

(Z<sub>Na<sup>+</sup></sub>): 액중의 Ag<sup>+</sup>농도(mole/ℓ)

식 (3), (4)로부터 식(5), (6)로 된다.

$$(Z_{Ag^+}) = (Z_{Ag^+})_0 - V/w \cdot (Ag^+) \quad (5)$$

$$(Z_{Na^+}) = C_p - (Z_{Ag^+})_0 + V/w \cdot (Ag^+) \quad (6)$$

식(5), (6)을 식(2)에 대입하면, 식(7)이 된다.

$$k = \{C_p - (Z_{Ag^+})_0 + V/w (Ag^+)\} / \{(Z_{Ag^+})_0 - V/w (Ag^+)\} (Na^+) \quad (7)$$

식(7)을 변형하면 식 (8)이 된다.

$$(Ag^+) / (Na^+) = k \{ (Z_{Ag^+})_0 - V/w (Ag^+) \} / \{ C_p - (Z_{Ag^+})_0 + V/w (Ag^+) \} \quad (8)$$

여기서, 첨가 Na<sup>+</sup>농도에 대하여 용출 Ag<sup>+</sup>농도는 대단히 작기 때문에 (Na<sup>+</sup>)로서는 첨가 (Na<sup>+</sup>)을 농도로 사용가능하다. 또한, C<sub>p</sub> 및 (Z<sub>Ag<sup>+</sup></sub>)<sub>0</sub>는 제오라이트A의 조성식 및 Ag<sup>+</sup>의 이온교환율로부터 산출하면 각각 C<sub>p</sub> = 5.48 × 10<sup>3</sup> mole/g, (Z<sub>Ag<sup>+</sup></sub>)<sub>0</sub> = 0.28 × 10<sup>3</sup> mole/g로 된다.

식 (8)을 사용하여 종축을 (Ag<sup>+</sup>) / (Na<sup>+</sup>), 횡축을 { (Z<sub>Ag<sup>+</sup></sub>)<sub>0</sub> - V/w · (Ag<sup>+</sup>) } / { C<sub>p</sub> - (Z<sub>Ag<sup>+</sup></sub>)<sub>0</sub> + V/w · (Ag<sup>+</sup>) }로하여 plot하면 slope로부터 이온교환평형정수 k가 구해지고, 그 값이 1.3 × 10<sup>3</sup> 이 됨을 알 수 있다.

### 3.5. Ag-A형 제오라이트의 이온교환증류수, 증류수에서의 항균작용

은이온교환 A형 제오라이트의 수중에서의 항균작용의 제1단계로서 이온교환증류수 및 증류수에 있어서의 항균성에 대하여, 대장균을 사용하여 특히 용출 은이온 농도에 주목하여 검토하였다.

먼저 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 은이온을 교환시키지 않은 Na-A형 제오라이트에 대해 항균작용을 실험한 결과는 Fig. 7과 같다.

Fig. 7에서 보면 Na-A형 제오라이트는 항균성능 없다는 것을 알 수 있다.

다음으로 하동카오린으로부터 제조한 은이온 교환A형 제오라이트의 항균성능에 대하여 검토를 하

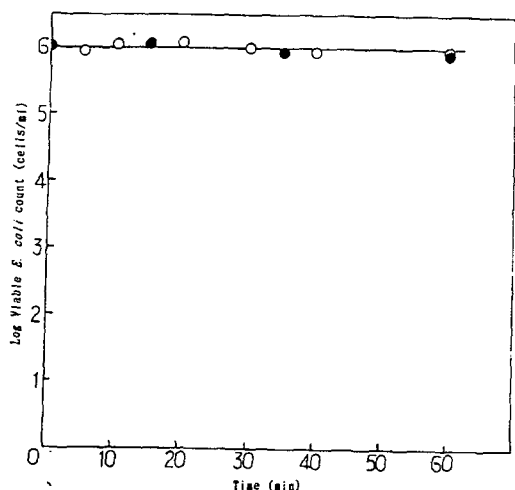


Fig. 7. Antibacterial activity of Na-A zeolite powder against E-coli IAM12115 in deionized distilled water.  
 ○ : 3.0 mg Na-A type zeolite  
 ● : control of viable E-coli

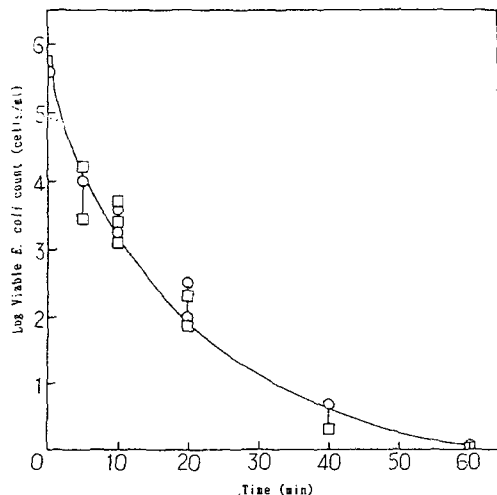


Fig. 8. Comparison of antibacterial activity of 3.0wt% Ag-A type zeolite produced from Hadong Kaolin, and from Na-A zeolite.  
 ○ : 3.0wt% Ag-A zeolite produced from Hadong Kaolin  
 □ : 3.0wt% Ag-A zeolite produced from Na-A zeolite

였다.

이온교환 증류수 200ml 중에 3.0wt% Ag-A형제오라이트 3mg을 첨가해 20분후 대장균 배양액을 넣고 시간변화에 의한 대장균의 생존수를 조사하였다. 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에서 보면 ○는 하동카올린을, □는 시판되는 A형 제오라이트(제오스타 NA\_100P)를 이온교환시킨 것을 나타내고 있다. 시간변화와 함께 생존대장균수는 감소됨을 알 수 있고 60분 처리하면 두가지 모두 완전히 사멸되었다는 것을 알 수 있고 항균력은 거의 동일하다는 것을 알 수 있었다.

다음으로 항균작용에 대한 Ag-A형 제오라이트 양 변화의 영향에 대하여 검토한 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

25℃의 이온교환 증류수 200ml에 3.0wt% Ag-A형제오라이트를(powder) 1-3mg로 변화시켜, 시간변화에 따른 생존대장균수의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. □는 1mg, △는 2mg, ○는 3mg을 나타내고 생존대장균수는 첨가 제오라이트량의 증가와 함께 감소함을 알 수 있었다.

### 3.6. 대장균증의 은이온농도와 항균작용과의 관계

대장균 세포와 은이온과의 접촉에 따른 사멸현상을 규명하기 위하여 분말 Ag-A제오라이트 대신에 PE(Poly Ethylene)입자에 Ag-A 제오라이트 분말을 코팅한 성형체를 사용하였다. 4.5wt% Ag-A제

오라이트 7.2 mg(성형체)을 이온교환 증류수 200ml에 넣고 25℃에서 교반했을 때 용출되어 나오는 은이온농도와 생존대장균수의 시간변화를 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10을 보면, 5분에서 15nM, 10분에서 22nM, 20분에서는 43nM로 △으로 나타낸 수중에서의 용출 은이온농도는 거의 포물선 형태로 증가함을 알 수 있었다. 접촉시간이 20분일 때의 □의 대장균 현탁액을 첨가하면은  $6.2 \times 10^5$  cell/ml로 되었다. 접촉시간이 30분일 때의 생존대장균의 수는 10분간 동안  $5.3 \times 10^4$  cell/ml로 약 90%이상 감소하였다. 한편○의 대장균을 포함한 수중의 총용출 은이온농도는 30분에서 57nM로 추정되어 지고 대장균의 첨가에 관계하지 않고 포물선상으로 증가해 은이온의 용출은 계속되어 지고 있는 것으로 보여 진다. 그러나, 이때의 용액을 0.45μm 멤브레인 필터로 용액과 대장균을 분리시키면 용액 중에 남은 용출 은이온 농도는 43nM로부터 25nM로 감소한 만큼은 대장균 쪽에 분리, 다시 말하면 대장균 쪽에 함유되어 있음을 시사하고 있다. 그 은이온 양은 ○의 곡선과 △의 곡선과의 차로써 나타내어 질 수 있다. 은이온의 항균성은 총용출이온농도가 nM의 2자리수 정도에서도 충분히 발휘되어 20분간 생존대장균수가  $6.2 \times 10^5$  cell/ml에서  $7.0 \times 10^2$  cell/ml로 99.9%감소되었을 때에도 총용출 은이온농도는 높아도 73nM이

은이온 교환 A형 제올라이트로부터 은이온용출이 항균력에 미치는 영향

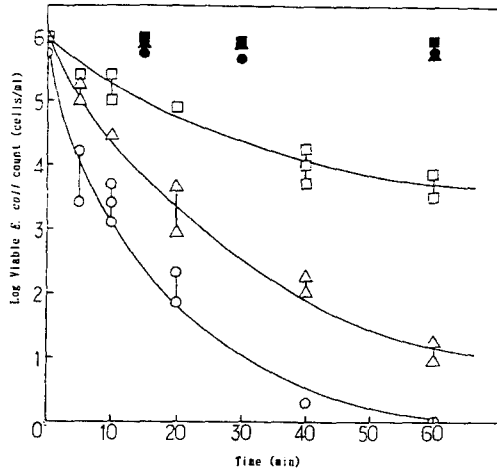


Fig. 9. Antibacterial activity of 3.0wt%Ag-A zeolite powder against E-coli IAM12115 in deionized distilled water.  
 □ : 1 mg    △ : 2 mg    ○ : 3 mg  
 ■, ▲, ● : control of viable E-coli

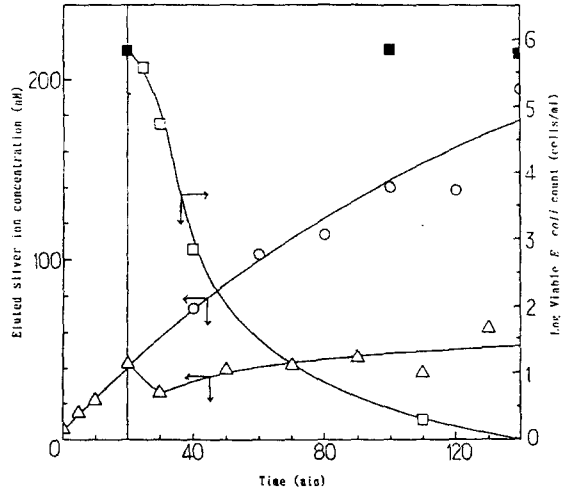


Fig. 10. Time course change in both the eluted concentration of silver ions from 4.5wt% Ag-A type zeolite and viable E-coli IAM12115 in deionized distilled water. Cell were incubated water at 25°C and 7.3mg zeolite(pelete).  
 △: concentration of silver ion eluted in solution  
 ○: concentration of silver ion in both the solution and the incorporation in E-coli  
 □: viable E-coli count    ■: control of viable E-coli

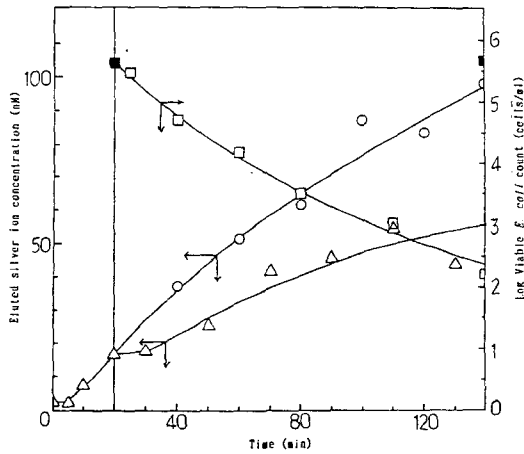


Fig. 11. Time course changes in both the eluted concentration of silver ions from 4.5wt% Ag-A type zeolite and viable E-coli IAM12115 in distilled water. Other legends are the same as that in Fig.7.

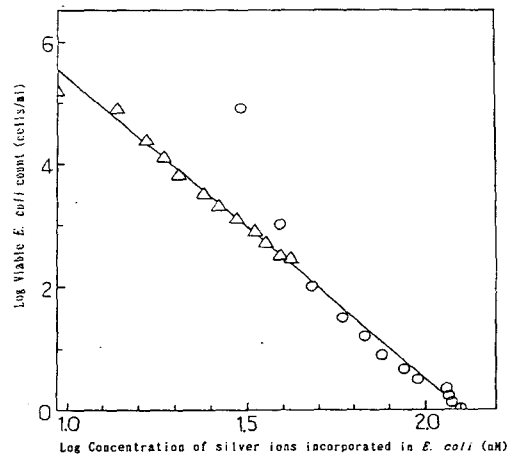


Fig. 12. The effect of silver ions incorporation on viability of E-coli IAM12115.  
 ○: deionized distilled water  
 △: distilled water

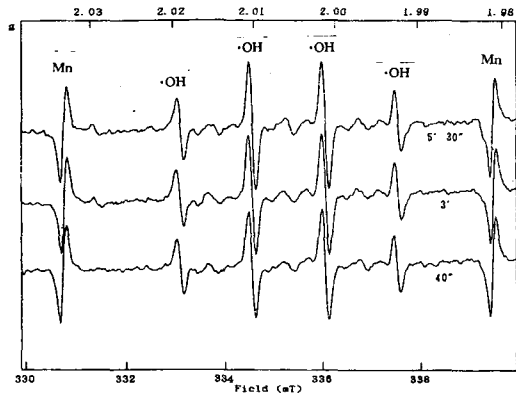


Fig. 13. The change of ESR spectral by reaction time at concentration of silver ion (12.8 $\mu$ M) eluted from deionized distilled water.  
 concentration of silver ion : 3.08 ppm(12.8 $\mu$ M)  
 Amount of sample : 180 $\mu$ l 9.2M-DMPO 20 $\mu$ l

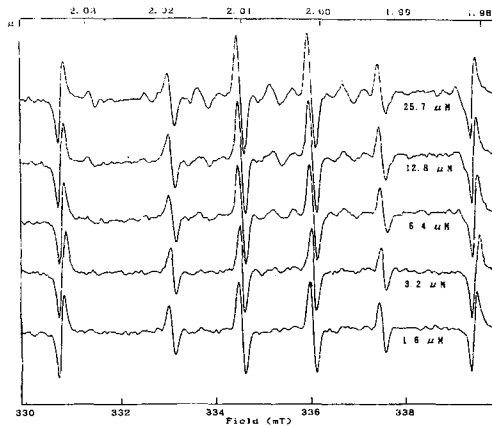


Fig. 14. The change of ESR spectral on reaction time 5 minute 30 sec at the various concentration of silver ion eluted from deionized distilled water.  
 Amount of sample : 180 $\mu$ l 9.2M-DMPO 20 $\mu$ l

었다. 또한, 전이온농도는 시간변화와 함께 증가함에 대해 용액중에 남아있는 용출은이온농도 (그림중  $\Delta$ 표시)는 거의 일정한 값을 나타내는 것으로 보아 수중으로 용출한 은이온은 거의가 대장균에 침투되어 있다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 11에는 이온교환증류수의 결과와 비교하기 위하여 증류수를 사용하여 Fig. 10과 동일한 방법으로 실험한 결과를 나타낸 것이다.

이온교환증류수와 동일한 경향을 보였지만 상세하게 분석해 보면 증류수의 경우가 은이온의 용출량이 조금 작음을 알 수 있다. 따라서 대장균에 침투한 은이온 농도(그림중의  $\circ$ 곡선과  $\Delta$ 곡선의 차)는 그만큼 생존대장균수(그림중  $\square$ )는 많게 나타남을 알 수 있었다. 용액중으로 은이온의 용출량이 크면 클수록 사멸대장균수도 크게 나타나는 것이 일반적인 상식이라 생각되지만 결과를 보면 왜 반대의 결과가 나타났는가는 증류수중의 공존양이온의 해독작용에 의한 것으로 생각되어 지지만 이후의 검토과제로 생각되어 진다.

다음으로 Fig. 10과 Fig. 11로부터 구한 대장균중의 은이온 농도와와의 관계를 Fig. 12에 나타내었다.

이온교환증류수를 사용한 결과 (그림중  $\circ$ )와 증류수를 사용한 결과(그림중  $\Delta$ )를 plot한 결과 하나의 직선에 집약됨을 알 수 있었다. 종축의 값이  $3.16 \times 10^5$  cell/ml가 1cell/ml로 될 때의 Fig의 횡축의 값은 0.128 $\mu$ M이 됨을 알 수 있었다. 이러한 값의 결과로부터 대장균은 평균  $2.43 \times 10^8$ 개 Ag/cell의 은이온이 침투하게 되면 완전히 사멸하게 된다는 것을 알

수 있었다.

### 3.7. 은이온용출수용액에 있어서 $\cdot$ OH Radical의 연속발생

용출 은이온에 의한 활성산소의 발현의 검토를 위하여 사용한 시료는 다음과 같이 조제하였다. 5.56wt%Ag-A제오라이트 1.0g을 100ml의 이온교환증류수에 첨가하여 때때로 교반해 가면서 37 $^{\circ}$ C에서 약 한달동안 방치하였다. 측정 2일전에 0.47 $\mu$ m의 멤브레인필터를 사용하여 액과 제오라이트를 분리한 뒤 원자흡광법으로 용출 은이온 농도를 측정하였을 때에 7.06ppm(65.4 $\mu$ M)이었다. 이 용액을 희석하여 3.08ppm으로 만든 것을 기액으로 하여 사용하였다.

먼저  $\cdot$ OH Radical의 연속발생에 대하여 검토하였다. 3.08ppm농도의 초기액의 측정시에 이온교환증류수를 가해 시료농도를 변화시켜 측정시간을 40초, 3분, 5분30초로 연속하여 ESR장치에 의해 연속적으로 측정하였다.

초기액을 2배 희석한 것에 대한 ESR측정 결과를 Fig. 13에 나타내었다.

그림에서는 DMPO-OH가 측정시간 40초부터 관찰되었다. 그리고 3분, 5분30초로 반응시간변화와 함께 ESR의 peak가 점점 크게 나타나는 것으로부터 은이온 용출수용액으로부터  $\cdot$ OH Radical이 연속적으로 발생됨을 알 수 있었다.

다음으로 반응시간을 5분30초로 고정하고 용출 은이온농도를 1.6-25.7 $\mu$ M로 변화시켰을 때, 다시 말하면 기액으로부터 16배까지 희석시켰을 때의 결과를 Fig. 14에 나타내었다.



Fig. 14에서 ·OH Radical은 은이온농도에 의존하여 발생되어짐을 알 수 있었다.

따라서 은이온교환 A형 제오라이트로 부터 항균력은 활성산소의 일종으로 강력한 산화력을 가진 ·OH라디칼에 의한 것으로 생각되어 진다.

#### 4. 결 론

은이온 교환A형 제오라이트에 대한 수계에서의 항균작용에 영향을 미치는 은이온의 용출에 대하여 검토한 결과, 다음과 같은 것들이 밝혀졌다.

- 1) 은이온의 용출농도와 시간은 물 1ℓ당 첨가한 제오라이트의 량과 용액중의 양이온농도에 의존한다. 3.0wt%Ag-A형 제오라이트 1.0g/ℓ에서는 용존 양이온의 농도가 72mM이상에서는 양이온 농도에 비례하여 용출되어 15분 이내에 용출평형에 도달하지만 사용수 및 초순수에서는 6개월이 경과하여도 평형에 도달하지 않았고, 이온교환정수, k의 값이  $1.3 \times 10^3$ 이 됨을 알 수 있었다.
- 2) 은이온을 함유하고 있지 않은 제오라이트에는 항균작용은 기대할수 없었고, 또한 하동카오린으로 제조한 A형 제오라이트와 일본산 Zeostar NA-100P를 은이온 교환시킨 것에 대한 대장균 실험에서 거의 동일한 항균성을 나타내었다. 그리고 은이온을 교환한 제오라이트로부터 용출된 은이온이 대장균에 부착 또는 수착되어 그 양이 평균으로  $2.43 \times 10^8$ 개 Ag<sup>+</sup>/cell로 되면 대장균이 사멸되어 항균성을 나타냄을 알 수 있었다.
- 3) 은이온교환 A형 제오라이트로 부터의 항균력은 활성산소의 일종으로 강력한 산화력을 가진 ·H, ·OH라디칼에 의한 것으로 생각되어 진다.
- 4) 은이온 용출수용액의 ESR측정 결과, ·OH Radical이 연속적으로 발생됨을 알수 있었고 ·OH Radical의 발생은 용출 은이온 농도에 의존한다

는 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2003학년도 경성대학교 특별과제연구비에 의하여 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

- 1) 内田 眞志, 1993, 銀ゼオライトによる食品の品質保持技術, 防菌防黴, 22(3), 163.
- 2) 石谷孝佑, 1989, 食品の鮮度保持と保存技術Ⅱ, 工業技術會澤, 213-222pp.
- 3) 日本食品分析センター, 1993, 食飲料品用技能性素材有効利用技術シリーズ (銀ゼオライト) 3, 4pp.
- 4) 石谷孝佑, 1993, 微生物制御實用事典, 請談社, 478pp.
- 5) 竹林氏, 1986, ゼオライトの最新應用技術, CMC社, 245pp.
- 6) 萩原善次, 高山正彦, 1987, 抗菌性ゼオライト, ゼオライト誌, 4(4), 2-5.
- 7) 野雅弘, 1993, 電子스핀共鳴装置による活性酸素種・フリー라ジカル測定と水處理への應用, 造水技術, 19(4), 1-5.
- 8) 谷朝男, 1992, 第19回防菌防黴學會年次大會要旨集, 67pp.
- 9) 吉田 賞, 大谷朝男, 阿部辛雄, 毛山信助, 1992, 第19回防菌防黴學會年次大會要旨集, 66pp.
- 10) Barrer, M., 1987, Zeolites and Clay Minerals as sorbents and Molecular Sieves, Academic Press 18pp.
- 11) 澤辛子, 日高俊明, 松本七重, 1995, TRIggER, 日刊.工業新聞, 14(5), 6-33.
- 12) 田舜治, 大藺陸子, 1995, 第19回防菌防黴學會年次 會要旨集, 120pp.