

Antibacterial Properties of Poly-butylene Adipate Terephthalate With Zinc Pyrithione Composites

Tae-gyeun Kim¹, Woo-Suk Jung², Daesuk Bang^{1*} and Kwang-Hwan Jhee^{2*}

¹Department of Chemical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea

²Department of Chemistry and Bio-Science, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea

Received June 25, 2024 / Revised August 12, 2024 / Accepted August 26, 2024

The continuous use of polymer materials has exacerbated waste and environmental challenges, spurring a growing interest in eco-friendly polymers, especially biodegradable polymers. These polymers are gaining attention for their potential as antimicrobial agents, particularly in fields like food packaging a need further underscored by the recent COVID-19 pandemic. This study focuses on the development of an antibacterial polymer by combining poly-butylene adipate terephthalate (PBAT) with zinc pyrithione (ZnPt). The antibacterial properties were assessed through turbidity analysis, the shaking flask method, and the film adhesion method. The antibacterial activities of the composites with varying ZnPt% (w/w) contents (0, 0.1, 0.3, and 0.5) were evaluated against *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). Results revealed that even at a low concentration of 0.1% (w/w), the composites demonstrated significant antibacterial activity against both Gram-positive bacteria (*S. aureus*) and Gram-negative bacteria (*E. coli*). Composites with ZnPt concentrations of 0.3% (w/w) or higher achieved over 99.999% antibacterial efficacy. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) analysis of the fracture surfaces of the composites confirmed the uniform distribution of ZnPt particles, ranging from 1-4 μm . Further FE-SEM analysis of bacterial suspensions exposed to the composite surfaces showed clear evidence of cell wall destruction in both *E. coli* and *S. aureus*. As an antimicrobial biodegradable polymer, PBAT-ZnPt composites show great promise for applications in various sectors, including food packaging.

Key words : Antibacteria, biodegradation, eco-friendly polymer, food packaging, inorganic antibacterial agent

서 론

생분해성 고분자 연구는 환경 보호와 지속 가능한 개발의 필수적인 분야로 자리 잡고 있으며, 특히 플라스틱에 의한 환경 오염 문제를 해결하는 중요한 전략으로 각광받고 있다. 생분해성 고분자는 일반적인 플라스틱과는 다르게 자연조건 하에서 상대적으로 신속히 분해되어 환경에 미치는 영향을 최소화한다. 이러한 특성 덕분에 생분해성 재료는 다양한 산업 분야에서의 응용 가능성을 크게 확대하고 있다.

최근 몇 년간 주목받고 있는 생분해성 고분자인 poly-butylene adipate terephthalate (PBAT)는 환경 보호를 강조하는 현대 사회에서 중요한 재료로 인식되고 있다[15, 25]. PBAT는 다양한 응용 가능성이 있으며, 특히 일회용 플라스틱 문제 해결을 위한 강력한 대안으로 주목받고 있다[9, 12]. 이러한 이유로 PBAT는 최근 식품 포장재로서의 연구에 집중되고 있으며, 무기항균제와 혼용하여 항균성 고분자 소재로서도 연구되고 있다[2, 18].

생분해성 고분자 연구와 함께 다양한 무기 항균제를 고분자 물질과 복합체로 제조하여 항균성 고분자로 이용하고자 하는 연구도 진행되고 있다[1, 4, 7, 14, 22]. 무기 항균제 중에서도 개인위생용품(삼푸, 바디 워시), 집 관리(페인트, 플라스틱) 그리고 의약품(피부 질환 치료제) 등 다양한 분야에서 사용되고 있는 zinc pyrithione (ZnPt)에 대한 연구가 활발하다. ZnPt를 고분자 물질에 첨가제로 사용하였을 경우, 형성되는 복합체의 항균성 및 기계적 성질의 영향에 대한 보고가 있다[19, 20, 23, 24]. ZnPt는 다른 무기 항균제에 비해 큰 입자 크기에서도 높은 항균 활성을 나타내며, 적은 함량을 사용하므로 기계적 물성과

*Corresponding authors

Tel : +82-54-478-7689, Fax : +82-54-478-7710

E-mail : dsbang@kumoh.ac.kr (Daesuk Bang)

Tel : +82-54-478-7837, Fax : +82-54-478-7710

E-mail : khjhee@kumoh.ac.kr (Kwang-Hwan Jhee)

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Table 1. Conditions of twin screw extruder

Twin screw extruder						
	Barrel 1	Barrel 2	Barrel 3	Barrel 4	Barrel 5	Die
Temperature (°C)	130	140	150	155	165	160

환경에 미치는 영향도 최소화할 수 있는 장점도 가지고 있다[13, 26].

본 논문에서는 PBAT와 ZnPt를 사용하여 복합체를 제작하여, ZnPt 함량에 따른 복합체의 형태학적 특성과 그에 따른 항균 특성의 변화를 확인하고자 하였다. 항균 활성은 탁도 분석법, 진탕 배양법, 필름 밀착법으로 측정하였다. 또한 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)를 이용하여 ZnPt 함량에 따른 복합체의 표면과 파쇄 단면, 그리고 ZnPt 함량에 따른 세균(그람 양성균 1종과 그람 음성균 1종)에 미치는 형태학적 분석을 진행하여 항균 활성의 과정을 가지적으로 확인하였다. 그리고 연구 결과에 따른 PBAT + ZnPt 복합체의 항균성 생분해 고분자로서 사용 가능성을 제시하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

Poly-butylene adipate terephthalate (PBAT)는 (주)코오롱인더스트리(Gumi, Korea)에서 중합한 것을 사용하였다. 무기 항균제로 사용된 ZnPt는 Lonza Japan (Tokyo, Japan)의 ZnPt (particle size = 7.48 μm)를 사용하여 제작한 LK신소재(Ulsan, Korea)의 마스터 배치(low density polyethylene (LDPE) : ZnPt = 8:2)를 사용하였다. PBAT와 가장 흡사한 물성적 특성을 지닌 LDPE를 이용한 마스터 배치를 통해 복합체의 물성적 변화를 최소화하였다. PBAT와 ZnPt의 화학분자구조는 Fig. 1에 나타내었다.

Yeast extract와 tryptone은 BD Biosciences (San Jose, CA, USA)에서, agar powder는 Duksan Chemicals (Busan, Korea)에서, glutaraldehyde와 osmium tetroxide는 Sigma-Aldrich

(St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다. *Escherichia coli* (*E. coli*, KCTC 2593)와 *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, KCTC 3881)는 한국미생물자원센터(Korean Collection for Type Culture, KCTC, Jeongeup, Korea)에서 분양 받아 사용하였다.

복합체 제조

PBAT와 ZnPt의 복합체 제조는 이축소형압출기(BA-11, screw diameter : 11 mm, L/D = 40, BAUTEK, Pocheon, Korea)를 사용하였다. Twin screw extruder에 사용된 압출기의 스크류 조합은 3-kneading disc block type (Fig. 2)이며, 압출기 배럴 온도는 배럴1에서 die까지 130-165°C (Table 1), 스크류 속도는 100 rpm으로 설정하였다. ZnPt는 적은 함량으로 높은 항균 활성을 나타내므로[27], ZnPt 함량이 0% (w/w), 0.1% (w/w), 0.3% (w/w), 0.5% (w/w)인 복합체를 제조하였다. 복합체의 함량 비율은 Table 2에 나타내었다. 복합체의 LDPE 함량은 ZnPt 마스터 배치의 성분 에 의한 함량이다.

탁도 분석법(Turbidity assay)

ZnPt% (w/w) 함량별(0, 0.1, 0.3, 0.5) 복합체의 항균 특성을 탁도 분석법으로 평가하였다[17]. 10×10×1 mm의 복합체 시편을 사용하였다. *E. coli*와 *S. aureus*를 NB (Nutrient broth) 배지에 접종하여 37°C, 200 rpm 조건에서 진탕 배양기(Shaking incubator, SH-802F, Labotech, Daejeon, Korea)로 전 배양하였다. 전 배양한 균을 UV-visible spectrophotometer (Agilent 8453, Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, USA)를 이용하여 660 nm 에서 균의 탁도(Optical density, O.D)가 0.1인 시료를 채취하여, NB 배지로 1,000배 희석하여 사용하였다. 시험관에 2 ml씩 분취한 후, ZnPt 함량 별 복합체 시편을 추가하여 진탕 배양기에서 전 배양 조건과 같은 조건으로 6시간 배양하였다. 배양이 끝난

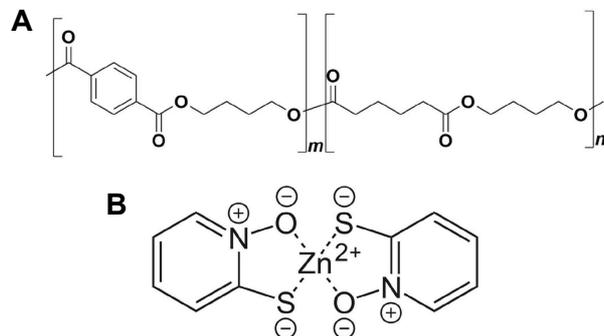


Fig. 1. Chemical structure of poly-butylene adipate terephthalate (A) and zinc pyrithione (B).

Table 2. Contents of composites

Contents (% (w/w))		
Poly-butylene adipate terephthalate (PBAT)	Low density polyethylene (LDPE)	Zinc pyrithione (ZnPt)
100	0	0
99.5	0.4	0.1
98.5	1.2	0.3
97.5	2.0	0.5

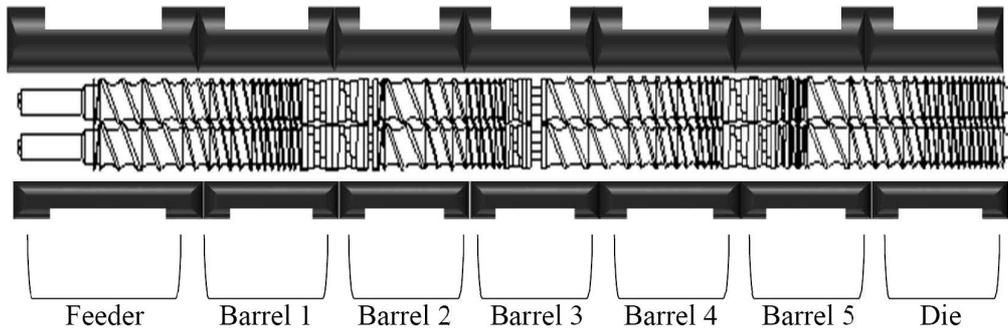


Fig. 2. 3-Kneading disc block type screw configuration of a twin screw extruder.

균 액 100 μ l를 채취하여 분광광도계로 OD_{660 nm}의 변화를 확인하였다.

진탕 배양법(Shaking flask method)

ZnPt% (w/w) 함량별(0, 0.1, 0.3, 0.5) 복합체의 항균 활성을 정량적으로 확인하기 위해서 진탕 배양법을 실시하였다[17]. 복합체 시편은 1 g 사용하였으며, 탁도 분석법과 동일하게 전 배양이 끝난 균 액을 분광광도계를 이용하여 OD_{660 nm} 값이 0.1인 균 액을 1,000배 희석하여 사용하였다. 시험관에 3 ml의 균 액과 1 g의 시편을 넣고, 진탕 배양기에서 6시간 동안 배양하여 시편이 균과 충분히 접촉할 수 있도록 하였다.

배양이 끝난 후, 각 균 액을 채취하여 NB 배지로 1,000배까지 희석한 다음, NB 고체 배지에 spreading하여 배양기(Incubator, SH-701, Labotech)에서 37°C, 24시간 동안 배양하였다. 배양이 완료된 NB 고체 배지에 생성된 콜로니(Colony) 수를 측정하였다. 항균 활성값은 (%) = ((A-B)/A)×100 로 계산하였다. A는 ZnPt를 함유하지 않는 무가공 시편의 24시간 후 생균 수의 평균치, B는 ZnPt를 함유한 항균 가공 시편의 24시간 후 생균 수의 평균치를 나타낸다[10, 11, 21].

필름 밀착법(Film adhesion method, JIS Z2801)

ZnPt% (w/w) 함량별(0, 0.1, 0.3, 0.5) 복합체의 항균성 고분자로서의 사용 가능성을 필름 밀착법으로 확인하였다[10]. 탁도 분석법과 진탕 배양법과 동일하게 전 배양된 OD_{660 nm}에서 0.1인 균 액을 NB 배지로 1,000배 희석하여 사용하였다. 희석된 균 액을 400 μ l씩 각 함량 별 복합체의 50×50×1 mm 시편 표면에 drop하여, 40×40×1 mm의 파라필름으로 균 액을 표면에 밀착시켰다.

필름으로 밀착된 시편을 배양기에서 37°C, 24시간 배양한 후, NB 배지 10 ml로 세척하였다. 세척한 균 액 100 μ l를 고체 NB 배지에 spreading하여 배양기에서 24시간 배양한 후 생성된 콜로니의 균 수를 측정하였다. 항균 활성값은 진탕 배양법과 같이 (%) = ((A-B)/A)×100 로 계산하였다. 균 수가 너무 많은 경우에는 균 액을 희석하여 정확한

균 수를 측정하였다.

FE-SEM 분석

먼저 시편의 표면에서 나타나는 항균 특성에 따라 ZnPt 0.1% (w/w), 0.3% (w/w) 복합체 시편의 표면을 전개방출형 주사 전자현미경(FE-SEM MAIA III Triglav™, Tescan Korea, Ltd., Seoul, Korea)으로 분석하였다.

그리고 ZnPt% (w/w) 함량별(0, 0.1, 0.3, 0.5) 복합체의 파단면을 FE-SEM으로 관찰하였다. 이때 PBAT의 높은 연성으로 파단면 제작은 액체 질소를 이용하였으며 백금으로 코팅하여 촬영하였다. ZnPt 함량에 따른 복합체 내부의 형태학적 변화와 복합체 내부의 실제 ZnPt 입자 크기를 확인하였다.

또한 ZnPt를 함유하지 않는 PBAT 펠렛(대조군) 0.9 g과 0.99 g에 ZnPt 0.1% (w/w) 복합체 펠렛 0.1 g, 0.01 g으로 처리하여 항균 실험 조건에서 *E. coli*와 *S. aureus*의 형태학적 이미지를 FE-SEM으로 관찰하였다[16]. ZnPt 0.1% (w/w) 복합체 펠렛의 0.1 g, 0.01 g에 함유된 ZnPt 무게는 0.01% (w/w), 0.001% (w/w) 복합체와 동일하다. 세균의 FE-SEM 관찰을 위해, 먼저 펠렛을 균과 6시간 동안 배양하여 충분히 접촉시킨 후, 배지를 제거하기 위해 배양액을 13,000 rpm으로 3분간 원심 분리하여 균을 phosphate buffered saline (PBS)로 3회 씻어냈다. 이후, 미생물의 형태를 유지하기 위해 1차 고정액으로 2.5% glutaraldehyde에 30분 동안 incubation을 한 후, PBS로 3회 씻어내어 glutaraldehyde를 제거한다. 그다음으로, 2차 고정액으로 1% osmium tetroxide에 60분 동안 incubation 한다. Osmium tetroxide를 제거하기 위해 washing 과정을 거치고, 탈수를 위해 에탄올 농도를 25%, 50%, 75%, 95%, 100%로, 점진적으로 높여가며 각각 5분 동안 incubation한 후, 원심 분리를 반복한다. 마지막으로 에탄올 100%에 재현탁한 미생물을 FE-SEM 시료거치대의 carbon tape 위에 drop하여 overnight 건조시키고 백금으로 코팅하여 관찰하였다.

통계학적 분석

본 실험에서 얻은 결과는 3회 이상 반복하여 얻은 평균

Table 3. Antibacterial activity results of turbidity analysis

Zinc pyrithione content (% (w/w))	Antibacterial activity (%)	
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
0	0	0
0.1	100±0	100±0
0.3	100±0	100±0
0.5	100±0	100±0

값을 나타내었다. 결과는 Student's *t*-test를 사용하여 분석하였으며, 통계적으로 유의미한 차이를 $p < 0.05$ 기준으로 나타내었다.

결과 및 고찰

탁도 분석법

탁도 분석법의 경우 생균 수를 직접적으로 측정할 수 없기 때문에 항균 활성값(%)으로 표기하였다(Table 3). 3회 이상의 실험에서 탁도 분석법 실험 결과, ZnPt가 포함된 모든 복합체에서 100%의 항균 활성이 확인되어 표준편차가 0을 나타내었으며, 특히 ZnPt 0.1% (w/w)의 적은 함량에서도 최고의 항균 특성을 보였다. 이축스크류 압출기를 사용하여 PBAT에 ZnPt를 첨가하여 성공적으로 항균성 고분자 복합체를 제작할 수 있음을 확인하였다.

진탕 배양법

진탕 배양법 실험 결과는 ZnPt 함량에 따른 생균 수의 변화, 즉 항균 활성값(%)으로 표기하였다(Table 4). 초기 생균 수는 $(2.0 \pm 0.1) \times 10^4$ CFU/mL를 사용하였고, ZnPt 0% (w/w) 함량의 복합체에서는 6시간 배양 후, *E. coli*는 $(2.4 \pm 0.3) \times 10^6$ CFU/mL, *S. aureus*는 $(2.5 \pm 0.2) \times 10^6$ CFU/mL로 증가하였다. 이는 ZnPt가 첨가되지 않은 복합체에서는 항균 활성이 발현되지 않음을 의미한다. 반면, ZnPt 0.1%(w/w)

Table 4. Antibacterial activity (%) values and viable bacteria numbers of shaking flask method with different contents of zinc pyrithione

Strain	Zinc pyrithione content (% (w/w))	After 6 hr shaking	Antibacterial activity (%)
<i>Escherichia coil</i>	0	$(2.4 \pm 0.3) \times 10^6$	0
	0.1	$(1.2 \pm 0.4) \times 10^3$	99.94±0.01
	0.3	0±0	100±0
	0.5	0±0	100±0
<i>Staphylococcus aureus</i>	0	$(2.5 \pm 0.2) \times 10^6$	0
	0.1	$(1.4 \pm 0.3) \times 10^3$	99.93±0.01
	0.3	0±0	100±0
	0.5	0±0	100±0

함량의 복합체에서는 *E. coli*와 *S. aureus*의 6시간 배양 후에는 *E. coli*와 *S. aureus*의 생균 수가 각각 $(1.2 \pm 0.4) \times 10^3$ CFU/mL, $(1.4 \pm 0.4) \times 10^3$ CFU/mL로 검출되었다. 이 경우 항균 활성값(%)은 *E. coli*는 99.94±0.01, *S. aureus*는 99.93±0.01로 높은 수준의 항균 활성을 나타내었다. ZnPt 함량이 0.3% (w/w) 및 0.5% (w/w)로 증가한 복합체에서는 3회 이상의 실험에서 모두 탁도 분석법과 동일하게 100%의 항균 활성이 확인되었다. 따라서 표준편차 값을 0으로 표시하였다(Table 4). 따라서, ZnPt 함량에 따른 고분자 복합체의 항균 활성값(%)은 모두 99.93% 이상을 기록하였으며, 이는 고분자 복합체가 항균 특성 기준을 충분히 충족함을 확인시켜 준다.

실험에서 사용한 항균성 고분자 복합체의 경우 0.1% (w/w)의 매우 낮은 ZnPt 함량으로도 강력한 항균 활성을 나타내었다. 이에 따라 더 낮은 함량의 복합체를 제작하여 실험하고자 하였다. 그러나 고분자 복합체의 압출 공정에서 재료의 weight loss로 0.1% (w/w) 미만으로 특정하여 제작이 불가하여 실험을 실행하지 못하였다[6]. 일반적으로 고분자 복합체는 0.5–1.0% (w/w) 범위에서 항균성을 테스트한다[1, 3, 7, 14, 22].

필름 밀착법

필름 밀착법 실험 결과, *E. coli*와 *S. aureus*에 대하여 ZnPt를 함유하지 않는 복합체(대조군)에서는 수 많은 콜로니가 확인되었으나(Fig 3A, 3E), ZnPt가 포함된 복합체 모두 콜로니가 관찰되지 않아(Fig 3B-3D, 3F-3H), 매우 높은 항균 활성이 관찰되었다. 또한, 이와 같은 결과를 항균 활성값(%)으로 표현하면(Table 5), 모든 복합체에서 100%의 항균 활성값(%)을 나타내었다. 3회 이상의 실험에서 생균 수가 검출되지 않아 표준편차 값을 0으로 표기하였다. 항균성 고분자로 사용하기 위해서 일반적으로 항균 활성값(%)이 99% 이상의 값을 가져야 하므로, ZnPt가 포함된 모든 복합체는 항균성 고분자로 사용하기에 적합한

Table 5. Antibacterial activity (%) values and viable bacteria numbers of film adhesion method with different contents of zinc pyrithione

Strain	Zinc pyrithione content (% (w/w))	After 24 hr adhesion	Antibacterial activity (%)
<i>Escherichia coil</i>	0	$(2.4 \pm 0.2) \times 10^9$	0
	0.1	0±0	100±0
	0.3	0±0	100±0
	0.5	0±0	100±0
<i>Staphylococcus aureus</i>	0	$(3.5 \pm 0.1) \times 10^9$	0
	0.1	0±0	100±0
	0.3	0±0	100±0
	0.5	0±0	100±0

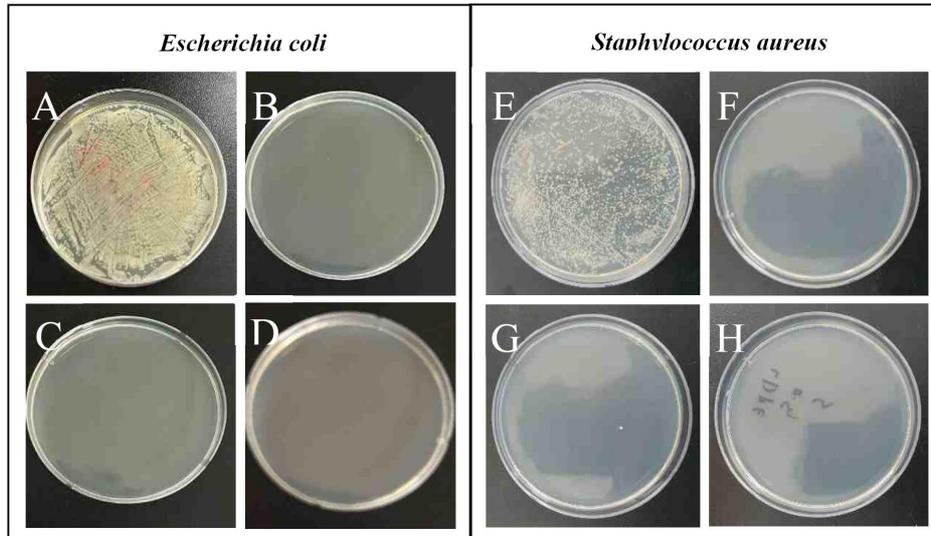


Fig. 3. The antibacterial effect of composites with different contents of zinc pyrithione (ZnPt) against *Escherichia coli* (A-D) and *Staphylococcus aureus* (E-H) using the film adhesion method. The ZnPt% (w/w) contents in the composites are as follows: 0 (A, E), 0.1 (B, F), 0.3 (C, G), and 0.5 (D, H).

것을 재확인하였다. 필름 밀착법에 의한 항균 실험 결과가 진탕 배양법보다 높은 항균 활성을 나타낸 것은 필름으로 인한 균 액과 시편 표면의 높은 접촉률과 비교적 오랜 시간 배양되어 시료 표면과 세균의 접촉 시간이 긴 것 때문인 것으로 사료된다. 즉 진탕 배양법에서는 시료와 균의 접촉시간이 6시간이 시험기준이고, 필름 밀착법 (JIS Z2801)테스트의 공전에는 시료와 균의 접촉시간이 24시간으로 되어있기 때문이다.

FE-SEM 분석

먼저 PBAT와 ZnPt 0.1% (w/w), 0.3% (w/w) 복합체의 표면 FE-SEM 사진을 보면 PBAT와 ZnPt가 압출 성형 과정으로 고르게 분포하여 표면에 노출되어 있는 것을 확인할 수 있다(Fig. 4A, 4B). ZnPt 0.3% (w/w) 복합체의 표면에서 확인된 ZnPt 입자의 경우(Fig. 4B), 가공 이전의 7.48 μm 크기에서 약 2.39 μm 정도의 작은 크기로 압출 과정에서 분쇄된 것이 확인되었다. FE-SEM 분석으로 시편의 표면에서의 항균 활성이 ZnPt의 함량에 따라 크게 증가하는 것이 표면에서의 ZnPt 입자 수의 증가와 ZnPt 분쇄에 의한 접촉면의 증가의 영향 두 가지로 생각된다.

다음 ZnPt% (w/w) 함량별(0, 0.1, 0.3, 0.5) 복합체의 파단면의 FE-SEM 이미지이다(Fig. 4C-4F). ZnPt 함량이 증가함에 따라 ZnPt 입자의 수가 증가하는 것을 알 수 있으며 복합체 제작 이전 7.48 μm였던 입자 크기가 압출 과정에서 1.46 μm까지 분쇄된 것이 관찰되었다(Fig. 4D). 파단면 관찰에서도 표면 분석 결과와 동일하게 입자의 수적 증가와 표면적 증가의 영향으로 항균 활성이 매우 높게 나타난 것으로 생각된다.

마지막으로 ZnPt가 실제 미생물에 미치는 항균 효과의 확인하기 위해 *E. coli*와 *S. aureus*를 이용하여 FE-SEM을

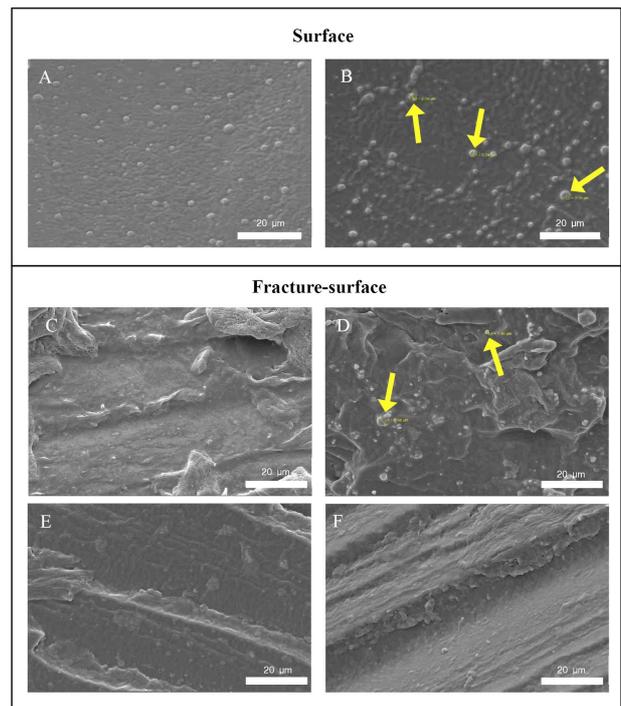


Fig. 4. The Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) images of the surface (A, B) and fracture-surface (C-F) of composites with different contents of zinc pyrithione (ZnPt) are presented. The ZnPt% (w/w) contents in the composites are as follows: 0 (C), 0.1 (A, D), 0.3 (B, E), and 0.5 (F). The yellow arrows indicate the measured sizes of ZnPt particles (B, D).

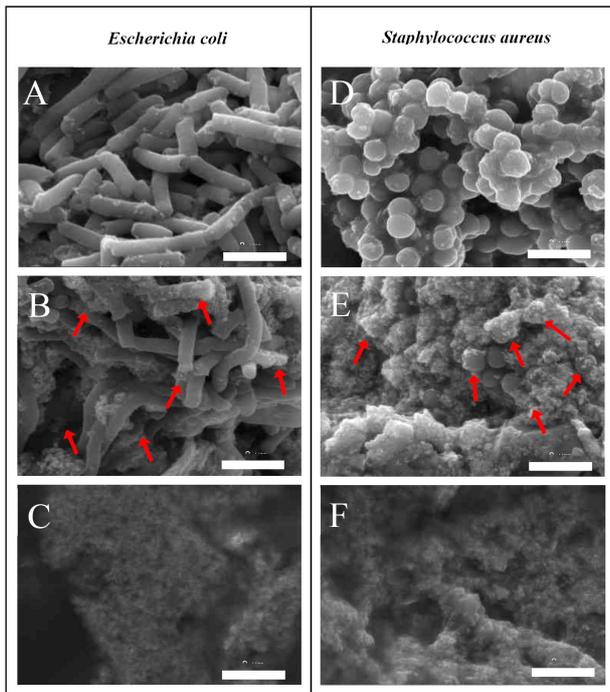


Fig. 5. The Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) images of *Escherichia coli* (A-C) and *Staphylococcus aureus* (D-F) after treated with composites containing different concentrations of zinc pyrithione (ZnPt). The ZnPt% (w/w) contents in the composites are as follows: 0 (A, D), 0.001 (B, E), and 0.01 (C, F). Red arrows indicate the damaged cell walls. The size of each scale bar is 2 μm .

관찰하였다(Fig. 5). ZnPt를 함유하지 않은 PBAT 펠렛과 접촉한 미생물의 FE-SEM 사진에서는 긴 타원형의 간균(막대기형)으로 폭 0.2 μm , 길이 2 μm 정도의 그람 음성균인 *E. coli* (Fig. 5A)와, 그람 양성 구균으로 포도송이 모양으로 불규칙하게 배열되어 있고 균의 크기는 0.5–1.2 μm 인 *S. aureus*의 이미지(Fig. 5D)를 확인하였다. 사진에서 보이는 바와 같이 세포벽이 전혀 손상되지 않은 *E. coli*와 *S. aureus*의 온전한 모습이 관찰되었다. 그리고 ZnPt 0.1% (w/w) 복합체 1 g과 접촉한 두 균은 모두 용해 되어 균의 손상을 전혀 관찰할 수 없었다(data not shown). 따라서 항균 실험 환경에 따라 ZnPt의 농도를 희석하여 항균과정을 살펴보았다. ZnPt를 함유하지 않은 PBAT 펠렛(대조군) 0.9 g과 0.99 g의 ZnPt 0.1% (w/w) 복합체 펠렛을 0.1 g, 0.01 g으로 처리하여 항균 실험 환경에서의 ZnPt 함량이 각각 0.01%, 0.001%로 희석된 조건에서 실험하였다. ZnPt 0.001% (w/w) SEM 사진에서는 균의 세포벽이 파괴되어 항균 활성이 시작됨을 알 수 있었다(Fig. 5B, 5E). 빨간색 화살표는 손상된 세포벽을 나타내고 있다. 더욱이 ZnPt 0.01% (w/w) 함유 복합체에서는 그람 음성균인 *E. coli*와 그람 양성균인 *S. aureus*의 세포벽이 완전히 용해 된 모습

을 확인 할 수 있었다(Fig. 5C, 5F). FE-SEM 관찰 결과, ZnPt의 높은 항균 활성은 균 성장을 억제시키는 효과뿐만 아니라 균 세포를 사멸시키는 살균 효과가 있음을 확인하였다.

이러한 ZnPt의 강력한 항균 특성은 quaternary ammonium 복합체인 pyrithione 염과 아연 이온(Zn^{2+})으로 생성되는 활성산소종(Reactive Oxygen Species, ROS)에 의한 세포벽 파괴와 pyrithione에 의한 세포 내부의 adenosine triphosphate (ATP) 수치 감소로 나타난다는 보고가 있다 (Fig. 1) [3, 5, 8, 18].

감사의 글

본 연구는 국립금오공과대학교 학술연구비로 지원되었음(2021).

The Conflict of Interest Statement

The authors declare that they have no conflicts of interest with the contents of this article.

References

- Bazant, P., Sedlaeck, T., Kuritka, I., Podipny, D. and Holcapkova P. 2018. Synthesis and effect of hierarchically structured Ag-ZnO hybrid on the surface antibacterial activity of a propylene-based elastomer blends. *Materials (Basel)* **11**, 363-376.
- Bumbudsanpharoke, N., Harnkarnsujarit, N., Chongcharoenyanon, B., Kwon, S. and Ko, S. 2023. Enhanced properties of PBAT/TPS biopolymer blend with CuO nanoparticles for promising active packaging. *Food Packag. Shelf Life* **37**, 101072.
- Chandler, C. J. and Segel, I. H. 1978. Mechanism of the antimicrobial action of pyrithione: Effects on membrane transport, ATP levels, and protein synthesis. *Antimicrob. Agents Chemother.* **14**, 60-68.
- Chong, W. J., Shen, S., Li, Y., Trinch, A., Pejak, D., Kyratzis, I. (Louis), Sola, A. and Wen, C. 2022. Additive manufacturing of antibacterial PLA-ZnO nanocomposites: Benefits, limitations and open challenges. *J. Mater. Sci. Technol.* **111**, 120-150.
- Dinning, C., Al-Adham, I., Eastwood, K., Austin, P. and Collier, P. 1998. Pyrithione biocides as inhibitors of bacterial ATP synthesis. *J. Appl. Microbiol.* **85**, 141-146.
- Douroumis, D. 2012. Hot-Melt Extrusion, Pharmaceutical Applications. pp. 149, Wiley: Chichester, West Sussex, UK.
- Galya, T., Sedlarik, V., Kuritka, I., Sedlarikova, J. and Saha, P. 2008. Characterization of antibacterial polymeric films based on poly(vinyl alcohol) and zinc nitrate for biomedical applications. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **13**,

- 241-253.
8. Guthery, E., Seal, L. A. and Anderson, E. L. 2005. Zinc pyrithione in alcohol-based products for skin antiseptics: persistence of antimicrobial effects. *Am. J. Infect. Control* **33**, 15-22.
 9. Herrera, R., Franco, L., Rodríguez-Galán, A. and Puiggali, J. 2002. Characterization and degradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate)s. *Polym. Chem.* **40**, 4141-4157.
 10. Hiroshi, K., Kazuku, Y., Yuya, N., Yasushi, K. and Yoshihiro, S. 2008. Antibacterial properties of metallic elements for alloying evaluated with application of JIS Z 2801:2000. *ISIJ International* **48**, 1299-1304.
 11. Kim, U. S., Choi, J. H., Ro, H. G., Han, K. S., Kim, J. H. and Hwang, K. T. 2019. Antibacterial properties of traditional ceramic glazes containing copper oxide. *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* **29**, 372-378.
 12. Lee, S. H., Lim, S. W. and Lee, K. H. 1999. Properties of potentially biodegradable copolyesters of (succinic acid-1, 4-butanediol)/(dimethyl terephthalate-1, 4-butanediol). *Polym. Int.* **48**, 861-867.
 13. Lu, Y., Ma, T., Lan, Q., Liu, B. and Liang, X. 2024. Single entity collision for inorganic water pollutants measurements: insights and prospects. *Water Res.* **248**, 120874.
 14. Luo, H., Yin, X. Q., Tan, P. F., Gu, Z. P., Liu, Z. M. and Tan, L. 2021. Polymeric antibacterial materials: Design, platforms and applications. *J. Mater. Chem. B* **9**, 2802-2815.
 15. Müller, R. J., Witt, U., Rantze, E. and Deckwer, W. D. 1998. Architecture of biodegradable copolyesters containing aromatic constituents. *Polym. Degrad. Stab.* **59**, 203-208.
 16. Offerdahl, D. K., Dorward, D. W., Hansen, B. T. and Bloom, M. E. 2012. A three-dimensional comparison of tick-borne flavivirus infection in mammalian and tick cell lines. *PLoS. One* **7**, e47912.
 17. Park, S. H., Lee, H., Lee, J. Y., Choi, J. H., Park, T. H., Yang, S. A., Bang, D. S. and Jhee, K. H. 2018. Antimicrobial activity and flame retardancy of polyvinyl chloride composite containing inorganic bactericide and aluminum trihydroxide. *Polymer(Korea)* **42**, 249-256.
 18. Qiu, S., Zhou, Y., Waterhouse, G. I. N., Gong, R., Xie, J., Zhang, K. and Xu, J. 2021. Optimizing interfacial adhesion in PBAT/PLA nanocomposite for biodegradable packaging films. *Food Chem.* **334**, 127487.
 19. Raghupathi, K. R., Koodali, R. T. and Manna, A. C. 2011. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. *Langmuir* **27**, 4020-4028.
 20. Sandiford, L., Holmes, A. M., Mangion, S. E., Mohammed, Y. H., Zvyagin, A. V. and Roberts, M. S. 2019. Optical characterization of zinc pyrithione. *Photochem. Photobiol.* **95**, 1142-1150.
 21. Sawai, J., Hashimoto, A., Igarashi, H., Kanou, F., Kawada, E., Kokugan, T. and Shimizu, M. 1996. Detection of active oxygen generated from ceramic powders having antibacterial activity. *J. Chem. Eng. Jpn.* **29**, 627-633.
 22. Segura González, E. A., Almos, D. O., González-Benito, J., Lorente, M. Á. and Vélaz, I. 2018. Preparation and characterization of polymer composite materials based on PLA/TiO₂ for antibacterial packaging. *Polymers (Basel)* **10**, 1365.
 23. Tang, Z. X., Fang, X. J., Shi, L. E., Zhang, X. Y., Zhang, Z. L. and Zhou, T. 2012. Nanosize MgO as antibacterial agent: Preparation and characteristics. *Braz. J. Chem. Eng.* **29**, 775-781.
 24. Uma Suganya, K. S., Govindaraju, K., Ganesh Kumar, V., Stalin Dhas, T., Karthick, V., Singaravelu, G., and Elanchezhian, M. 2015. Size controlled biogenic silver nanoparticles as antibacterial agent against isolates from HIV infected patients. *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.* **144**, 266-272.
 25. Witt, U., Müller, R. J. and Deckwer, W. D. 1999. Evaluation of the biodegradability of copolyesters containing aromatic compounds by investigations of model oligomers. *J. Environ. Polym. Degrad.* **4**, 9-20.
 26. Yung, M. M. N., Mouneyrac, C. and Leung, K. M. Y. 2014. Ecotoxicity of Zinc Oxide Nanoparticles in the Marine Environment, pp. 1-17. In: Bhushan, B. (Eds.), *Encyclopedia of Nanotechnology*. Springer, Dordrecht.
 27. Zander, Z., Newton, D., Scaglione, H., Reiber, A. and Agarwal, P. 2021. Microbial susceptibility of various polymers and evaluation of thermoplastic elastomers with antimicrobial additives. *Polym. Eng. Sci.* **61**, 3029-3036.

초록 : Zinc pyrithione을 함유한 poly-butylene adipate terephthalate 복합체의 항균 특성

김태균¹ · 정우석² · 방대석^{1*} · 지광현^{2*}

(¹국립금오공과대학교 화학공학과, ²국립금오공과대학교 화학생명과학과)

고분자 물질의 지속적 사용으로 인해 폐기물 증가와 환경 문제가 심각해지고 있다. 이에 따라 친환경 고분자에 대한 관심이 급증하고 있으며, 특히 생분해성 고분자는 식품 포장재 등 다양한 분야에서 항균성 고분자로 활발히 연구되고 있다. 최근 COVID-19 팬데믹으로 인해 항균성 물질에 대한 중요성이 더욱 부각되고 있다. 본 연구에서는 poly-butylene adipate terephthalate (PBAT)와 zinc pyrithione (ZnPt)을 항균성 고분자로 제작하여 그 항균 특성을 탁도 분석법, 진탕 배양법, 필름 밀착법으로 분석하였다. ZnPt%(w/w) 함량별(0, 0.1, 0.3, 그리고 0.5) 복합체를 *Escherichia coli* (*E. coli*)와 *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*)에 대하여 항균 활성을 확인한 결과, 0.1%(w/w)의 적은 함량에서도 그람 양성균(*S. aureus*)과 그람 음성균(*E. coli*)에서 높은 항균 활성을 나타내었다. 0.3%(w/w) 이상의 시료에서는 99.999% 이상의 높은 항균 특성을 나타내었다. 각 복합체의 파단면을 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) 분석을 통해 ZnPt가 1–4 μm 의 크기로 표면에 고르게 분포된 것을 확인하였다. 그리고 복합체 표면과 접촉한 후의 균 액을 고정하여 FE-SEM으로 분석한 결과, *E. coli* 와 *S. aureus* 균의 세포벽 파괴 효과가 명확하게 관찰되었다. 항균성 생분해 고분자로서 PBAT와 ZnPt 복합체는 식품 포장재 등 다양한 분야에서 유망하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.