

# One-pot 합성을 통해 천연 화합물이 삽입된 아미노클레이 제조 및 항균성 연구

김성열 · 최유성<sup>\*,†</sup>

(주)럭키산업 연구개발팀, \*조선이공대학교 생명환경화공과  
(2017년 4월 24일 접수, 2017년 6월 5일 심사, 2017년 7월 18일 채택)

## Preparation of Natural Chemicals Intercalated Aminoclay via One-pot Synthesis and its Antimicrobial Property

Seong Yeol Kim and Yoo-Sung Choi<sup>\*,†</sup>

R&D Team, Lucky Industry, Gwangsan-gu, Gwangju 62230, Korea

\*Department of Bioenvironmental & Chemical Engineering, Chosun College of Science & Technology, Dong-gu, Gwangju 61453, Korea

(Received April 24, 2017; Revised June 5, 2017; Accepted July 18, 2017)

### 초 록

본 연구에서는 마그네슘 이온 및 (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES)으로 표면에 amine group이 부착된 아미노클레이를 합성(AC)함과 동시에 천연 화합물인 프로폴리스 및 황련 추출물을 클레이 시트 사이에 삽입한 클레이를 합성(PIAC, CIAC)하였다. 주사전자현미경, 입도 분석법, FT-IR, TGA 및 XRD를 통해 클레이의 합성 및 천연 화합물의 삽입을 확인하였고, 특히 XRD data에서 천연 화합물의 삽입에 따른 층간거리(d-space)를 분석함으로써 명확하게 그 특성을 결정하였다. 또한 천연 화합물이 삽입된 클레이인 PIAC 및 CIAC의 경우 삽입되지 않은 아미노클레이(AC)에 비해 항균성이 향상된 것을 최소화해농도(MIC) 분석을 통해 확인하였다.

### Abstract

In this study, we synthesized the aminoclay (AC) with magnesium ions and 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES). At the same time, propolis intercalated aminoclay (PIAC) and coptis extract intercalated aminoclay (CIAC) were synthesized by intercalating natural chemicals between clay sheets. Clay synthesis and natural chemical intercalation were confirmed through SEM, particle size analyze, FT-IR, TGA and XRD. In particular, the characterization of intercalation of natural chemicals was determined by analyzing the interlayer distance from XRD data. The antimicrobial property of PIAC and CIAC was checked by minimum inhibitory concentration (MIC) test and increased compared with that of the pristine aminoclay (AC).

**Keywords:** natural chemicals, aminoclay, one-pot synthesis, clay intercalation, antimicrobial

## 1. 서 론

나노재료가 산업분야부터 일상생활까지 도입된 이후 여러 분야에 다양하게 사용되어져 왔다. 나노재료의 용도 확장 및 성능을 강화하기 위해 새로운 나노재료의 개발 및 합성[1], 첨가제로서의 활용[2,3], 그리고 유/무기 복합 나노재료[4,5]에 이르기까지 수많은 노력이 이루어져 왔다. 식품공학이나 조직재생 분야에서도 나노재료가 적용된 연구가 진행되고 있는데, 그중에서도 유용한 성분들을 나노재료에 함유하여 안정화하거나[6], 취급이 용이하도록 상태를 변화시키며[7], 표적 기관으로의 전달 및 방출을 조절하는 연구[2,4] 등이 활발하게 진

행되고 있으며 유용한 성분의 경우 약리활성을 갖는 저분자[8,9]부터 항균[1], 항산화 물질[10], 생체 고분자[11,12]까지 다양한 물질들이 연구에 사용되고 있다. 또한 최근 친환경 재료 및 천연 재료에 대한 관심과 기존 화학물질들의 부작용을 극복하기 위한 필요성이 요구되면서 안전성이 검증된 천연물 또는 천연 추출물을 사용하기 위한 연구들이 다양한 분야에서 이루어지고 있다[13,14].

다양한 나노재료 중에서도 유/무기 복합 재료는 하나의 재료로 다양한 기능을 수행할 수 있다는 장점 때문에 꾸준히 활발히 연구되고 있다. 특히 유기나노클레이[1], 메조포러스 나노입자[4], 바이오글라스[15] 등의 실란 화합물을 기초로 한 나노재료들은 합성과 동시에 표면에 작용기를 형성할 수 있어 추가적인 가공 및 변형이 용이하다. 또한 재료 내부에 천연 화합물, 약물, 단백질, 성장인자 또는 DNA와 같은 자극에 민감한 유용 성분들을 탑재할 경우 열 또는 산/염기와 같은 외부의 자극에 안정하며, 과도한 초기방출 없이 유용 성분의 지속적인 방출이 가능하다.

프로폴리스는 식물 유래의 천연 화합물로, 300여 종의 성분들이 풀

† Corresponding Author: Department of Bioenvironmental & Chemical Engineering, Chosun College of Science & Technology, Dong-gu, Gwangju 61453, Korea  
Tel: +82-62-230-8833 e-mail: usung12@cst.ac.kr

Table 1. Components of Natural Chemicals Intercalated Aminoclay

Sample Name	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O (g)	APTES (mL)	Propolis (g)	Coptis extract (g)
AC	4.06	6.22	-	-
PIAC	4.06	6.22	0.1	-
CIAC	4.06	6.22	-	0.1

Table 2. Microorganisms and Culture Medium Used for Antimicrobial Activity Test

Microorganism	Strain	Medium
<i>Escherichia coli</i>	KCTC 2571	Nutrient broth
<i>Staphylococcus aureus</i>	KCTC 3881	Nutrient broth
<i>Streptococcus mutans</i>	KCTC 3065	Brain-heart infusion broth

별에 의해 가공된 수지성화합물이 90% 이상을 차지하고, 꽃가루 등의 에스텔류, 유기물 및 미네랄 등이 5%로 구성된 지용성 복합체로 알려져 있다[16]. 프로폴리스 내 성분 중 플라보노이드가 다량 함유되어 있어 강력한 항균 효과를 가지며 항종양 및 항염 효과 또한 뛰어나다. 최근 연구 결과 면역증강 물질로도 활용 가능성이 뛰어난 것으로 평가되며[17,18], 장내 세균에 대해서는 항균 활성이 미미하기 때문에 경구투여 하더라도 비피더스균을 포함한 장내 세균에는 악영향을 끼치지 않아 안전성이 검증된 무독성 천연 항균 물질로 알려져 있다[19].

황련(Coptis)은 한의학에서 열성 염증 치료용 한약재로써 사용되어 왔으며, 최근 연구들에서 항균[20,21], 항암[22] 및 항산화[23] 효과가 있는 것으로 알려졌다. 황련의 성분에 대한 지속적인 연구에 의해 대표적인 성분이 알칼로이드성 berberine 외 9가지 알칼로이드 및 magnoflorine으로 밝혀졌으며[24], 대표적인 황련 성분 중 강한 항균 작용을 하는 성분은 berberine으로 황련의 대표적인 benzylisoquinoline형 알칼로이드이다[21]. Berberine은 위장 내의 세균, 진균 및 대장 내 대장균에 대한 항균력이 강하기 때문에 장 내에 정체된 내용물에 대장균이 작용하는 것을 억제하여 가스 생성을 방지하는 것으로 알려져 있다[20]. 또한 최근 연구 결과에 의하면 대장균뿐만 아니라 치아우식증과 치주질환 원인균에 대해서도 항균력이 우수한 것으로 밝혀졌다[21].

이전 연구에서 마그네슘을 중심으로 하여 실란 화합물과 함께 아민기가 표면에 부착된 아미노클레이를 합성하였고, 그에 대한 항균성을 조사하였고[1], 세포 무독성을 확인하였다[25]. 그러나 합성 이후에는 클레이 시트 간의 반 데르 발스 인력이 강하기 때문에 시트 사이로 화합물을 삽입하기 어렵다는 단점이 있다. 다른 연구에서도 반 데르 발스 인력을 극복하고 화합물을 삽입하기 위해서는 물속에 장시간 팽윤한 후 삽입하거나[26], 다른 저분자 화합물을 사용하여 강제로 시트 사이의 간격을 벌린 후 원하는 화합물을 삽입하는[27] 매우 번거롭고 복잡하며 시간 또한 오래 걸리는 과정들이 필수적이다. 본 연구에서는 클레이 시트 사이로 삽입 시에 요구되는 많은 단점들을 해결하기 위해 one-pot으로 삽입할 화합물과 클레이를 동시에 합성하였다. 특히 마그네슘 이온과 함께 amine group을 가진 유기 실란 화합물 중 하나인 (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES)를 사용하여 아미노클레이(aminoclay; AC)를 합성하였고, 내부에 삽입될 화합물로는 프로폴리스와 황련 추출물을 사용하여 아미노클레이 합성과 삽입을 one-pot 과정으로 동시에 진행하여 프로폴리스가 삽입된 아미노클레이(propolis-intercalated aminoclay; PIAC), 황련 추출물이 삽입된 아미노클레이(coptis extract intercalated aminoclay; CIAC)를 각각 합성하였다. 본 연구에서 합성된 PIAC 및 CIAC 클레이는 모두 강력한 항균제로 활

용이 가능하며, 특히 각종 플라스틱 및 고분자 수지 등의 소재에 함유되어 천연 항균성 첨가제로서 활용될 수 있을 것이다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

아미노클레이를 합성하기 위해 magnesium chloride hexahydrate (MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Duksan Pure Chemicals, 98%)와 (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES, Sigma-Aldrich, 99%)를 구매하여 추가의 정제 과정 없이 사용하였다. 에탄올(Duksan Pure Chemicals, 99.9%)은 합성 및 세척 용매로서 사용하였다. 아미노클레이 시트 사이로 삽입할 천연 화합물은 프로폴리스(Lustrel Laboratoires, 99.8%)와, 황련(Hansol Pharmacy Co., Ltd., 99%)을 구매하여 사용하였다. 프로폴리스는 추가의 정제 과정 없이 사용하였으나, 황련은 천연 유효성분 추출에 널리 쓰이는 메탄올추출법[28]을 통해 추출하여 황련 추출물을 확보하였다.

### 2.2. 천연 화합물이 삽입된 아미노클레이의 합성

Table 1에서 보여준 것처럼 PIAC 및 CIAC을 제조하기 위하여 에탄올 40 mL에 magnesium chloride hexahydrate 4.06 g (20.00 mmol)과 천연 화합물(프로폴리스, 황련 추출물)을 0.1 g 녹인 후, APTES 6.22 mL (28.10 mmol)를 한 방울씩 넣고 12 h 동안 120 rpm으로 교반하여 합성하였다. 천연 화합물이 삽입하지 않은 순수 아미노클레이(AC)는 천연 화합물을 첨가하지 않고 동일한 조건으로 합성하였다. 합성된 아미노클레이는 400 rpm에서 5 min 원심분리하여 상층액을 제거하고 에탄올 100 mL를 사용하여 세척 후 동결건조하여 수득하였다.

### 2.3. 분석

상기 방법으로 제조된 PIAC 및 CIAC 클레이를 정성적 및 정량적으로 분석하기 위해 Fourier-transform infrared spectrometry (FT-IR) 분광법을 이용하여 Nicolet iS10 (Thermo, US)를 사용하여 표면의 작용기들을 확인하였다. 또한 small-angle X-ray diffraction (SAXD) 분석을 통해 아미노클레이의 층간에 천연 화합물이 삽입되었는지를 확인하였다. SAXD 분석은 X'Pert3 powder (PANalytical, Netherlands)를 사용하였고, 스캔 범위는 3-10°/2theta로 0.4 °/min의 스캔 속도로 분석하였으며, 광원은 nickel-filtered Cu K $\alpha$  ( $\lambda$  = 0.154 nm)를 사용하여 측정하였다. PIAC 및 CIAC 클레이 내에 AC와 천연 화합물(프로폴리스, 황련 추출물)의 무게 비율을 확인하기 위해 Q50 (TA Instrument, US)를 사용하여 열중량 분석법(thermogravimetric analysis, TGA)으로

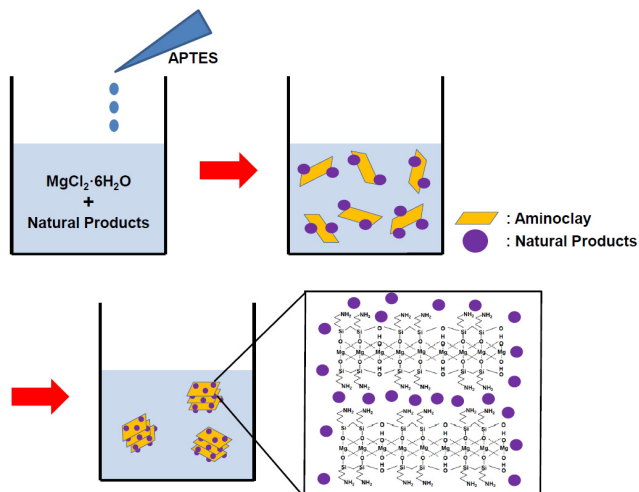


Figure 1. Schematic illustration of the synthesis of aminoclay intercalated with natural products.

분석하였으며, 대기 분위기에서 승온속도  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 상온부터  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 측정하였다. PIAC 및 CIAC 클레이의 입자 크기를 측정하기 위해 Zetasizer Nano ZS90 (Malvern, France)를 사용한 입도 분석법으로 분석하였다. 측정된 입자 크기를 시각적으로 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰하였다. SEM은 JSM-7800F Prime (JEOL Co. Ltd., Japan)을 사용하여 관찰하였다. 합성한 PIAC 및 CIAC 클레이의 항균력을 분석하기 위해 최소저해농도(minimum inhibitory concentration, MIC)를 측정하였다. Table 2에서 보여준 실험 조건처럼 항균 활성을 검토하기 위해 *Escherichia coli* KCTC 2571, *Staphylococcus aureus* KCTC 3881, *Streptococcus mutans* KCTC 3065 세 가지 균주를 시험균주로 선택해서 각각의 배지에 접종해  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $150\text{ rpm}$ 으로  $16\text{ h}$  배양하였다. OD660에서 흡광도를 측정 후  $1 \times 10^6\text{ CFU/mL}$ 가 되도록 희석을 하였다. AC, PIAC, CIAC 클레이 농도는 2,000, 1,500, 1,000, 750, 500, 250 ppm의 농도가 되도록 균배양액에 처리하였으며  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  incubator에서 overnight 배양한 후 고체배지에 도달하여 MIC 시험을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Figure 1에서 보여준 것처럼, 아미노클레이 합성 시에 천연 화합물이 존재하게 되면 클레이 시트가 합성된 후 천연 화합물이 단일 클레이 시트 표면에 흡착된다. 그 후 다른 클레이 시트와 반 데르 발스 인력으로 인해 맞붙게 되어 최종적으로 클레이 시트 사이에 천연 화합물이 삽입된 형태로 합성된다. 반면 천연 화합물을 첨가하지 않고 magnesium chloride hexahydrate와 APTES만을 사용하여 합성하게 되면 클레이 시트가 합성된 후 클레이 시트 간의 반 데르 발스 인력에 의해 서로 포개지게 된다. 합성된 아미노클레이는 (phyllo)silicate 구조를 가지게 되어 시트 형태의 결정성을 지니며, 매우 높은 밀도의 amine group이 시트 표면에 형성된다.

천연 화합물을 아미노클레이 층간에 삽입하기 이전에, 순수한 아미노클레이(AC)는 magnesium chloride hexahydrate와 APTES를 사용하여 합성하였다. 에탄올을 사용하여 세척 후 동결건조를 통해 흰색의 아미노클레이 분말을 수득하였다(Figure 2A). 수득한 아미노클레이 및 천연 화합물의 삽입과 동시에 합성된 클레이의 결정성 및 입자 크기에

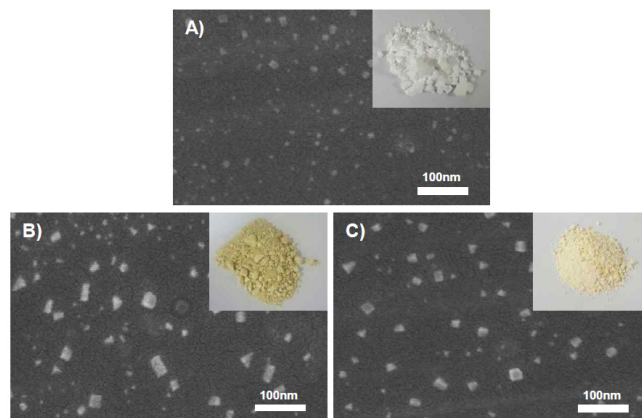


Figure 2. SEM images for A) AC, B) PIAC, C) CIAC. In the insets : photos of AC (the right upper inset of A, white color), PIAC (the right upper inset of B, green color) and CIAC (the right upper inset of C, yellow color).

천연 화합물이 미치는 영향을 알아보기 위해서 SEM (scanning electron microscope)을 이용하여 AC, PIAC 및 CIAC 클레이의 결정성 및 입자 크기를 비교하였다. Figure 2에서 보여준 바와 같이 천연 화합물 삽입 전후 모두 입자의 모폴로지가 각진 삼각형 또는 사각형과 같은 다각형 형태를 띠는 것으로 보아 결정성을 가지고 있으며 클레이 시트가 층상구조임을 확인할 수 있다. 또한 천연 화합물 삽입 전의 아미노클레이(Figure 2A)보다 삽입 후의 경우(Figure 2B and 2C)에 입자의 크기가 전체적으로 커진 것을 확인할 수 있다. 흥미롭게도 천연 화합물을 아미노클레이 층간에 삽입함에 따라 색깔의 차이로 명확하게 구분할 수 있다. 순수한 아미노클레이(AC)가 흰색을 띠는 반면, 천연 화합물 삽입 이후에는 천연 화합물에 따라서 색이 변하는 것을 확인하였다. 프로폴리스를 삽입한 아미노클레이의 경우 녹색을 띠며, 황련 추출물을 삽입한 아미노클레이의 경우 노란색을 띤다.

Figure 3은 입자 크기 및 분포를 측정하기 위해 입도 분석법을 통해 AC, PIAC, CIAC 클레이의 입자 크기분포를 나타내었다. Figure 3에서 보여준 것처럼 AC 클레이의 평균 입자 크기는  $39.7 \pm 1.2\text{ nm}$ , PDI (polydispersity index) 값은 0.132이며, PIAC 클레이의 평균 입자 크기는  $82.9 \pm 2.0\text{ nm}$ , PDI 값은 0.221, CIAC 클레이의 평균 입자 크기는  $93.4 \pm 1.9\text{ nm}$ , PDI 값은 0.127을 나타내었다. 천연 화합물을 함유하지 않은 아미노클레이(AC)보다 천연 화합물을 함유한 아미노클레이인 PIAC 및 CIAC 클레이의 경우 두 배 이상으로 입자 크기가 증가하였으며, Figure 2의 SEM 분석 결과와 유사한 결과값을 나타내었다. SEM 분석 결과 및 입도 분석 결과를 통해 평균 입자 크기는 천연 화합물의 삽입과 상관관계가 크다는 것을 보여주고 있다.

FT-IR과 TGA를 통해 합성한 아미노클레이의 정성적, 정량적 분석을 진행하였다(Figure 4). AC 클레이의 FT-IR 스펙트럼 결과 N-H stretch가  $3,700\text{ cm}^{-1}$ , C-H stretch가  $2,800\text{--}3,050\text{ cm}^{-1}$ , Si-C stretch가  $1,101\text{ cm}^{-1}$  그리고 Si-O-Si bend가  $1,013\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났으며, Figure 1에서 보여준 AC 클레이의 구조와 일치하는 FT-IR 피크를 확인할 수 있었다(Figure 4a). 또한, AC 클레이에서 발견된 피크와 동일한 피크가 PIAC 및 CIAC 클레이에서도 명확하게 발견되었다. 그러나 프로폴리스 및 황련 추출물의 경우에 수많은 화합물의 복합체로 구성되어 있어 명확하게 단일 피크를 분석하기엔 어려우나, 특징적으로 프로폴리스에서는  $1,734\text{ cm}^{-1}$ 에서의 C=O stretch와 황련 추출물에서는  $1,143$

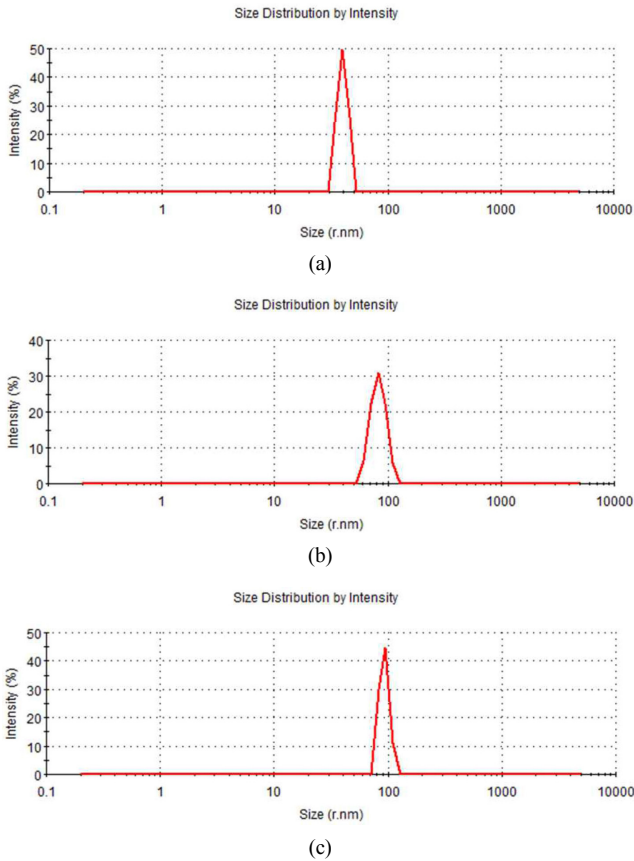


Figure 3. Particle size distribution of (a) AC, (b) PIAC and (c) CIAC.

cm<sup>-1</sup>에서 발견되는 C-O stretch를 각각 PIAC와 CIAC 클레이에서도 발견하였다. 천연 화합물이 아미노클레이의 질량에 비해 소량 삽입되었기 때문에 다른 피크는 아미노클레이와 overlapping되어 명확하게 확인하기 어려웠다. Figure 4b에서는 thermogravimetric analysis (TGA)를 통해 상온에서부터 800 °C까지의 열분해 분석 결과를 보여 주었다. AC 클레이의 경우 300-500 °C에서 대부분의 유기물이 열분해가 일어나며, 잔류 질량은 46.4%이다. 프로폴리스 또한 300-500 °C에서 대부분의 유기물이 열에 의해 분해되며, 약간의 무기물이 1.4% 가량 잔류한다. 황련 추출물은 700 °C까지 천천히 열분해가 일어나며 잔류 질량은 0.5%로 대부분이 유기물로 이루어져 있음을 확인하였다. PIAC 및 CIAC 클레이의 경우 AC에 비해 잔류 질량이 약 10% 정도 낮으며 각각 37.7, 39.3%이다. TGA 분석으로 측정된 잔류 질량 값을 통해 프로폴리스는 AC 내에 8.7 wt%, 황련 추출물은 7.1 wt% 삽입되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 5는 SAXD분석을 통해 AC 클레이와 PIAC 클레이, AC 클레이와 CIAC 클레이를 각각 비교한 XRD 스펙트럼이다. AC 클레이의 경우 층간거리(d-space)  $d_{001} = 1.44 \text{ nm}$  ( $2\theta = 6.14^\circ$ )의 값을 관찰하였으나, PIAC 클레이의 층간거리는  $d_{001} = 1.59 \text{ nm}$  ( $2\theta = 5.54^\circ$ )로 클레이 시트 간의 거리가 0.15 nm 더 떨어진 것을 확인하였다. CIAC 클레이 또한 층간거리가  $d_{001} = 1.67 \text{ nm}$  ( $2\theta = 5.29^\circ$ )로 AC 클레이에 비해 0.23 nm 떨어진 것을 확인하였다. 이와 같은 결과로 인해 프로폴리스 및 황련 추출물과 같은 천연 화합물이 클레이 시트가 포개진 이후 단순하게 AC 클레이 입자 표면에 흡착된 것이 아닌, 시트가 포개지기 전에 단일 클레이 시트 표면에 흡착되어 결과적으로 AC 클레이

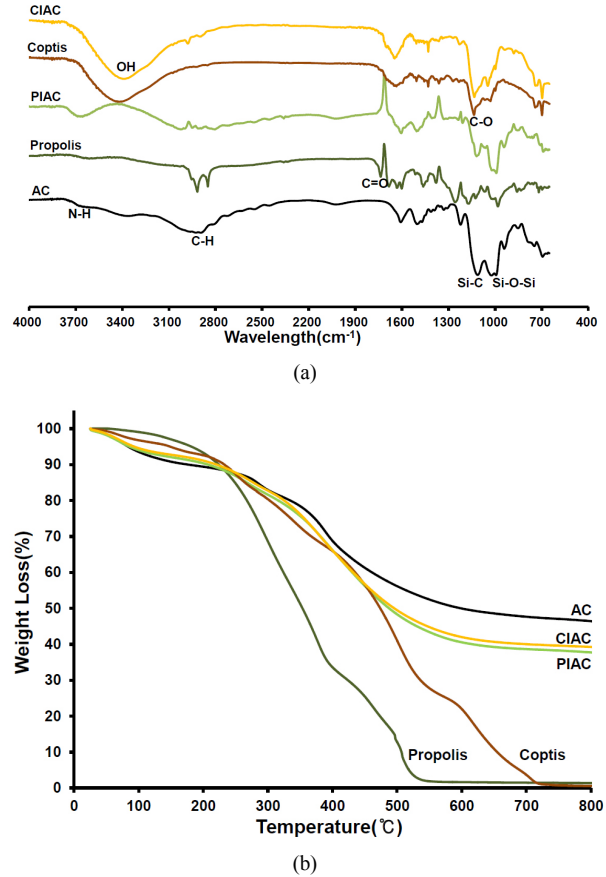


Figure 4. Characterizations of AC, Propolis, PIAC, Coptis and CIAC by (a) FT-IR and (b) TGA.

시트 사이로 천연 화합물이 삽입되었다고 판단된다.

클레이 표면에 amine group이 존재하면 우수한 항균력을 가진다는 연구가 보고된 바 있다[1,29]. 그렇기 때문에 본 연구에서 합성한 AC 클레이의 경우, 천연 화합물이 삽입되지 않은 그 자체로도 뛰어난 항균력을 가지는 것을 확인하였다. Table 3의 결과와 같이 AC 클레이의 최저저해농도(MIC)는 *E. coli* 및 *S. aureus*에 대해 1,000 ppm으로 확인되었고, *S. mutans*군에 대해서는 500 ppm으로 확인되었다. 프로폴리스가 삽입된 PIAC와 황련 추출물이 삽입된 CIAC의 경우 더 우수한 항균력을 가지는 것을 확인하였다. PIAC와 CIAC의 MIC 값은 *E. coli*와 *S. aureus*군에 대해 750 ppm이고, *S. mutans*군에 대해서는 각각 250, 500 ppm으로 항균성 천연 화합물을 삽입 시 AC 클레이에 비해 월등한 항균성을 가지는 것으로 조사되었다.

### 4. 결 론

본 연구에서는 magnesium chloride hexahydrate와 함께 유기실란화합물인 APTES를 사용하여 표면에 amine group을 가진 아미노클레이 (AC)를 합성하였으며, 프로폴리스와 황련 추출물과 같은 천연 화합물을 클레이 시트 사이에 one-pot으로 삽입과 동시에 합성하였고 합성된 클레이의 정성, 정량적 특성을 검토하였다.

삽입된 천연 화합물에 따라 클레이의 색이 변하는 특성을 확인하였고, SEM을 통해 관찰한 결과 클레이가 결정성을 가지고 합성되었음을 확인할 수 있었고 대략적인 크기를 관찰하였다. 크기를 명확하게

Table 3. Antimicrobial Effect By Natural Chemical Intercalated Aminoclays

	MIC (ppm)		
	AC	PIAC	CIAC
<i>Escherichia coli</i> KCTC 2571	1,000 ± 158	750 ± 112	750 ± 52
<i>Staphylococcus aureus</i> KCTC 3881	1,000 ± 64	750 ± 0	750 ± 118
<i>Streptococcus mutans</i> KCTC 3065	500 ± 0	250 ± 64	500 ± 112

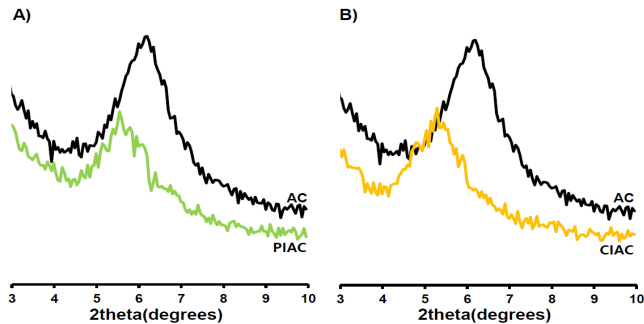


Figure 5. XRD spectrums of A) AC vs. PIAC and B) AC vs. CIAC.

확인하기 위해 입도 분석을 통해 AC 클레이는 39.7 nm, PIAC 클레이는 82.9 nm, CIAC 클레이는 93.4 nm로 천연 화합물의 삽입 후 입자의 크기가 확연하게 커진 것이 확인되었다. FT-IR, TGA, XRD 분석을 통해 클레이의 합성과 동시에 천연 화합물이 클레이 시트 사이에 삽입되었음을 확인하였다. XRD 데이터에서 천연 화합물의 삽입에 따라 층간거리(d-space)가 멀어지는 것을 명확하게 확인하였다. MIC 시험을 통한 항균성 분석 결과 AC 클레이의 경우에도 표면에 amine group이 있어 항균성을 가지고 있으나 천연 화합물이 삽입된 클레이의 경우 더 낮은 농도에서도 항균성을 가진다는 것을 확인하였다.

본 연구에서 합성한 천연 화합물이 삽입된 클레이의 우수한 항균성을 바탕으로 기존의 은 나노와 같은 독성을 가진 기존 항균제를 대체하는 천연 항균제로서 플라스틱 및 고분자 소재에 함유되는 등 공업적으로 다양한 분야에 활용할 수 있음을 보여주며, 천연 화합물 이외에도 각종 저분자, 단백질, DNA와 같은 다양한 소재에도 적용이 가능하다고 사료된다.

## 감 사

본 연구는 중소벤처기업부와 한국산업기술진흥원의 “지역특화산업 육성사업(R&D, R0005195)”으로 수행된 연구결과입니다.

## References

1. Y. Lee, Y. Choi, M. Choi, H. Yang, K. Liu, and H. Shin, Dual-end functionalized magnesium organo-(phyllo)silicates via co-condensation and its antimicrobial activity, *Appl. Clay Sci.*, **83-84**, 474-485 (2013).
2. S. Y. Kim, J. Hwang, J. Seo, and U. S. Shin, Production of CNT-taxol-embedded PCL microspheres using an ammonium-based room temperature ionic liquid: As a sustained drug delivery system, *J. Colloid Interface Sci.*, **442**, 147-153 (2015).
3. A. N. Upadhyay, R. S. Tiwari, and K. Singh, Microstructural and thermal investigations of carbon nanotube additive  $Se_{80}Te_{16}Cu_4$  glassy composites, *Mater. Lett.*, **164**, 449-451 (2016).
4. M. Eltohamy, J. Seo, J. Hwang, W. Jang, H. Kim, and U. S. Shin, Ionic and thermo-switchable polymer-masked mesoporous silica drug-nanocarrier: High drug loading capacity at 10 °C and fast drug release completion at 40 °C, *Colloids Surf. B*, **144**, 229-237 (2016).
5. S. Kim, S. Y. Kim, and U. S. Shin, Core-shell structure and closest packing of electrically conductive polymer/carbon nanotube hybrid: High electrical conductivity of bucky paper, *Compos. Sci. Technol.*, **126**, 78-85 (2016).
6. G. Wang, M. Yang, Z. Li, K. Lin, Q. Jin, C. Xing, Z. Hu, and D. Wang, Synthesis and characterization of Zn-doped MgAl-layered double hydroxide nanoparticles as PVC heat stabilizer, *J. Nanopart. Res.*, **15**, 1882-1890 (2013).
7. K. Fujioka, T. Iwamoto, H. Shima, K. Tomaru, H. Saito, M. Ohtsuka, A. Yoshidome, Yuri Kawamura, and Y. Manome, The powdering process with a set of ceramic mills for green tea promoted catechin extraction and the ROS inhibition effect, *Molecules*, **21**, 474 (2016).
8. C. A. Lipinski, F. Lombardo, B. W. Dominy, and P. J. Feeney, Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **46**, 3-26 (2001).
9. N. Krall, F. Preto, W. Decurtins, G. J. L. Bernardes, C. T. Supuran, and D. Neri, A small-molecule drug conjugate for the treatment of carbonic anhydrase IX expressing tumors, *Angew. Chem.*, **53**, 4231-4235 (2014).
10. Y. Tu, Q. Chen, S. Wang, A. Uri, X. Yang, J. Chu, J. Chen, B. Luo, X. Chen, S. Wen, and R. Pi, Discovery of lipoic acid-4-phenyl-1H-pyrazole hybrids as novel bifunctional ROCK inhibitors with antioxidant activity, *RSC Adv.*, **6**, 58516-58520 (2016).
11. S. Y. Kim, J. Hwang, and U. S. Shin, Preparation of nano/macroporous polycaprolactone microspheres for an injectable cell delivery system using room temperature ionic liquid and camphene, *J. Colloid. Interface Sci.*, **465**, 18-25 (2016).
12. C. H. Goh, P. W. S. Heng, and L. W. Chan, Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications, *Carbohydr. Polym.*, **88**, 1-12 (2012).
13. T. Kim, H. Kim, A. Choi, H. Choi, Y. Bae, and J. Oh, Preparation of nanopowder consisting of *Angelica gigas* nakai flower extract and anionic nanoclay, *Food Eng. Prog.*, **19**, 360-368 (2015).
14. D. J. Newman and G. M. Cragg, Natural products as sources of new drugs over the 30 years from 1981 to 2010, *J. Nat. prod.*, **75**,

- 311-335 (2012).
15. K. Jhang, Y. Wang, M. A. Hillmyer, and L. F. Francis, Processing and properties of porous poly(L-lactide)/bioactive glass composites, *Biomaterials*, **25**, 2489-2500 (2004).
  16. V. Bankova, Chemical diversity of propolis and problem of standardization, *J. Ethnopharmacol.*, **100**, 114-117 (2005).
  17. K. A. Elbakry, N. A. Omar, and S. M. Nasr, Immunohistopathological studies on rats injected with CCl<sub>4</sub> and treated with propolis and honey bee, *J. Pigment. Disord.*, Doi:10.4172/2376-0427.1000197.
  18. S. Babaei, S. Rahimi, M. A. K. Torshizi, G. Tahmasebi, and S. N. K. Miran, Effects of propolis, royal jelly, honey and bee pollen on growth performance and immune system of Japanese quails, *Vet. Res. Forum*, **7**, 13-20 (2016).
  19. S. Kim and H. Chung, Antimicrobial effects of propolis against oral microorganisms, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **45**, 370-375 (2013).
  20. J. Bae, Antimicrobial effect of *Plagiorhegama dubium* extracts on food-borne pathogen, *Korean J. Food Nutr.*, **18**, 81-87 (2005).
  21. S. Park, Y. K. Lim, and J. Kook, Antimicrobial effect of Coptidis rhizome extract against mutans streptococci and periodontopathogens, *Int. J. Oral Biol.*, **40**, 79-83 (2015).
  22. J. S. Ko, E. T. Ahn, K. H. Park, and J. G. Kim, Effects of adriamycin or CP-2 on the spleen of mouse implanted with ehrlich carcinoma cells: An autoradiographic study, *Korean J. Phys. Anthropol.*, **15**, 185-195 (2002).
  23. S. Hyun, S. Jung, M. Jwa, C. Song, J. Kim, and S. Lim, Screening of antioxidants and cosmeceuticals from natural plant resources in Jeju island, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **39**, 200-208 (2007).
  24. J. S. Rhee, H. K. Park, E. R. Woo, E. J. Lee, D. K. Ahn, W. S. Youn, and K. H. Shin, A study on extraction efficiency of berberine in *Coptidis rhizoma*, *Anal. Sci. Technol.*, **10**, 83-90 (1997).
  25. H. Han, Y. Lee, M. Lee, A. J. Patil, and H. Shin, Magnesium and calcium organophyllosilicates: Synthesis and in vitro cytotoxicity study, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 2564-2572 (2011).
  26. K. Haraguchi, Synthesis and properties of soft nanocomposite materials with novel organic/inorganic network structures, *Polym. J.*, **43**, 223-241 (2011).
  27. H. He, Y. Ma, J. Zhu, P. Yuan, and Y. Qing, Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration, *Appl. Clay Sci.*, **48**, 67-72 (2010).
  28. H. K. Kim and K. J. Joo, Antioxidant capacity and total phenolic compounds of methanol extract from *Zizyphus jujuba*, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **34**, 750-754 (2005).
  29. Y. Lee, E. Jin, S. W. Jung, Y. Kim, K. S. Chang, J. Yang, S. Kim, Y. Kim, and H. Shin, Utilizing the algicidal activity of aminoclay as a practical treatment for toxic red tides, *Sci. Rep.*, Doi:10.1038/srep01292.