

Zea Mays Cob 추출물을 함유하는 Polyurethane 나노섬유 웹

김재훈 · 김영진 · 최윤성* · 이혜원** · 김지윤*** · 한설아*** · 최진현*[†]

경북대학교 바이오섬유소재학과, *경북대학교 탄소복합섬유소재학과,

주엠알이노베이션, *주소프엔티

(2023년 5월 17일 접수, 2023년 6월 24일 수정, 2023년 7월 31일 채택)

Zea Mays Cob Extract-containing Polyurethane Nanofiber Webs

Jae Hun Kim, Young Jin Kim, Yoon Seong Choi*, Hye Won Lee**, Ji Yoon Kim***,
Sula Han***, and Jin Hyun Choi*[†]

Department of Biofibers and Biomaterials Science, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

*Department of Carbon Hybrid Fiber Science, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

**MRINNOVATION Co., Ltd., Daegu 42251, Korea

***SOFNT Inc., Seoul 06150, Korea

(Received May 17, 2023; Revised June 24, 2023; Accepted July 31, 2023)

초록: 나노섬유 소재는 박테리아나 바이러스와 같은 미생물에 대한 뛰어난 차단성을 가지고 있으며, 다양한 생리활성과 생체적합성을 보유하는 천연물을 복합화하여 그 기능을 업그레이드할 수 있다. 본 연구에서는 옥수수 속대 추출물(Zea mays cob extract, ZME)과 polyurethane(PU)을 복합 전기방사하여 ZME/PU 나노섬유 웹을 제조하고, 이의 물리적 특성 및 생리활성을 고찰하였다. 주사전자현미경 관찰 결과, ZME/PU 나노섬유의 직경과 기공의 크기는 PU 나노섬유 대비 감소하였다. PU 나노섬유 웹은 젖음성이 거의 없는 반면, ZME/PU 나노섬유 웹의 수분 접촉각은 10초 내에 80° 이하로 급격히 감소하여 일정 수준의 흡수성을 가지고 있음을 확인하였다. 또한 ZME/PU 나노섬유 웹은 항산화 활성을 보유할 뿐만 아니라, 99.9%의 항균성을 가지면서도 세포독성을 전혀 나타내지 않아, 항노화 또는 상처 치유 관련 헬스케어 및 바이오메디컬 소재로의 응용이 기대된다.

Abstract: Even though nanofibrous materials have excellent protectability against microorganisms such as bacteria and virus, their functionality can be upgraded by incorporating natural substances with diverse bioactivities and biocompatibility. In this study, *Zea mays* cob extract (ZME)/polyurethane (PU) nanofiber webs were fabricated by ZME-doped electrospinning of PU, and their physical characteristics and bioactivities were investigated. Based on the observation by scanning electron microscope, the diameter and pore size of ZME/PU nanofiber decreased as compared with those of PU nanofiber. ZME/PU nanofiber webs had a certain level of absorptivity in that a significant decrease of water contact angle below 80° was revealed within 10 sec, while PU nanofiber web had very little wettability. Moreover, ZME/PU nanofiber webs had antioxidative activity and antimicrobial activity of 99.9% without any cytotoxicity, suggesting that they can be applied to healthcare and biomedical materials for antiaging and wound healing.

Keywords: *Zea mays* cob extract/polyurethane nanofiber webs, electrospinning, antioxidative activity, antimicrobial activity, cytotoxicity.

서 론

전기방사는 고분자 용액이나 용융물에 고전압을 가함으로써 정전기력으로 고분자를 분출시켜 수십에서 수백 나노미터 직경의 나노섬유를 제조하는 방법이다.¹ 나노섬유는 일반 섬

유에 비해 비체적이 큰 특성이 있어 기능성이 극대화된 복합 재료 응용이 가능하다. 또한 기공도 및 크기의 조절이 가능하며, 고분자를 용도에 맞게 선택적으로 사용할 수 있다.² 나노섬유는 기존 부직포, 필터 소재 및 극세 섬유의 단점을 보완할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 조직공학용 지지체를 비롯한 메디컬용 소재, 항바이러스 소재 등 다양한 분야에서의 응용이 확대되고 있다.³⁻⁵

Polyurethane(PU)은 공통적으로 urethane기(-NH-(C=O)-O-)를 포함하며, isocyanate와 polyol의 중합 반응에 의해 합성된다.⁶

[†]To whom correspondence should be addressed.
jinhchoi@knu.ac.kr, ORCID[®]0000-0002-5548-1230
©2023 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

PU는 화학구조에 따라 ether계와 ester계로 나누어진다. Ether계 PU는 극성이 높은 urethane기의 밀도가 상대적으로 낮아 상온에서 경도가 낮지만, ester계 PU는 urethane기의 밀도가 높아 상온에서 경도가 높다. 이러한 ester계 PU를 전기방사를 통해 나노섬유를 제조할 경우 표면적이 ether계 PU보다 커지는 경향이 있다.⁷ PU는 분자 간 결합 특성으로 인해 탄성중합체, 발포제 등 여러 분야에서 사용되며, 이외에도 우수한 차단성과 생체적합성을 가지고 있어 상처 치유용 dressing 소재 및 의료용 소재로 활용되고 있다.⁸⁻¹⁰ 특히 PU는 전기방사성이 매우 뛰어나 상업화를 전제로 한 나노섬유를 제조할 수 있는 대표적인 고분자 중 하나이다. 특히 전기방사를 통하여 다양한 성분을 복합화할 수 있는데, cellulose acetate 또는 zein과 복합화한 항균성 나노섬유 지지체 및 dextran과 ciprofloxacin HCl을 적용한 드레싱 소재 등이 그 예이며,^{11,12} 항균 PU catheter 및 자가 치유 hydrogel에 관한 연구도 보고된 바 있다.^{13,14}

옥수수(*Zea mays*)는 벼과 식물에 속하며 지구상에서 가장 중요한 식량자원 중 하나이다. 지용성 색소 성분인 carotenoid로 분류되는 β -carotene, lutein, zeaxanthin 및 항산화제 역할을 하는 ferulic acid, anthocyanin 등과 같은 성분들이 함유되어 있어 의약품, 의약품 등 화학 제품 원료로 활용되고 있다.¹⁵ 옥수수 속대(*Zea mays* cob)는 옥수수 전분이 다량 함유된 종실을 제거하고 남은 부산물로, 주요 구성 성분은 cellulose 39.1%, hemicellulose 42.1%, lignin 9.1%, protein 1.7% 등이며, 여러 종류의 식물성 sterol을 함유하고 있다. 옥수수 속대를 가수분해하여 glucose, xylose 등과 같은 당을 얻거나 에탄올 생산에 이용하고 있다.¹⁶⁻¹⁸ 옥수수 속대의 에탄올 추출물은 전 phenol계 성분 22.7 mg/g, 전 flavonoid계 성분 7.4 mg/g을 포함하고 있으며, EC₅₀ 37.5 mg/mL 수준의 항산화 활성을 보유했는 것으로 보고되었다.¹⁹ 옥수수 속대의 지표물질인 식물성 sterol은 β -sitosterol 158.9 mg/100 g, stigmasterol 84.8 mg/100 g, campesterol 29.4 mg/100 g 등으로 풍부하게 함유되어 있으며,²⁰ 항염증 활성이 우수한 물질인 β -sitosterol은 대장균(*Escherichia coli*), 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*), 폐렴간균(*Klebsiella pneumoniae*), 녹농균(*Pseudomonas aeruginosa*) 등에 대해 항균활성이 있다는 연구 결과가 보고되었다.²¹ 식량자원으로써의 활용 후 폐기물을 재활용할 수 있으며 우수한 생리활성을 보유하는 측면에서 옥수수 속대는 최근 그 가치를 인정받고 있으나, 이를 섬유에 적용하여 기능성 친환경 소재로 활용한 연구는 아직 보고된 바 없다.

일반적으로 섬유에 항균성을 부여하기 위해서는 코팅 등의 후가공에 의해 항균제를 섬유구조체에 도입하지만, 이를 나노섬유에 적용할 경우 코팅에 의해 미세 기공이 막히거나 섬유의 굵기가 증가하여 나노구조를 상실할 수 있다는 우려가 있다. 또한 항균제로 널리 알려져 있는 은 나노입자는 항균 활성과 더불어 상당 수준의 세포독성을 나타내는 것으로 보

고되어²² 특히 헬스케어 및 메디컬 분야에서의 응용은 제한적이다. 본 연구에서는 식량자원으로서 활용 후 폐기되는 농산물의 업사이클링 관점에서 천연물-고분자의 복합전기방사 공정을 적용하여 옥수수 속대 추출물(*Zea mays* cob extract, ZME)을 함유하는 PU 나노섬유 웹을 제조하고, PU 나노섬유 웹 대비 물리적 특성의 변화, 항산화성, 항균성 및 세포독성 등의 발현 여부를 고찰하였다.

실 험

재료 및 시약. 본 연구에서 사용한 옥수수 속대는 경북 영천시 소재의 (주)두손애약초에서 구입하여 사용하였고, 추출용매로써 증류수와 에탄올을 사용하였다. 고분자는 ester계 PU(Estane S195A, Lubrizol, USA) (비중: 1.22 g/cm³, softening 온도: 130 °C)를, 전기방사 용액 제조에 사용한 용매는 dimethylformamide(DMF, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다. 항산화성 분석을 위해 1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl (DPPH, Sigma-Aldrich, USA) 및 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonic acid), (ABTS, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였으며, 항균성 분석을 위한 균주로써 *Staphylococcus aureus* (KCTC1621)와 *Klebsiella pneumoniae*(KCTC2245)을 사용하였다. 또한 세포독성 평가를 위해 경북대학교병원 성형외과로부터 1차 배양된 human fibroblast를 제공받아 사용하였으며, 배양액으로써 Dulbecco's modified Eagle's medium (DMEM, HyClone, USA), fetal bovine serum(FBS, HyClone, USA), penicillin/streptomycin(Gibco, USA)을 사용하였다.

ZME의 추출. 음건한 옥수수 속대 100 g을 70% 에탄올 수용액 1000 mL에 실온에서 24시간 침지시키고, 상층액을 분리 및 여과하는 과정을 3회에 걸쳐 반복하였다. 추출된 용액을 회전식 감압농축기(N-3000, Eyla, Japan)를 이용하여 농축한 후, 동결건조기(7670520, Labconco, USA)를 이용해 건조하여 ZME를 얻었다(Figure 1).

ZME/PU 나노섬유 웹의 제조. 전기방사 공정에서 영향을 미치는 변화 인자는 고분자 용액, 직류 전압의 세기, nozzle과 collector 사이의 거리, nozzle 내경과 외경, 토출 속도 등이 있다.²³ 본 연구에서는 전압 15 kV, nozzle-collector 거리 15 cm, 유속 0.2 mL/h의 조건에서 13.0% PU 용액에 0.0, 0.5, 1.0, 2.0%의 ZME를 첨가한 균일한 혼합용액을 전기방사하여 ZME/PU 나노섬유 웹을 제조하였다(Figure 1). 본 연구에서 사용된 시료들은 투입된 ZME 농도(0.0, 1.0, 1.5, 2.0%)에 따라 각각 PUENF, ZMEPUENF1, ZMEPUENF2, ZMEPUENF3으로 구분하였다.

형태학적 구조 분석. 나노섬유 웹을 백금 코팅한 후 전계 방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, SU-8220, Hitachi, Japan)을 사용하여 나노섬유의 형태 및 굵기 등을 관찰하였다.

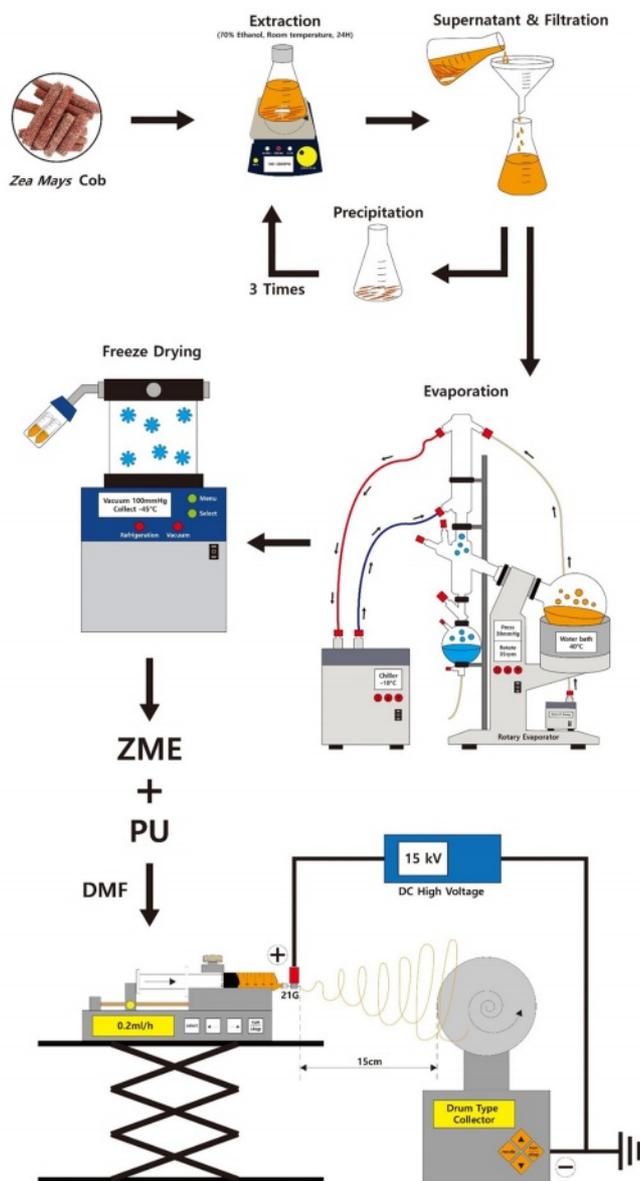


Figure 1. Extraction of ZME and fabrication of ZME/PU nanofiber web.

자외선가시광선(UV/Vis) 흡수 분광분석. 나노섬유에서의 ZME 존재 유무를 확인하기 위하여 UV/Vis 흡수 분광분석을 실시하였다. 각 시료를 DMF에 균일하게 용해시킨 후, UV/Vis 분광광도계(Optizen 2120 UV plus, Mecasys, Korea)를 이용하여 200~700 nm 파장 범위에서 흡광도를 측정하였다.

열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA). 나노섬유 웹의 열적 안정성을 평가하기 위해 열분석기(Discovery SDT 650, TA Instruments, USA)를 이용하여 대기류 하에서 10 °C/min의 온도 상승에 따른 무게 손실을 측정하였다.

수분 접촉각 측정. 나노섬유 웹의 젖음성을 평가하기 위해서 수분 접촉각을 측정하였다. 온도 21 °C 및 습도 25%의 조건

에서 시료에 정제수 4 μL를 적하하여 0초부터 5초 간격으로 60초간 접촉각 측정기(DSA100, Kruss, Germany)를 이용하여 수분 접촉각을 측정하였다.

공기투과도 및 투습도 측정. 나노섬유 웹의 공기투과도는 KS K ISO 9237:1995에 준하여 측정하였다.²⁴ 온도 20 °C 및 상대습도 65%에서 자동 공기투과도 시험기(TF164E, MMSTech, Korea)를 이용하여 20 cm²의 시편에 100 Pa의 압력으로 공기를 통과시켜 공기투과도를 측정하였다.

투습도는 KS K 0594:2021의 실험방법 중 염화칼슘법을 적용하여 측정하였다.²⁵ 온도 40 °C, 상대습도 90%에서 1시간 경과 후 시료의 질량 변화를 측정하여 투습도를 계산하였다.

DPPH 및 ABTS Radical 저해활성 분석. ZME 및 ZME/PU 나노섬유 웹의 항산화성을 평가하기 위하여 DPPH 및 ABTS radical 저해활성 분석을 실시하였다. ZME의 DPPH radical 저해활성은 Tai 등의 실험방법을 참고하여 측정하였다.²⁶ ZME 용액 0.1 mL에 0.2 mM의 DPPH 시약을 0.05 mL 넣고 실온에서 30분간 반응시킨 다음 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. 또한 ZME/PU 나노섬유 웹의 경우, 0.1 g의 시료에 0.2 mM DPPH 5 mL를 가해 실온에서 30분간 반응시킨 다음 동일한 파장에서 흡광도를 측정하였다.²⁷ DPPH radical 저해활성은 무첨가군에 대한 시료용액 첨가군의 흡광도 감소율로 나타내었다.

ABTS radical 저해활성은 Re 등의 실험방법을 참고하여 측정하였다.²⁸ 7 mM ABTS 시약과 2.4 mM potassium persulfate를 혼합한 후 암실 및 실온에서 24시간 동안 반응하여 ABTS radical이 형성된 storage solution을 제조한 다음, 이를 시료 용액 0.1 mL와 혼합하여 7분간 반응시킨 후, 734 nm에서 흡광도를 측정하였다. 또한 ZME/PU 나노섬유 웹의 경우, 0.1 g의 시료를 5 mL의 ABTS storage solution으로 7분간 반응시킨 다음 동일한 파장에서 흡광도를 측정하였다. ABTS radical 저해활성은 무첨가군에 대한 시료용액 첨가군의 흡광도 감소율로 나타내었다.

$$\text{Radical scavenging (\%)} = (1 - A/B) \times 100 \quad (1)$$

A: 시료 첨가군의 흡광도, B: 무첨가군의 흡광도

세포독성 평가. 1차 배양된 human fibroblast를 FBS 10%와 penicillin/streptomycin 1%를 첨가한 DMEM를 사용하여 37 °C, 5% CO₂ 환경의 배양기(NB-203, N-biotek Inc., Korea)에서 4 일 동안 배양한 후 1.0 × 10⁵의 세포를 96 well plate에 분주하였다. 나노섬유 웹의 세포독성은 Kamiloglu 등의 세포 생존 실험방법 가이드라인을 참고하여 측정하였다.²⁹ Fresh DMEM(음성 대조군), 또는 나노섬유 웹을 DMEM을 사용하여 6 cm²/mL로 용출한 검액으로 배지를 교체한 후 37 °C에서 24시간 동안 세포 배양하였다. 20 mL의 (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-5-(3-carboxymethoxyphenyl)-2-(4-sulfophenyl)-2H-tetrazolium) (MTS)를 함유하는 새로운 배지 100 mL로 교체

하고 37 °C, 5% CO₂ 조건에서 3시간 배양한 후, 490 nm에서 흡광도를 측정하였다. 세포 생존율은 음성 대조군에 대한 검액 첨가군의 흡광도의 비로 나타내었다.

항균활성 분석. 균주인 황색포도상구균 및 폐렴간균을 배양하기 위한 액체 배지는 nutrient broth, 고체 배지는 nutrient agar를 사용하였다. 실험을 위해 준비한 보존균을 액체 배지 20 mL가 담긴 100 mL 삼각 플라스크에 접종하여 온도 37 °C에서 18~24시간 진동 배양한 뒤, 660 nm에서 흡광도를 측정하여 생균수를 추정한 후 20배로 희석한 0 °C의 액체 배지에서 생균수를 1.0×10^5 /mL가 되도록 접종액을 준비하였다. 나노섬유 웹의 항균활성 분석은 KS K 0693:2016에 준하여 실시하였다.³⁰ 30 mL의 유리 용기 안에 대조군 및 시험균을 각각 넣어서 준비하고, 접종액 0.2 mL를 균일하게 접종한 뒤 37 °C에서 18시간 배양하였다. 배양된 대조군 및 시험균에 0.5% NaCl 중화용액 20 mL를 넣어 균을 추출한 후, 이를 10⁴배 희석한 균액 1 mL을 고체 배지 15 mL에 섞어 24-48시간 배양한 다음 균의 콜로니를 계수하였다. 생균수는 콜로니 개수와 희석 배수, 중화 용액의 양으로부터 산출하였으며, 항균활성은 시험균과 대조군의 정균감소율로 나타내었다.

결과 및 토론

ZME/PU 나노섬유 웹의 물리적 특성. FE-SEM 사진으로 부터 확인한 결과, 전압 15 kV, nozzle-collector 거리 15 cm, 유속 0.2 mL/h의 조건에서 제조한 PUENF의 직경은 600-800 nm로 다소 굵기는 하나 균일하고 비드가 형성되지 않은 형태학적으로 안정적인 구조를 나타내었으며(Figure 2(a)), PU 나노섬유 역시 동일한 전기방사 조건에서 제조되었다. 대조적으로 ZMEPUENF1, ZMEPUENF2 및 ZMEPUENF3의 경우 직경은 약 100-300 nm로, PUENF 대비 상대적으로 가늘고 나노섬유 사이의 기공의 크기가 훨씬 작은 것을 알 수 있다(Figure 2(b), (c) 및 (d)). ZME가 PU 분자 간의 회합력을 방해하여 tailor cone 형성 시 섬유가 다발성으로 갈라지게 하거나, ZME에 포함되어 있는 성분이 방사용액의 전기전도도를 높임으로써 이와 같은 세섬화 현상이 발생하는 것으로 생각되며, 다른 유사한 연구에서도 이와 같은 원인에 기인하여 천연 추출물을 함유하는 나노섬유의 직경이 감소하는 경향을 나타내는 것으로 보고되었다.^{31,32} 그러나 나노섬유 웹의 기계적 강도는 6.0 MPa 수준으로 ZME의 유무와 상관없이 오차의 범위 내에서의 차이를 보였으므로, 이러한 형태학적인 변화가 기계적 성질에 미치는 영향은 미미한 것으로 생각된다.

천연 추출물 내 각 성분은 태양광을 흡수하는 고유 파장을 가지며, 자외선 영역인 200-400 nm 및 가시광선 영역인 400-700 nm에서의 흡수 스펙트럼을 분석하여 천연 추출물의 존재 유무를 파악할 수 있다. Figure 3는 ZME 및 ZME/PU 나노섬유 웹을 DMF에 용해시킨 용액의 사진과 UV/Vis 분광

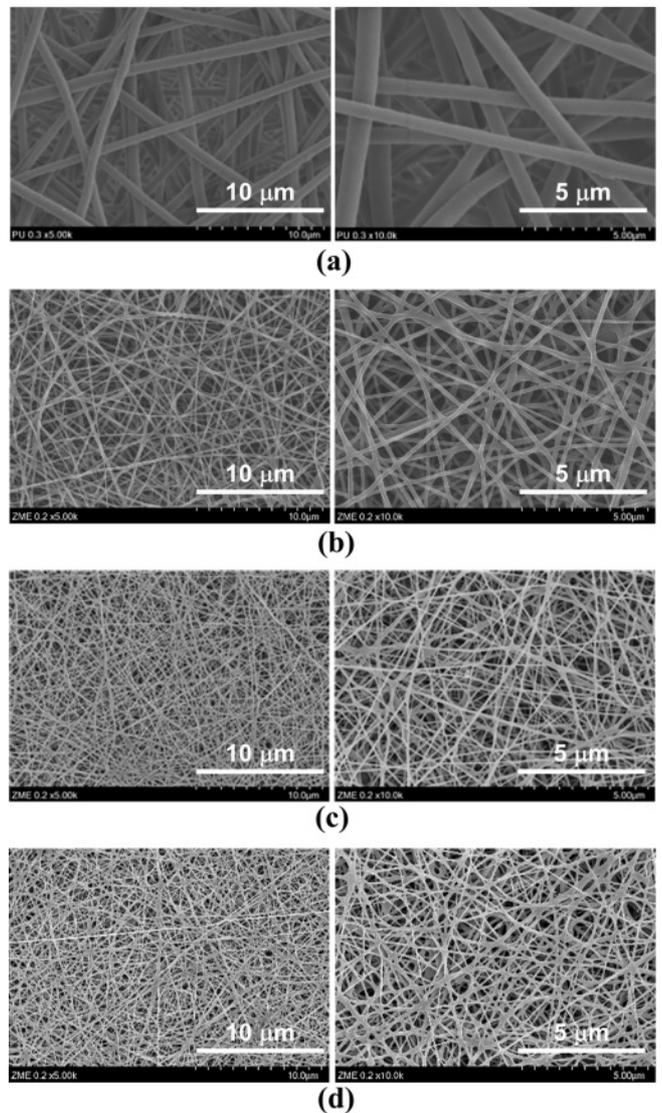


Figure 2. (a) FE-SEM photographs of the PUENF; (b) ZMEPUENF1; (c) ZMEPUENF2; (d) ZMEPUENF3.

분석 결과를 나타낸 것이다. 우선 PUENF와 ZMEPUENF3의 외형을 비교하면 육안 상 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다(Figure 3(a)). 한편, 시료 용액의 경우, ZME는 농도에 따라 색상이 진해지는 것을 확인하였으며, 나노섬유 웹 역시 PUENF는 무색이었으나 ZMEPUENF3는 ZME와 유사한 색상을 나타내었다(Figure 3(b)). UV/Vis 흡수 스펙트럼에서도 같은 결과를 확인할 수 있는데, 농도에 따라 ZME와 유사한 흡수 곡선이 ZMEPUENF3에서도 나타나는 것을 볼 수 있다(Figure 3(c)). 이러한 분석 결과는 ZME를 PU 용액에 첨가하여 복합 전기방사할 경우 PU 나노섬유 내부에 ZME가 존재함을 뒷받침하는 단서라고 할 수 있다. ZME에 함유되어 있는 주요 색소 성분인 β -carotene은 477 nm, lutein은 422 및 474 nm

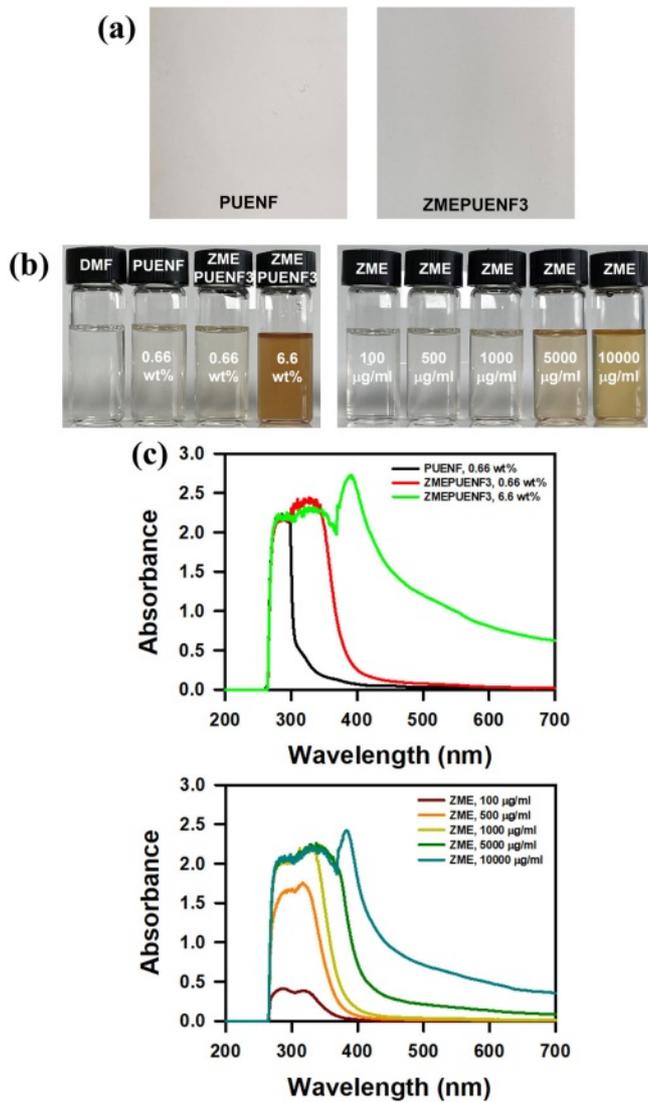


Figure 3. (a) Photographs of PUENF and ZMEPUENF3; (b) photographs of ZME and ZMEPUENF3 solution in DMF; (c) UV/Vis absorption spectra of ZMEPUENF3 and ZME.

에서 흡수가 나타난다고 보고되어 있으며,³³ 이에 기인하여 ZME 및 ZME/PU 나노섬유 모두 400 nm 이상의 파장 영역에서 농도에 따라 흡수 강도가 증가하는 것으로 생각된다.

PU 및 ZME/PU의 열분해 특성을 비교하기 위해 TGA 결과를 Figure 4(a)에 나타내었다. ZME의 경우 PU와는 달리 100 °C 이상에서 지속적인 중량 감소를 보이는데, 이것은 주로 ZME의 주요 성분 중에 하나인 β -carotene의 열분해에 기인하는 것으로 생각된다. β -carotene 역시 단독으로는 100 °C 이상의 온도에서 지속적으로 중량이 감소하지만, 나노섬유와 복합화하였을 경우 열분해가 완화되는 현상을 보인다.³⁴ 이러한 경향은 ZME/PU 나노섬유의 경우에도 나타나는데, ZMEPUENF1의 경우 PUENF와 거의 유사한 열분해 거동을 보여 ZME에 의한 열

분해가 PU 나노섬유의 열분해에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 생각된다. 한편 ZME는 300 °C 이하에서는 PU보다 열적으로 불안정하지만, 400 °C에 가까운 고온에서는 오히려 PU보다 열적으로 안정한 것을 알 수 있는데, β -carotene 역시 300 °C 이상에서 열분해가 둔화될 뿐만 아니라,³⁴ 그 외에 ZME에 다량 존재하는 폴리페놀성 화합물이 다수의 벤젠 고리를 가지고 있어 고온에서의 열안정성에 기여하기 때문이라고 생각된다.

PU는 소수성 고분자이며 PU 나노섬유는 일정 수준의 방수성을 갖는다. PUENF 역시 1분이 경과하여도 135° 정도의 수분 접촉각을 유지하는 것으로 나타나 젖음성이 거의 없는 것으로 보이지만, ZMEPUENF1의 경우 10초 내에 수분 접촉각이 80° 이하로 급격히 감소하였다(Figure 4(b)). 이와 같은 천연 추출물 복합 나노섬유의 친수성 향상 현상은 *Clerodendrum phlomidis*, *Indigofera aspalathoides*, *Azadirachta indica*, *Memecylon edule*, *Myristica andamanica*, *Gymnema sylvestri* 및 *Aloe vera* 등의 천연물이 함유된 polycaprolactone (PCL) 나노섬유의 예에서 찾아볼 수 있는데 천연 추출물에 존재하는 극성성분이 PCL의 젖음성을 향상시키는 것으로 보고된 바 있다.³⁵⁻³⁸ 나노섬유의 친수성 및 수분 흡수 특성은 특히 wound dressing으로의 응용 시 많은 장점을 가지고 있는데, 세포에 대한 친화력을 높이고, 세포의 분화를 촉진하는 세포 외 기질의 흡착을 촉진하며, 삼출물의 흡수를 원활하게 하여 상처 치유를 돕는다.³⁹⁻⁴⁰ PU는 소수성 고분자이지만 foam 형태로 제조되어 삼출물의 흡수가 용이한 moisture wound dressing으로 널리 사용되고 있으며, 이러한 측면에서 ZME의 복합화는 PU 나노섬유에 흡수성을 부여함으로써 wound dressing으로의 응용을 가능하게 하는 긍정적인 요인을 제공한다고 볼 수 있다.

나노섬유는 고유의 나노구조에 기인하여 최근 이슈가 되고 있는 바이러스나 박테리아, 초미세먼지와 같이 크기가 매우 작은 물질을 차단할 수 있으면서도 고어택스를 상회하는 공기투과도와 투습도를 보유하여 차단성과 쾌적성을 동시에 보유하는 차세대 기능성 섬유소재로 주목받고 있다.⁴¹ 따라서 나노섬유 웹의 공기투과도 및 투습도는 매우 중요한 물성 중에 하나라고 볼 수 있다. PUENF와 ZMEPUENF1,3의 공기투과도 측정 결과를 Figure 4(c)에 나타내었다. ZME를 복합 화함으로써 PU 나노섬유의 통기성이 현저하게 저하됨을 확인하였는데, 이는 세섬화에 의한 나노섬유 표면적의 증가와 기공 크기의 감소에 기인하는 것으로 보인다. 한편 ZME에 의한 친수성의 증가는 ZME/PU 나노섬유 웹의 투습도의 향상의 주요한 원인으로 생각된다(Figure 4(d)). ZME 복합화에 의한 나노섬유의 세섬화는 바이러스와 같은 미세한 크기의 유해 물질을 차단하는데 더욱 효과적이지만, 쾌적성의 측면에서 통기성이 감소하는 반면 투습성은 증가하는 양면적인 효과가 있다고 볼 수 있다.

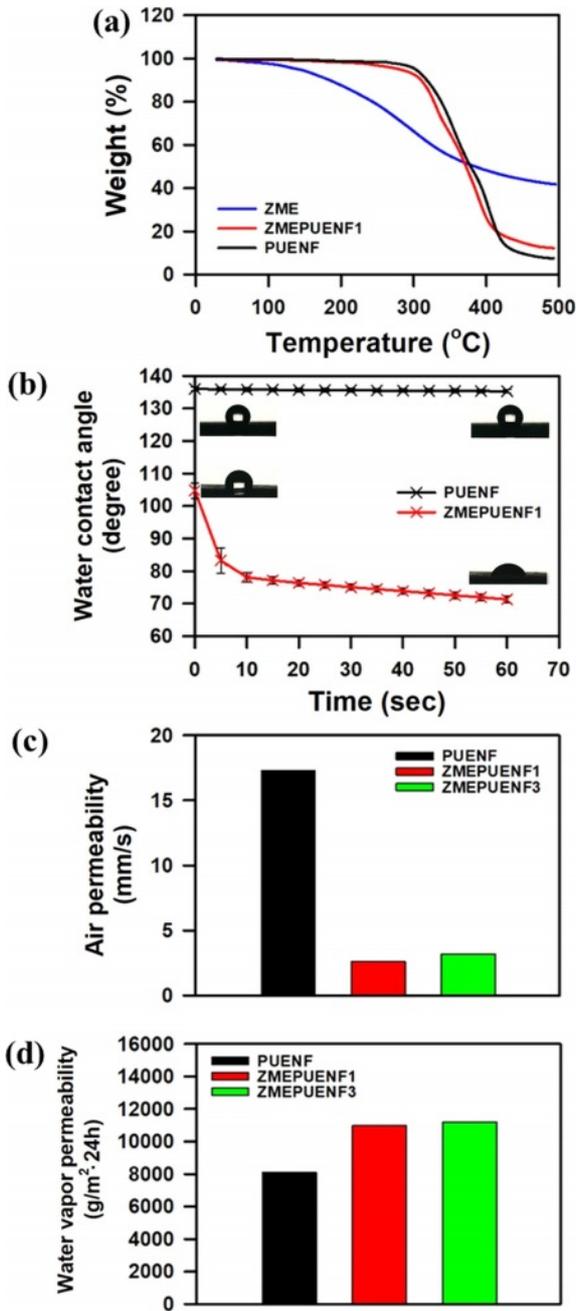


Figure 4. TGA curves: (a) water contact angle; (b) air permeability; (c) water vapor permeability; (d) PU and ZME/PU nanofiber webs.

ZME/PU 나노섬유 웹의 생리활성. DPPH radical은 반응 전 보라색을 나타내며, radical이 소거되면 옅은 노랑색으로 변하게 된다. 이러한 비색 반응의 흡광계수를 측정하여 항산화 작용을 확인할 수 있다.⁴² ABTS와 potassium persulfate의 혼합용액을 암실에 방치하여 ABTS radical이 생성되면 특정 색인 청록색을 나타내며, 시료의 항산화 활성에 의해 ABTS radical이 소거되면 원래의 무색 ABTS 형태로 환원된다. 이와

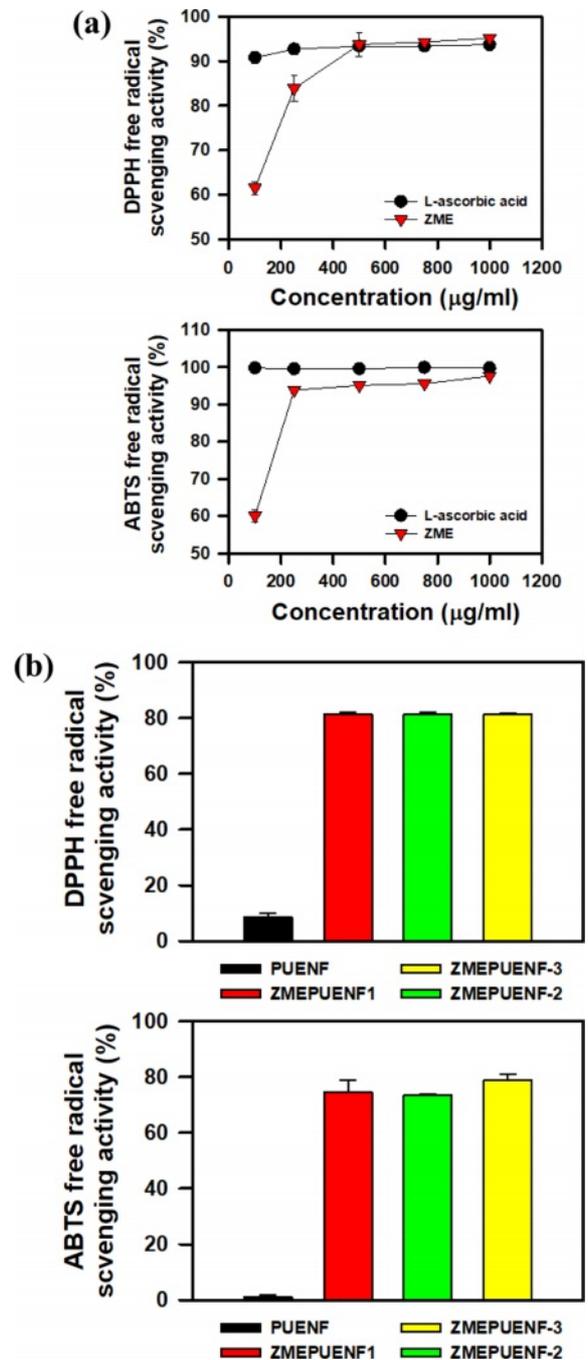


Figure 5. DPPH and ABTS free radical scavenging activity of ZME: (a) ZME/PU nanofiber webs; (b) (error bars denote \pm standard deviation, $n = 3$).

같은 비색 반응의 흡광계수를 측정하여 항산화 작용을 확인할 수 있다.⁴³ L-ascorbic acid(vitamin C)는 과일 및 야채 등에 존재하는 지표물질 중 하나로 생체 내 활성산소를 억제하는 강력한 항산화제로 널리 사용되며, 양성 대조군으로 사용되었다.⁴⁴ ZME의 DPPH & ABTS radical 소거 측정 결과를

Figure 5(a)에 나타내었다. ZME는 농도에 따라 DPPH 및 ABTS radical 저해 활성이 모두 증가하였으며, 400 µg/mL 농도에서 90% 이상의 DPPH 및 ABTS radical 저해 활성을 보여 높은 항산화성을 보유하고 있음을 확인하였다. 나노섬유 웹의 경우, ZME가 함유되어 있지 않은 PU 나노섬유 웹의 저해 활성은 거의 없는 반면, ZME가 가장 적게 투입된 ZMEPUENF1의 저해 활성이 70%를 상회하여(Figure 5(b)), ZME의 우수한 항산화 기능이 나노섬유 구조체에서도 잘 유지, 반영되고 있음을 알 수 있다.

Figure 6(a)는 MTS assay 결과로부터 측정된 시료 별 대조군 대비 세포 생존율을 나타낸 것이다. PUENF로부터 용출된 검액으로 처리한 세포의 생존율은 대조군과 거의 유사하여 세포독성은 거의 없는 것으로 보이며, 세포의 생존을 위협할 수 있는 유기용매 등의 유해물질이 거의 존재하지 않음을 간접적으로 알 수 있다. ZME/PU 나노섬유 웹 역시 대조군과 유사하거나 이를 다소 상회하는 세포 생존율을 보여 세포독성이 없는 것으로 판단된다. 이전의 연구결과에 따르면, ZME는 C6 glioma cell이나 PC12 pheochromocytoma cell과 같은 암세포의 증식을 저해하나, 비 암세포인 NIH/3T3 cell의 증식에는 거의 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다.⁴⁵ 또한 나노섬유에 존재하는 천연 추출물의 성분이 세포의 증식을 촉진할 수 있다는 연구결과가 보고된 바 있으나,³⁷ 본 연구에서 ZME의 존재가 세포 증식성이나 생존율에 미치는 영향은 미미한 것으로 보인다. 섬유에 기능성을 부여하는 성분들이 인체에 유해한 경우가 종종 있으며, 특히 항균제는 불가피하게 독성을 유발하는 경우가 대부분이기 때문에 복합성분의 무독성 여부는 헬스케어 관련 소재의 개발에 있어 매우 중요한 의미를 갖는다. 천연추출물 역시 고농도에서는 세포독성을 유발할 수 있으나, 본 연구에서와 같이 원착사의 형태로 섬유 내부에 존재할 경우 천연 추출물이 세포독성을 유발할 가능성은 매우 낮다고 볼 수 있다.

항균성 섬유는 보호복, 마스크 등 질병전파 및 생물학적인 보호와 관련하여 응용분야가 다양하다. 항균성 섬유를 만드는 방법은 triclosan이나 은 나노입자와 같은 항균제를 섬유에 코팅하는 것이 일반적이지만, 짧은 지속력과 높은 비용 등의 단점이 있다. 특히 코팅과 같은 후가공으로 나노섬유에 항균성을 부여하는 것은 기공의 막힘이나 나노섬유의 굵기 증가에 의한 나노구조의 상실을 유발할 수 있어 매우 제한적이라 할 수 있다. 따라서 항균 나노섬유를 제조하기 위해서는 고분자와 항균제를 혼합한 용액을 복합 전기방사하여 원착사 형태의 나노섬유를 제조하는 것이 바람직한 방법이라고 할 수 있으며, 항균제의 내구성이나 지속력 측면에서도 강점이 있다. PU 및 ZME/PU 나노섬유 웹의 황색포도상구균, 폐렴간균에 대한 정균감소율 결과를 Figure 6(b)에 나타내었다. ZMEPUENF1의 경우 PUENF와 유사한 항균활성을 보였으나, ZME의 투입량이 더 많아질수록 항균성이 증가하였고

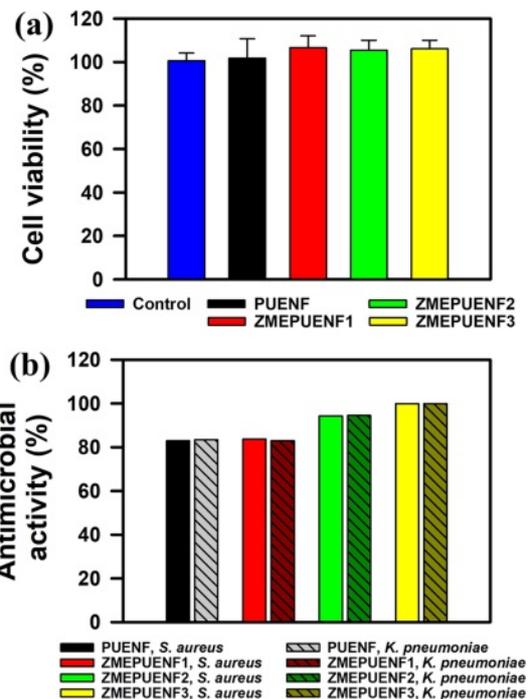


Figure 6. Cell viability (error bars denote \pm standard deviation, $n = 3$): (a) antimicrobial activity; (b) ZME/PU nanofiber webs.

ZMEPUENF3의 경우 황색포도상구균과 폐렴간균 모두에 대하여 99.9%의 뛰어난 항균 활성을 보유하고 있음을 확인하였다. 투입된 ZME의 양이 많아질수록 섬유 표면에 존재하는 ZME의 양도 증가하여 균과의 접촉에 의한 항균 효과가 향상되는 것으로 생각된다. Triclosan이나 은 나노입자와 같은 상용화된 항균제는 높은 항균 활성을 가지고 있지만, 세포독성 역시 강하게 나타나 최근 그 사용이 제한되고 있으며, 감염 방지 측면에서 개발된 은 나노입자 함유 wound dressing 역시 심각한 세포독성을 유발하는 것으로 보고되었다.⁴⁶ 따라서 항균제를 함유하고 있는 고분자 지지체 개발의 핵심적인 요소는 항균성과 무독성을 동시에 보유했어야 하는 것이라고 할 수 있다. 본 연구에서는 항균 활성을 갖는 천연 추출물인 ZME를 원착사의 형태로 나노섬유 내에 도입하여 세포독성을 전혀 유발하지 않으면서 높은 항균성을 갖는 나노섬유 웹을 제조하였으며, 수분 흡수 및 항산화 등의 기능성도 보유하여, 향후 상처 치유, 조직 재생, 항노화 등에 이용될 수 있는 메디컬 및 헬스케어 적용 소재로의 응용이 기대된다.

결론

옥수수 속대 추출물인 ZME를 PU와 복합 전기방사하여 ZME/PU 나노섬유 웹을 제조하였다. 전기방사 시 ZME의 영향에 의해 ZME/PU 나노섬유의 직경 및 기공의 크기가 감소

하였다. UV/Vis 분광분석 결과, ZME 및 ZME/PU 나노섬유 웹 모두 400 nm 이상의 파장 영역에서 농도에 따라 흡수 강도가 증가하는 것으로부터 나노섬유에 복합화된 ZME의 존재를 확인하였다. ZME는 100 °C 이상에서 지속적인 열분해가 발생하지만, ZME/PU 나노섬유 웹의 경우 PU 나노섬유 웹과 비교할 때 열분해 거동에 있어 큰 차이를 보이지 않았다. 젖음성이 거의 없는 PU 나노섬유 웹과는 달리 ZME/PU는 수분 접촉각이 시간에 따라 급속하게 감소하여 수분 흡수 특성을 나타내었다. ZME/PU 나노섬유의 세척화와 친수성 증가에 기인하여 공기투과도는 현저하게 저하되었으며 투습도는 향상되었다. ZME 및 ZME/PU 나노섬유 웹 모두 DPPH 및 ABTS radical 저해 활성을 보여 항산화 기능을 보유하고 있음을 확인하였다. ZME/PU 나노섬유 웹은 투입된 ZME의 양에 관계없이 세포독성을 나타내지 않은 반면, ZME를 2%의 농도로 방사용액에 투입하여 제조한 나노섬유 웹의 경우 99.9%의 높은 항균 활성을 나타내었다. ZME/PU 나노섬유 웹은 수분 흡수 특성, 항산화 활성, 항균성 및 무독성을 동시에 보유하여 항노화 및 상처 치유 등을 비롯한 다양한 헬스케어·메디컬 분야에서의 응용이 기대된다.

감사의 글: 본 연구는 중소기업벤처부 현장수요맞춤형방역물품기술개발사업(S3193740) 및 산업통상자원부 소재부품기술개발사업(20017494)의 지원으로 수행되었습니다.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

- Buchko, C. J.; Chen, L. C.; Shen, Y.; Martin, D. C. Processing and Microstructural Characterization of Porous Biocompatible Protein Polymer Thin Films. *Polymer* **1999**, 40, 7397-7407.
- Warner, S. B.; Buer, A.; Ugbolue, S. C.; Rutledge, G. C.; Shin, M. Y. A Fundamental Investigation of the Formation and Properties of Electrospun Fibers. *National Textile Center Annual Report* **1998**, 83-90.
- Kuo, Y. C.; Hung, S. C.; Hsu, S. H. The Effect of Elastic Biodegradable Polyurethane Electrospun Nanofibers on the Differentiation of Mesenchymal Stem Cells. *Colloids Surf. B* **2014**, 122, 414-422.
- Lim, C. T. Nanofiber Technology: Current Status and Emerging Developments. *Prog. Polym. Sci.* **2017**, 70, 1-17.
- Jiang, T.; Carbone, E. J.; Lo, K. W. H.; Laurencin, C. T. Electrospinning of Polymer Nanofibers for Tissue Regeneration. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, 46, 1-24.
- Akindoyo, J. O.; Beg, M.; Ghazali, S.; Islam, M. R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A. R. Polyurethane Types, Synthesis and Applications—A Review. *RSC Adv.* **2016**, 6, 114453-114482.
- Mahajan, N.; Gupta, P. New Insights Into the Microbial Degradation of Polyurethanes. *RSC Adv.* **2015**, 5, 41839-41854.
- Kultys, A.; Rogulska, M.; Gluchowska, H. The Effect of Soft-Segment Structure on the Properties of Novel Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on an Unconventional Chain Extender. *Polym. Int.* **2011**, 60, 652-659.
- Khil, M. S.; Cha, D. I.; Kim, H. Y.; Kim, I. S.; Bhattarai, N. Electrospun Nanofibrous Polyurethane Membrane as Wound Dressing. *J. Biomed. Mater. Res. Part B* **2003**, 67, 675-679.
- Kim, S. E.; Heo, D. N.; Lee, J. B.; Kim, J. R.; Park, S. H.; Jeon, S. H.; Kwon, I. K. Electrospun Gelatin/Polyurethane Blended Nanofibers for Wound Healing. *Biomed. Mater.* **2009**, 4, 044106.
- Unnithan, A. R.; Gnanasekaran, G.; Sathishkumar, Y.; Lee, Y. S.; Kim, C. S. Electrospun Antibacterial Polyurethane–Cellulose Acetate–zein Composite Mats for Wound Dressing. *Carbohydr. Polym.* **2014**, 102, 884-892.
- Unnithan, A. R.; Barakat, N. A.; Pichiah, P. T.; Gnanasekaran, G.; Nirmala, R.; Cha, Y. S.; Kim, H. Y. Wound-dressing Materials with Antibacterial Activity from Electrospun Polyurethane–dextran Nanofiber Mats Containing Ciprofloxacin HCl. *Carbohydr. Polym.* **2012**, 90, 1786-1793.
- Pino-Ramos, V. H.; Audifred-Aguilar, J. C.; Sanchez-Obregon, R.; Bucio, E. Antimicrobial Polyurethane Catheters Synthesized by Grafting-radiation Method Doped with Silver Nanoparticles. *React. Funct. Polym.* **2021**, 167, 105006.
- Peng, Y. Y.; Cheng, Q.; Wang, W.; Wu, M.; Diaz-Dussan, D.; Kumar, P.; Narain, R. Multi-responsive, Injectable, and Self-healing Hydrogels Based on Benzoxaborole–Tannic Acid Complexation. *Polym. Chem.* **2021**, 12, 5623-5630.
- Rouf Shah, T.; Prasad, K.; Kumar, P. Maize—A Potential Source of Human Nutrition and Health: A Review. *Cogent food agric.* **2016**, 2, 1166995.
- Barl, B.; Biliaderis, C. G.; Murray, E. D.; Macgregor, A. W. Combined Chemical and Enzymic Treatments of Corn Husk Lignocellulosics. *J. Sci. Food Agric.* **1991**, 56, 195-214.
- Belll, D. S.; Ingram, L. O.; Ben-Bassat, A.; Doran, J. B.; Fowler, D. E.; Hall, R. G.; Wood, B. E. Conversion of Hydrolysates of Corn Cobs and Hulls into Ethanol by Recombinant Escherichia coli B Containing Integrated Genes for Ethanol Production. *Biotechnol. Lett.* **1992**, 14, 857-862.
- Azadmard-Damirchi, S. Review of the Use of Phytosterols as a Detection Tool for Adulteration of Olive Oil with Hazelnut Oil. *Food Addit. Contam.* **2010**, 27, 1-10.
- Monroy, Y. M.; Rodrigues, R. A.; Sartoratto, A.; Cabral, F. A. Extraction of Bioactive Compounds from Cob and Pericarp of Purple Corn (*Zea mays* L.) by Sequential Extraction in Fixed Bed Extractor Using Supercritical CO₂, Ethanol, and Water as Solvents. *J. Supercrit. Fluids* **2016**, 107, 250-259.
- Kim, S. L.; Kim, M. J.; Jung, G. H.; Lee, Y. Y.; Son, B. Y.; Kim, J. T.; Baek, S. B. Identification and Quantification of Phytosterols in Maize Kernel and Cob. *Korean J. Crop Sci.* **2018**, 63, 131-139.
- Sen, A.; Dhavan, P.; Shukla, K. K.; Singh, S.; Tejovathi, G. Analysis of IR, NMR and Antimicrobial Activity of β -Sitosterol Isolated from *Momordica charantia*. *Sci. Secure J. Biotechnol.* **2012**, 1, 9-13.

22. Lee, H. J.; Lee, S. G.; Oh, E. J.; Chung, H. Y.; Han, S. I.; Kim, E. J.; Seo, S. Y.; Ghim, H. D.; Yeum, J. H.; Choi, J. H. Antimicrobial Polyethyleneimine-silver Nanoparticles in a Stable Colloidal Dispersion. *Colloids Surf. B* **2011**, 88, 505-511.
23. Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D. E. A.; Tan, N. B. The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles. *Polymer* **2001**, 42, 261-272.
24. KS K ISO 9237 *Textiles-Determination of Permeability of Fabrics to Air*. 1995.
25. KS K 0594 *Test Method for Water Vapour Permeability of Textiles*. 2021.
26. Tai, A.; Iomori, A.; Ito, H. Structural Evidence for the DPPH Radical-scavenging Mechanism of 2-O- α -d-glucopyranosyl-l-ascorbic acid. *Bioorg. Med. Chem.* **2017**, 25, 5303-5310.
27. Carvalho, T.; Ezazi, N. Z.; Correia, A.; Vilela, C.; Santos, H. A.; Freire, C. S. Gelatin?Lysozyme Nanofibrils Electrospun Patches with Improved Mechanical, Antioxidant and Bioresorbability Properties for Myocardial Regeneration Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 2113390.
28. Re, R.; Pellegrini, N.; Proteggente, A.; Pannala, A.; Yang, M.; Rice-Evans, C. Antioxidant Activity Applying an Improved ABTS Radical Cation Decolorization Assay. *Free Radic. Biol. Med.* **1999**, 26, 1231-1237.
29. Kamiloglu, S.; Sari, G.; Ozdal, T.; Capanoglu, E. Guidelines for Cell Viability Assays. *Food Front.* **2020**, 1, 332-349.
30. KS K 0693 *Test Method for Antibacterial Activity of Textile Materials*. 2016.
31. Choi, J.; Yang, B. J.; Bae, G-N.; Jung, J. H. Herbal Extract Incorporated Nanofiber Fabricated by an Electrospinning Technique and Its Application to Antimicrobial Air Filtration, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 25313-25320.
32. Khanzada, H.; Salam, A.; Qadir, M. B.; Phan, D-N.; Hassan, T.; Munir, M. U.; Pasha, K.; Hassan, N.; Khan, M. Q.; Kim, I. S. Fabrication of Promising Antimicrobial Aloe Vera/PVA Electrospun Nanofibers for Protective Clothing. *Materials* **2020**, 13, 3884-3897.
33. Eichhorn Bilodeau, S.; Wu, B. S.; Rufyikiri, A. S.; MacPherson, S.; Lefsrud, M. An Update on Plant Photobiology and Implications for Cannabis Production. *Front. Plant Sci.* **2019**, 10, 296.
34. Peinado I.; Mason M.; Romano A.; Biasioli F.; Scampicchio M. Stability of β -Carotene in Polyethylene Oxide Electrospun Nanofibers. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 370, 111-116.
35. Ravichandran, S.; Radhakrishnan, J.; Jayabal, P.; Venkatasubbu, G D. Antibacterial Screening Studies of Electrospun Polycaprolactone Nano Fibrous Mat Containing Clerodendrum Phlomidis Leaves Extract. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 484, 676-687.
36. Jin, G; Prabhakaran, M. P.; Kai, D.; Annamalai, S. K.; Arunachalam, K. D.; Ramakrishna, S. Tissue Engineered Plan Extracts as Nanofibrous Wound Dressing. *Biomaterials* **2013**, 34, 724-734.
37. Ramalingam, R.; Dhand, C.; Leung, C. M.; Ong, S. T.; Annamalai, S. K.; Kamruddin, M.; Verma, N. K.; Ramakrishna, S.; Lakshminarayanan, R.; Arunachalam, K. D. Antimicrobial Properties and Biocompatibility of Electrospun Poly-e-caprolactone Fibrous Mats Containing Gymnema Sylvestre Leaf Extract. *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, 98, 503-514.
38. Agnes Mary, S.; Giri Dev, V. R. In vivo Bioactivity of Herbal-drug-incorporated Nanofibrous Matrixes, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132, 42178.
39. Tsekova, P. B.; Spasova, M. G.; Manolova, N. E.; Markova, N. D.; Rashkov, I. B. Electrospun Curcumin-loaded Cellulose acetate/ Polyvinylpyrrolidone Fibrous Materials with Complex Architecture and Antibacterial Activity, *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, 73, 206-214.
40. Balaji, A.; Jaganathan, S. K.; Ismail, A. F.; Rajasekar, R. Fabrication and Hemocompatibility Assessment of Novel Polyurethane-based Bio-nanofibrous Dressing Loaded with Honey and Carica Papaya Extract for the Management of Burn Injuries, *Int. J. Nanomedicine* **2016**, 11, 4339-4355.
41. Bagherzadeh, R.; Latifi, M.; Shaikhzadeh Najar, S.; Tehran, M. A.; Gorji, M.; Kong, L. Transport Properties of Multi-layer Fabric Based on Electrospun Nanofiber Mats as a Breathable Barrier Textile Material, *Text. Res. J.* **2011**, 82, 70-76.
42. Mishra, K.; Ojha, H.; Chaudhury, N. K. Estimation of Antiradical Properties of Antioxidants Using DPPH Assay: A Critical Review and Results. *Food Chem.* **2012**, 130, 1036-1043.
43. Erel, O. A. Novel Automated Direct Measurement Method for Total Antioxidant Capacity Using a New Generation, More Stable ABTS Radical Cation. *Clin. Biochem.* **2004**, 37, 277-285.
44. Rojas, A. M.; Gerschenson, L. N. Ascorbic Acid Destruction in Aqueous Model Systems: An Additional Discussion. *J. Sci. Food Agric.* **2001**, 81, 1433-1439.
45. Hwang, E.; Sim, S.; Park, S. H.; Song, K. D.; Lee, H.-K.; Heo, T.-H.; Jun, H. S.; Kim, S.-J. Anti-proliferative Effect of Zea Mays L. Cob Extract on Rat C6 Glioma Cells through Regulation of Glycolysis, Mitochondrial ROS, and Apoptosis. *Biomed. Pharmacother.* **2018**, 98, 726-732.
46. Wiegand, C.; Heinze, T.; Hipler, U.-C. Comparative in vitro Study on Cytotoxicity, Antimicrobial Activity, and Binding Capacity for Pathophysiological Factors in Chronic Wounds of Alginate and Silver-containing Alginate. *Wound Rep. Reg.* **2009**, 17, 511-521.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의
 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.