

## 루테인이 포함된 콘택트렌즈의 해조다당류 코팅효과

김가은 · 김영진\* · 한윤수\* · 김기홍 · 이현미†<sup>ORCID</sup>

대구가톨릭대학교 안경광학과, \*대구가톨릭대학교 신소재화학공학과  
(2023년 8월 10일 접수, 2023년 10월 27일 수정, 2023년 10월 30일 채택)

## Seaweed Polysaccharide Coating Effect of Contact Lenses Containing Lutein

Ga Eun Kim, Young-Jin Kim\*, Yoon Soo Han\*, Ki Hong Kim, and Hyun Mee Lee†<sup>ORCID</sup>

Department of Optometry and Vision Science, Daegu Catholic University, Gyeongbuk 38430, Korea

\*School of Advanced Materials and Chemical Engineering, Daegu Catholic University, Gyeongbuk 38430, Korea

(Received August 10, 2023; Revised October 27, 2023; Accepted October 30, 2023)

**초록:** 천연 항산화제인 루테인이 포함된 하이드로젤 콘택트렌즈를 상온중합으로 제작하고, 해조다당류로 다층코팅층을 만들어서 콘택트렌즈의 물리적 특성 및 항산화 지속시간을 평가하고자 한다. 루테인이 포함된 하이드로젤 콘택트렌즈에 알지네이트와 카라기난으로 표면코팅하였다. 약물 방출농도는 흡광도로 측정하였으며 콘택트렌즈의 물리적 특성 평가와 표면 분석을 진행하였다. 루테인이 포함된 콘택트렌즈에 해조다당류로 코팅함으로써 함수율, 습윤성, 그리고 산소전달률이 향상되었다. 항산화 지속시간은 해조다당류에 의한 layer by layer(LBL)층이 형성될수록 증가하였으며 금속이온을 첨가할수록 더욱 증가하였다. 루테인이 포함되고 해조다당류로 LBL 코팅층을 형성함으로써 항산화 지속시간과 물리적 특성이 향상되는 것을 확인하였다.

**Abstract:** To evaluate the physical properties and antioxidant duration of contact lenses by room temperature polymerization of hydrogel contact lenses containing lutein, a natural antioxidant, and layer by layer (LBL) coating with seaweed polysaccharide. A contact lenses containing lutein was coated with alginate and carrageenan. Drug release was calculated by measuring absorbance. To evaluate the physical properties of contact lenses, water content, contact angle, and oxygen permeability were measured, and surface analysis was conducted. LBL coating with seaweed polysaccharide on contact lenses containing lutein improved water contents, wettability, and oxygen transmissibility. It was found that the antioxidant duration increased as the LBL layer by seaweed polysaccharide was formed, and the duration increased further as the metal ion was added. It was confirmed that the antioxidant duration and physical properties were improved by forming the LBL coating layer with seaweed polysaccharide containing lutein.

**Keywords:** contact lenses, lutein, antioxidant, alginate, carrageenan.

## 서 론

하이드로젤은 친수성 고분자의 화학적 또는 물리적 가교로 생성된 폴리머 사슬로, 친수성 고분자 네트워크를 생성한다. 화학적 또는 물리적 가교는 하이드로젤이 3차원 구조로 많은 양의 물을 흡수할 수 있도록 한다. 하이드로젤은 우리 인체의 연조직과 같은 수분 함량, 구조 및 유연성으로 인해 생물학, 재료 공학 및 과학, 생물 의료 기기와 콘택트렌즈 같은 생물 의학 응용 분야에서 널리 적용되어 왔다.<sup>1</sup>

콘택트렌즈는 굴절력 교정 및 미용 외에도 고산소투과성

및 고습윤성 등 장점을 가지는 고기능성 콘택트렌즈 제작과 약물 방출 시간 지연을 달성하기 위한 스마트 전달 시스템 및 웨어러블 바이오센싱 플랫폼으로도 활용범위가 확대되고 있다.<sup>2</sup>

하이드로젤 콘택트렌즈는 각막에 접해 있어서 안약 및 연고와 같은 다른 약물보다 약물의 생체 이용률이 높으며, 수용액을 잘 흡수하는 하이드로젤의 특징으로 인해 약물을 눈에 효과적으로 전달할 수 있다.

콘택트렌즈를 이용한 약물전달시스템으로 안질환을 치료하기 위한 연구는 많이 진행되어 왔지만 콘택트렌즈 착용 초기에 집중적으로 방출되어 생체 이용률과 치료 약물 농도에 맞지 않는 경우가 많아 치료용 다바이스로서의 역할이 어려운 경우가 많다.<sup>3</sup>

연구는 대부분 대기 중에서 산소를 공급받기 때문에 콘택

†To whom correspondence should be addressed.  
hmlee@cu.ac.kr, <sup>ORCID</sup>0000-0001-6668-5864  
©2024 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

트렌즈를 통해 충분한 산소 공급이 되어야 한다. 하지만 장시간 콘택트렌즈의 착용은 산소투과율을 감소시켜 활성산소종(reactive oxygen species, ROS)의 과잉 생산으로 산화스트레스가 발생하고, 생체분자의 정상세포 및 조직에 손상을 야기시킨다. 활성산소종은 녹내장의 발병 이전에 작용하고 나이 관련 황반변성, 망막 신경절 세포 사멸 및 신경교 기능 장애를 촉진하는 등 여러 안과적 질환의 원인으로 알려져 있으며, 이는 항산화제에 의해 제거된다.<sup>4</sup>

항산화 물질은 천연 또는 합성 항산화제로 구분된다. 합성 항산화제는 화학 공정에서 생성된 물질로 강한 항산화 기능과 낮은 비용 및 광범위한 가용성을 제공하기 때문에 사용되어 왔다. 하지만 최근 고용량의 합성 항산화제 섭취와 관련된 위장관 문제, 피부 알레르기 및 경우에 따른 암 위험 증가와 같은 일부 건강 문제 사이의 관계와 부작용을 나타내는 연구로 인해 천연 항산화제를 사용하는 것에 대한 큰 관심과 지속적인 연구가 이루어지고 있다.

천연 항산화제는 페롤산, 갈릭산, 카페산, 루테인 등이 있다. 천연 항산화제는 합성 항산화제와 달리 과일, 채소, 허브 및 향신료와 같은 식물 재료에서 얻어지며 높은 항산화력과 안전성이 확보된 천연 항산화제의 다양한 응용을 위한 연구 개발이 활발히 진행되고 있다.<sup>5</sup> 천연 항산화제 중 하나인 루테인은 카로티노이드 계열에 속하는 강력한 항산화 및 항염증제로서 생체에 광범위하게 이용되고 있으며, 고분자 나노입자와 캡슐화를 통해 다양한 식품 및 의약품 응용 분야에서 적용되어지고 있다.<sup>6</sup>

최근 콘택트렌즈에서 약물전달 및 약물 방출의 성공적 제어와 하이드로젤의 기능 향상을 위해 키토산과 알지네이트 기반 layer by layer(LBL) 코팅 사용에 관한 연구가 진행되었다. 이는 콘택트렌즈에 증착되었으며 콘택트렌즈의 물리적 특성인 습윤성, 굴절률 및 투과율을 유지하거나 개선하며 항염증제의 방출을 제어하는 우수한 기능을 갖는 것으로 입증되었다.<sup>7</sup> 이 기술을 적절하게 사용하면 표면 친수성과 소수성, 표면 전하 및 전하밀도, 표면 강성 및 거칠기를 조절할 수 있을 뿐만 아니라 고기능성 하이드로젤 콘택트렌즈를 위한 약물 지연방출에 적용될 수 있다.

LBL 코팅의 효능은 일반적으로 생체 적합한 고분자 재료 또는 콘택트렌즈의 표면에서 음전하를 띤 그룹과 양전하를

띤 그룹의 조합이 있다. 이는 LBL 코팅이 단순히 반대 전하를 띤 층의 중첩으로 구성되는 것이 아니라 층 사이의 광범위한 결합이 진행되기 때문에 가능하다.<sup>8</sup>

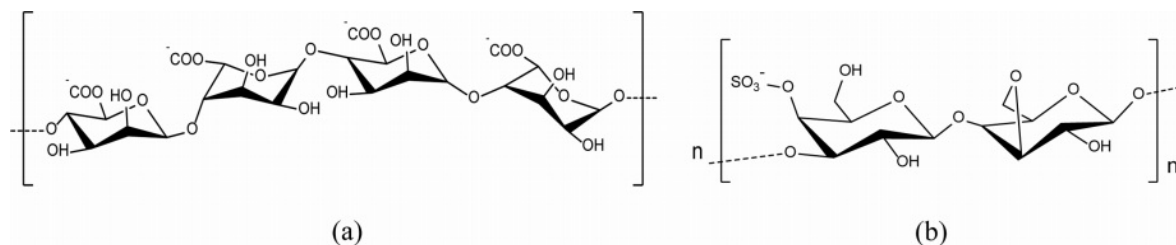
현재 콘택트렌즈 소재 개발에 관한 연구는 활발히 진행되고 있지만, 콘택트렌즈의 항산화성, 약물전달, 그리고 약물 방출 지속시간의 연장에 관한 연구는 많이 진행되지 않고 있다. 따라서 콘택트렌즈의 물리적 특성의 향상뿐만 아니라 항산화성 및 약물 방출 지속시간의 연장에 관한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 카로티노이드 계열의 천연 항산화제 중 높은 온도에서 분해되는 특성을 가진 루테인이 포함된 하이드로젤 콘택트렌즈를 상온중합법으로 제작하고자 한다. 그리고 천연 다당류인 카라기난과 알지네이트를 이용한 층별 코팅(LBL) 방법을 통하여 콘택트렌즈의 물리적 특성을 파악하고, 항산화성 평가 및 항산화 지속시간 향상에 대해 연구하고자 한다.

## 실 험

**시약 및 재료** 하이드로젤 콘택트렌즈 제조를 위해 본 연구에서 사용된 친수성 단량체는 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA, Junsei Chemical Co, Japan)와 N-vinyl-2-pyrrolidone (NVP, Sigma-Aldrich, USA), 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine(MPC, Sigma-Aldrich)를 사용하였고, 소수성 단량체로 styrene(Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 교차결합제는 ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA, Sigma-Aldrich), 개시제는 ammonium persulfate(APS, Sigma-Aldrich), 개시반응 촉진제는 N,N,N',N'-tetramethylethylene diamine(TMEDA, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 콘택트렌즈의 루테인 방출을 확인하기 위해 포함된 항산화제는 lutein(L, Sigma-Aldrich)를 사용하였으며, 층별 코팅(LBL) 형성을 위한 polyethyleneimine (PEI, Sigma-Aldrich)와 천연해조다당류인 sodium alginate(SA, Sigma-Aldrich)와  $\kappa$ -carrageenan(CA, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 본 연구에 사용된 해조다당류의 구조는 Figure 1에 제시하였다.

**시료 제작.** 본 연구에 사용되는 콘택트렌즈는 하이드로젤 콘택트렌즈의 기본 재료인 HEMA와 습윤성 및 함수율 향상을 위해 MPC, NVP를 사용하여 제작하였으며, 콘택트렌즈 중합을 위해 교차결합제인 EGDMA를 사용하였다. 상온중합을 위해



**Figure 1.** Chemical structure of (a) alginate; (b)  $\kappa$ -carrageenan.

**Table 1. Percent Composition of Hydrogel Contact Lenses (%)**

HEMA	EGDMA	APS	DW	NVP	MPC	Lutein	TMEDA
73	1	1	2	10	10	0.5	2.5

사용된 개시제 APS는 증류수에 1%로 희석하여 사용하였고, 소수성 성질을 가지는 루테인은 HEMA에 1%로 희석하여 콘택트렌즈 내부의 루테인 총 함량이 0.5%가 되도록 제작하였다.

콘택트렌즈 제작에 사용된 구체적인 구성물질과 단량체의 혼합비율은 Table 1에 나타내었다. 제시된 비율로 시료를 충분히 혼합한 다음 개시반응 촉진을 위해 TMEDA를 첨가하였다. 콘택트렌즈 제조는 0.00 D의 굴절력을 가지는 polypropylene(PP) 몰드를 사용하였으며 25 °C에 1시간 동안 에너지를 사용하지 않고 상온에서 중합을 진행하였다. 중합된 콘택트렌즈를 분리하여 미반응 단량체를 제거하기 위해 40분간 증류수에서 중탕 후 실험에 사용하였다.

LBL층별 코팅 진행을 위해 첫째, 항산화제를 포함하는 콘택트렌즈를 PEI 수용액(10 mg/mL)에 5분 동안 침지하여 렌즈의 표면을 활성화하였다. PEI는 후속 층의 안정성과 균일성을 향상시키는데 사용되는 높은 양전하의 폴리양이온이다. 둘째, 카라기난과 알지네이트를 사용하여 LBL을 진행하기 위해 카라기난 용액(1 mg/mL), 알지네이트 용액(1 mg/mL)에 각각 그리고 연속적으로 10분 동안 침지하여 진행하였다. 마지막으로, 보다 강한 결합을 위해 알지네이트와 카라기난의 금속이온 결합 성질을 이용하여 0.1 mM 농도의 칼슘이온 용액에 5분 동안 각 샘플을 침지시켜 콘택트렌즈 외부에 코팅을 진행하였다. 루테인이 첨가된 콘택트렌즈에 알지네이트와 카라기난으로 층별 코팅을 진행하는 과정에 대한 모식도는 Figure 2에 나타내었다.

시료의 명명은 루테인이 포함되지 않은 기본 시료는 R, LBL을 진행하지 않고 루테인이 포함된 시료는 L로 정했다. 또한 LBL 진행에 사용된 다당류의 종류에 따라 알지네이트

로 코팅된 시료는 SA, 카라기난으로 코팅된 시료는 CA, 알지네이트/카라기난으로 코팅된 시료는 CS, LBL이 진행된 각 시료에 추가적으로 금속이온을 첨가한 경우 SA+, CA+, CS+로 명명하였다.

**루테인이 포함된 콘택트렌즈 특성 평가.** 제작한 콘택트렌즈의 루테인 용출농도는 시간에 따라 방출되는 루테인의 양을 측정하여 평가하였다. 에탄올에 루테인을 1%로 희석하여 실험에 사용된 순수한 루테인의 흡광도를 UV-vis spectrophotometer (Agilent, Cary 60 UV-vis, USA)를 사용하여 445 nm에서 측정하였다. 그 후 10 mL 바이알에 에탄올을 3 mL씩 첨가한 후 각 샘플당 1개의 시료를 증류수에 세척 후 바이알에 넣고 에탄올의 증발을 최소화 시키기 위해 바이알을 파라필름으로 감싸고 실온에서 120시간 동안 진행하였다. 루테인 용출농도는 각 샘플이 담긴 에탄올 용액을 UV-vis spectrophotometer를 사용하여 445 nm에서 흡광도 변화를 측정하였다.

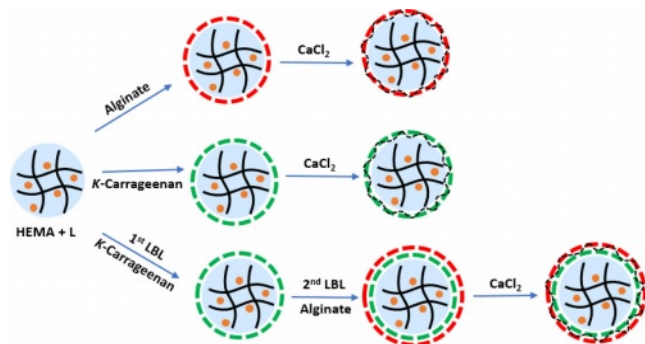
광투과율 측정은 ISO 기준 가시광선(380-780 nm) 영역에 대한 파장의 투과도를 Agilent사의 Cary 60 UV-vis spectrophotometer를 사용하여 측정하였으며, 각 시료의 평균값을 백분율로 나타내었다.

함수율 측정은 ISO 18369-4:2017에 명시된 중량측정법 (gravimetric method)으로 측정하였다. 함수율 측정 전 LBL 코팅을 진행하지 않은 R, L 시료는 37 °C에서 PBS를 사용하여 24시간 수화시켰다. 알지네이트와 카라기난을 사용하여 LBL을 진행한 PS, PC, PCS와 금속이온을 추가로 결합한 PS+, PC+, PCS+ 시료 모두 각 시료 당 10회씩 측정하여 평균한 값으로 제시하였다.

콘택트렌즈의 습윤성을 측정하기 위해 Kruss GMBH사 (Germany)의 Drop Shape Analyzer–DSA30를 사용하여 sessile drop 방법으로 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정은 실온에서 증류수 3 µL를 Wiper를 사용하여 물기를 제거한 콘택트렌즈 표면에 떨어뜨려 형성된 각으로 정하였으며, 각 시료 당 20초 동안 측정하여 평균하였다.

산소전달률은 polarographic method를 사용하여 측정하였으며, WITHLAB사(Korea)의 WL1000S 항온항습기 내부 온도 36±0.5 °C, 습도 98%의 환경에서 측정할 시료를 최소 2시간 이상 안정화 처리 후 CREATECH사(USA)의 Model 201T permeomter™로 측정된 전류값과 Mitutoyo사(Japan)의 Litematic VL-50을 사용하여 콘택트렌즈 두께를 측정하여 산소전달률 계산을 진행하였다. 각 시료당 5회씩 측정하였으며 그 평균한 값으로 제시하였다.

LBL코팅을 진행한 콘택트렌즈의 표면분석을 위해 주사전



**Figure 2.** Schematic diagram of layer by layer (LBL) coated contact lens using alginate and carrageenan.

자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 사용하였고, 측정 장비는 TESCAN사(USA)의 MIRA3을 사용하여 분석하였다. 20 mA로 60초 동안 3.25 nm의 두께로 gold coating 하여 측정하였다. 또한 LBL코팅을 진행한 콘택트렌즈의 표면 거칠기 정도를 확인하기 위해 원자힘현미경(atomic force microscopy, AFM)을 사용하였다. 측정 장비는 Park systems 사(Czech)의 NX10을 사용하여 확인하였으며, 5×5 μm의 면적을 이미지화 하였다. 모든 시료는 알코올 처리 및 임계점 건조기(critical point drying, CPD)를 이용하여 시료 건조 후 표면분석을 진행하였다.

## 결과 및 토론

**콘택트렌즈의 루테인 방출 기능 평가.** 해조다당류인 알지네이트와 카라기난으로 각각 한 층씩 코팅한 시료, 알지네이트와 카라기난을 순차적으로 이중층으로 코팅한 시료, 그리고 금속이온이 첨가된 시료에 대한 루테인 방출시간을 비교하기 위해 방출된 루테인의 농도를 계산하여 Figure 3에 나타내었다.

루테인을 포함하는 L 콘택트렌즈인 경우, 120시간 동안 실험 측정 결과 8.97 μM으로 가장 많은 루테인을 방출한 것으로 나타났다. 카라기난과 알지네이트로 LBL층을 형성한 CA와 SA는 각각 7.58 μM과 7.23 μM의 루테인을 방출하였으며, 알지네이트와 카라기난을 사용하여 순차적으로 LBL을 진행한 CS 콘택트렌즈인 경우 6.31 μM의 루테인을 방출하였다. 또한, 금속이온이 첨가된 CA+, SA+, 그리고 CS+ 시료는 각각 5.88, 5.48 μM, 그리고 4.35 μM의 루테인을 각각 방출하였다.

LBL을 형성하지 않은 콘택트렌즈의 루테인 방출량이 가장 높았으며 LBL층을 형성하며 루테인의 방출량이 점차 낮아졌다. 그리고 금속이온을 첨가함으로써 루테인의 방출량은 더욱 낮아졌다. 이러한 결과는 해조다당류로 코팅된 콘택트렌

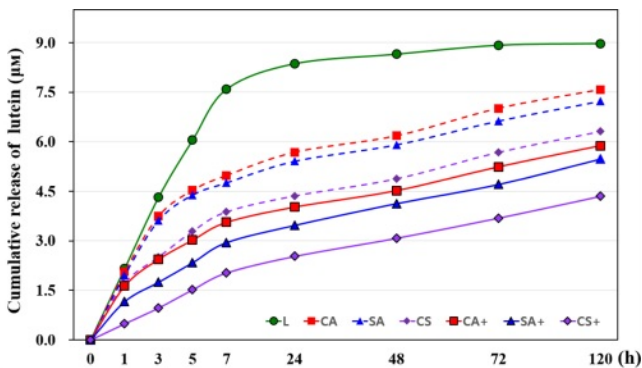
즈는 루테인이 용출되기 어려워지기 때문이며, 특히 해조다당류에 칼슘을 도입함으로써 알지네이트 및 카라기난이 칼슘이온과 결합하여 렌즈의 표면의 밀도가 더욱 더 높아지기 때문에 항산화제인 루테인의 방출속도가 낮아짐을 알 수 있었다.

LBL을 형성하지 않은 L과 LBL을 형성한 CA, SA, CS 시료, 그리고 칼슘이온이 첨가된 CA+, SA+, CS+ 시료들의 루테인 방출시간을 살펴보면, L 콘택트렌즈는 72시간까지 루테인이 방출되었으며 이후 방출이 일어나지 않았다. 반면 알지네이트와 카라기난으로 LBL을 형성한 경우와 금속이온이 첨가된 콘택트렌즈 모두 120시간 동안 지속적으로 루테인이 방출되었다. CA+의 루테인 방출량은 CA 보다 22.42% 감소하였다.

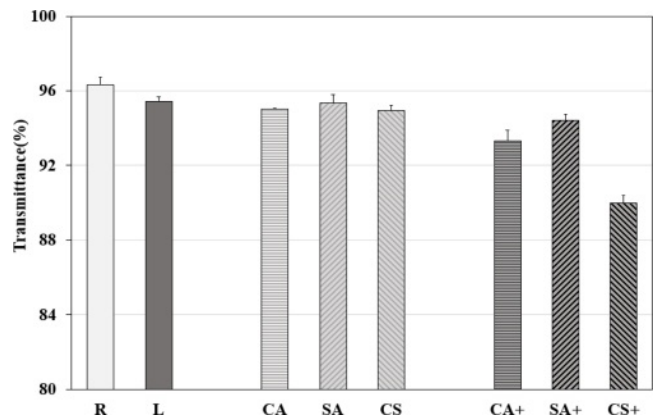
알지네이트인 경우 SA+ 콘택트렌즈는 24.20%, 카라기난과 알지네이트가 순차적으로 진행된 CS+인 경우 31.06% 감소하였다. 이와 같이 LBL이 진행되면서 렌즈 표면의 코팅 형성의 차이로 인해 루테인 방출의 지속시간 차이가 발생한다. 이는 콘택트렌즈 표면에서 네트워크된 고분자에 의해 루테인의 방출이 방해받기 때문이다.<sup>9</sup> 또한 칼슘이온에 의해 루테인 입자와 알지네이트 및 카라기난의 상호작용이 더 많아지면서 루테인 방출이 지연되는 것으로 보인다.<sup>10</sup> 따라서 해조다당류에 의한 LBL층 형성으로 인해 콘택트렌즈 내부에 있는 루테인의 용출속도를 조절할 수 있음을 확인하였다.

**항산화 콘택트렌즈의 물리적 특성 평가. 광투과율(Transmittance):** 콘택트렌즈에 해조다당류인 알지네이트와 카라기난을 사용하여 LBL층을 형성한 콘택트렌즈의 광투과율을 측정된 결과는 Figure 4에 나타내었다.

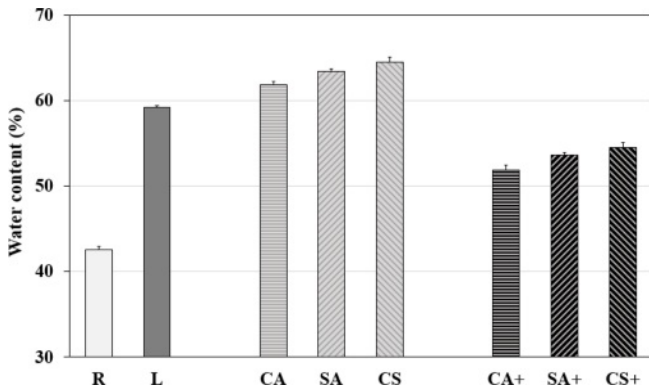
루테인이 포함되지 않으며 해조다당류를 사용하여 LBL층을 형성하지 않은 기본 렌즈 R의 광투과율은 96.34%이다. LBL층을 형성한 CA, SA, CS 콘택트렌즈의 광투과율은 거의 비슷한 값으로 나타났으며, 칼슘이온이 결합된 시료들의 경우, 금속이온의 결합이 없는 시료에 비해 다소 투과율 감소하였다. 그러나 해조다당류인 알지네이트와 카라기난으로 LBL층을



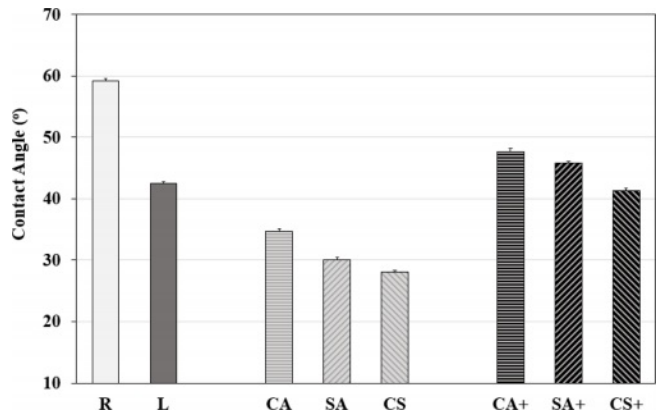
**Figure 3.** Drug release of multilayer coated contact lenses using seaweed polysaccharide. Line colors according to the coated samples are green: lutein, red: *k*-carrageenan, blue: alginate, and purple: *k*-carrageenan. And the dotted line is the sample before adding calcium ions, and the solid line is the sample after adding calcium ions.



**Figure 4.** Transmittance of multilayer coated contact lenses using seaweed polysaccharide.



**Figure 5.** The water contents of multilayer coated contact lenses using seaweed polysaccharide.



**Figure 6.** Contact angle of multilayer coated contact lenses using seaweed polysaccharide.

형성하고 추가적으로 금속이온이 첨가된 모든 콘택트렌즈의 광투과율 결과는 ANSI Z80.20의 광투과율 기준인 88% 이상을 보인다. 제작된 모든 시료들은 루테인의 포함 여부, LBL 형성의 유-무, 그리고 금속이온 첨가의 여부에 따라 광투과율에 많은 영향을 받지 않았으며 콘택트렌즈로 활용 가능성을 알 수 있었다.

**함수율(Water Content):** 함수율은 콘택트렌즈의 착용감과 물리적 특성에 많은 영향을 주는 중요한 특성 중 하나이다. 해조다당류로 LBL층을 이룬 콘택트렌즈의 함수율 측정 결과를 Figure 5에 나타내었다.

루테인이 포함되지 않으며 해조다당류를 사용하여 LBL층을 형성하지 않은 기본 렌즈 R의 함수율은 42.54%이며, 루테인이 포함된 L의 함수율은 59.15%로 루테인이 첨가됨으로써 함수율이 39% 향상되었다.

루테인은 카로티노이드 계열로서 소수성을 띠는 특징을 가졌지만, 두 개의 하이드록실 그룹이 양쪽의 말단 이온 고리에 부착되어있어서 극성이고 친수성인 성질을 가지기 때문에 산소와 더 잘 반응하게 되기 때문에 함수율이 증가한 것으로 보여진다.<sup>11</sup>

해조다당류인 알지네이트와 카라기난을 사용하여 LBL층을 형성한 CA, SA, 그리고 CS 콘택트렌즈의 함수율은 61.81%, 63.42%, 그리고 64.48%로 각각 나타났다. 해조다당류로 LBL층을 형성한 CA, SA, CS 콘택트렌즈는 L에 비해 함수율이 더 많이 증가하였다. 루테인이 포함된 콘택트렌즈 표면에 알지네이트와 카라기난이 각각의 네트워크를 형성하고, 이들이 가지는 친수성 작용기로 인해 물 분자와 수소결합을 형성하여 수분을 보유하였기 때문이라 판단된다.<sup>12</sup> 알지네이트 또는 카라기난으로 단층코팅한 시료보다는 다층코팅 시료가 함수율이 더 높게 나타났다. 이는 단층보다는 다층코팅의 경우, 콘택트렌즈 표면에 코팅된 친수성 고분자가 더 많기 때문에 함수율이 높게 나타난 것으로 판단된다.

LBL로 코팅된 콘택트렌즈에 칼슘이온 결합시킨 시료들의

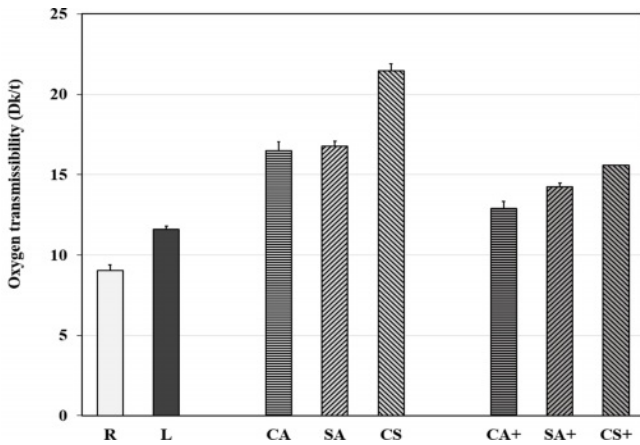
함수율은 금속이온이 결합되지 않은 렌즈에 비해 약 10% 낮아졌다. 이는 가교 모노머의 경우 co-polymer 사슬을 연결하여 모듈러스와 탄성을 증가시키고 콘택트렌즈의 수분함량은 감소시키게 된다. 따라서 칼슘이온이 가교제 역할을 하여 콘택트렌즈 내부의 카르복실산기와 결합하게 된다. 이때 가교 밀도가 높아져 콘택트렌즈에 함유되어있던 수분함량이 감소하기 때문에 이러한 결과가 나타나는 것으로 판단된다.<sup>13</sup>

**습윤성(Wettability):** 접촉각은 습윤성이 좋을수록 그 값이 낮아지며, 콘택트렌즈의 습윤성을 나타내는 척도이다. LBL층을 형성한 모든 콘택트렌즈에 대한 접촉각은 Figure 6에 나타내었다.

루테인이 포함되지 않고 LBL을 형성하지 않은 기본 R의 접촉각은 59.15°이며, 루테인이 포함된 L의 접촉각은 42.54°로 나타나며, 루테인이 포함되었을 때에 28% 감소되어 습윤성이 향상되었다.

해조다당류로 LBL을 형성한 CA, SA, 그리고 CS의 접촉각은 34.62°, 30.00°, 그리고 28.10°로 각각 나타났다. 알지네이트와 카라기난을 이용하여 LBL층을 형성한 경우, 모든 콘택트렌즈의 접촉각은 현저히 감소하여 향상된 습윤성을 나타내었다. 이와 같이 코팅된 콘택트렌즈는 해조다당류가 가지고 있는 친수성 하이드록시기로 인해 습윤성이 높게 나타남을 알 수 있다.<sup>12</sup> 특히 알지네이트는 습윤성이 높은 소재로서 상처드레싱 등 습윤성이 요구되는 의약품 등으로 많이 사용되어지고 있으며,<sup>13</sup> 카라기난도 습윤성이 높아 김서림 방지 필름 등으로 사용되어지고 있다.<sup>14</sup> 본 연구에서도 알긴산과 k-카라기난이 포함된 모든 시료에서 습윤성이 높게 나타나는 것으로 나타났다.

알지네이트 또는 카라기난으로 한 개 층으로 코팅한 렌즈보다 알지네이트와 카라기난을 두 개 층으로 코팅했을때에 접촉각이 더 낮아 습윤성이 좋았다. 이것은 LBL 방법에 의한 하이드로젤 콘택트렌즈의 표면 습윤성이 개선되었다는 기존



**Figure 7.** Oxygen Transmittance of multilayer coated contact lenses using seaweed polysaccharide.

연구와 일치하였다.<sup>15</sup>

LBL 코팅 콘택트렌즈에 칼슘이온이 결합된 CA+, SA+, 그리고 CS+의 접촉각은 47.66°, 45.78°, 그리고 41.26°으로 나타남으로써 금속이온이 결합되기 전에 비해 매우 높은 값으로 습윤성이 감소되었다. 그리고 단층코팅보다 알지네이트와 카라기난으로 이중코팅함으로써 습윤성이 좋았다.

**산소전달률(Oxygen Transmittance):** 콘택트렌즈의 산소전달률은 눈의 각막대사에 영향을 주어 눈 건강에 매우 중요하기 때문에 콘택트렌즈 평가에 있어서 중요한 요소이다. 본 연구에 사용된 시료들의 산소전달률에 대한 실험 결과는

Figure 7에 나타내었다.

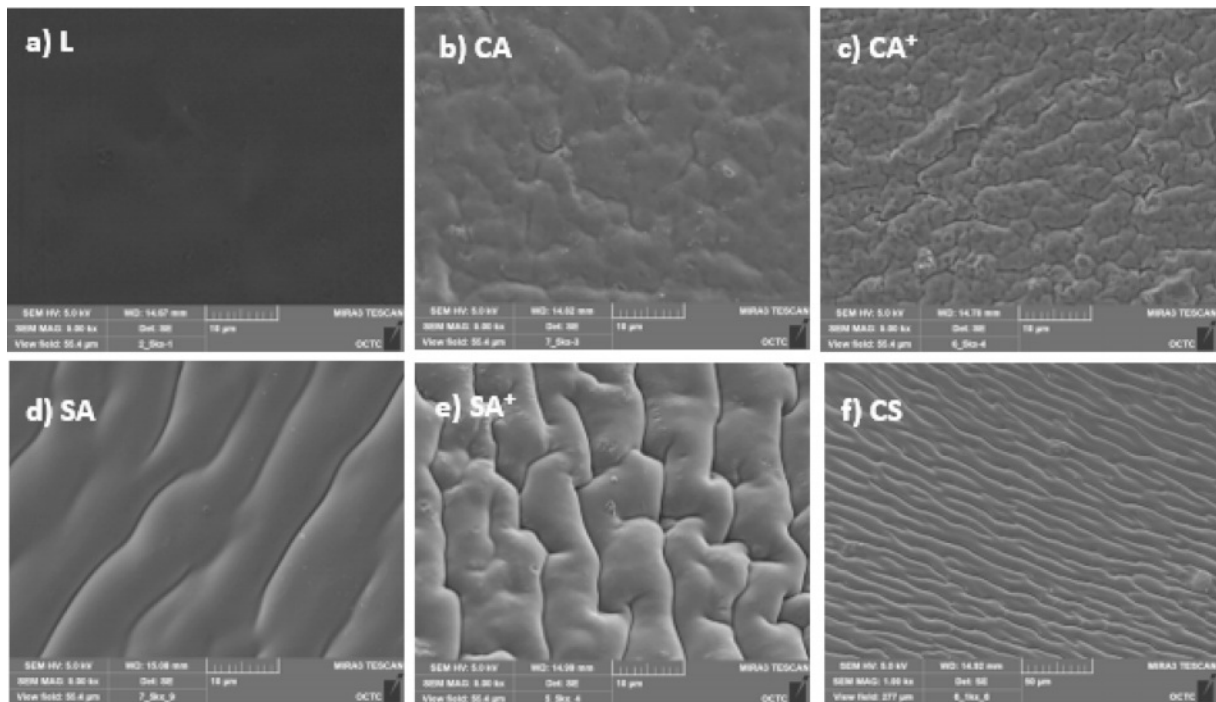
R의 산소전달률은  $9.03(\text{cm} \cdot \text{mL O}_2)/(\text{sec} \cdot \text{mL} \cdot \text{mmHg}) \cdot 10^{-9}$ , Dk/t이며, L은 11.58 Dk/t로 루테인이 포함된 콘택트렌즈가 약간 상승하였다. 해조다당류인 카라기난과 알지네이트가 코팅된 CA와 SA의 산소전달률은 L에 비해 약 45% 상승되었으며, 두 개의 다당류가 이중으로 코팅된 CS는 21.47 Dk/t로 85% 향상되었다. 이것은 해조다당류가 네트워크된 콘택트렌즈는 그렇지 않은 렌즈에 비해 산소투과성이 향상된다는 기존 연구 결과와 일치되었다.<sup>16,17</sup>

알지네이트 또는 카라기난이 코팅된 렌즈에 칼슘이온이 추가된 CA+와 SA+는 이온 결합 전에 비해 산소전달률이 낮아졌다. CS+는 칼슘이온이 결합된 시료들 중에서 가장 높은 값을 보였다.

산소전달률이 Figure 5의 함수율과 비슷한 패턴을 보이는 것은 함수율과 산소전달률은 양의 상관관계를 가지며, 함수율이 증가하면 콘택트렌즈 안의 물의 함량이 증가하며 물에 용해된 산소의 양 또한 증가하기 때문이다.

**항산화 콘택트렌즈의 표면분석. 주사전자현미경(SEM):** 항산화제가 포함된 콘택트렌즈인 L과 알지네이트와 카라기난으로 다층코팅하거나 금속이온을 추가한 시료들에 대해 주사전자현미경으로 콘택트렌즈의 표면 이미지를 Figure 8에 나타내었다.

주사전자현미경(SEM)을 통해 콘택트렌즈의 표면을 살펴보면 루테인이 첨가된 L 렌즈의 표면은 매끈하게 나타났다. 카라기난으로 LBL층을 형성한 CA는 L 렌즈에 비해 불규칙한



**Figure 8.** SEM surface image of multilayer coated antioxidant contact lenses containing lutein.

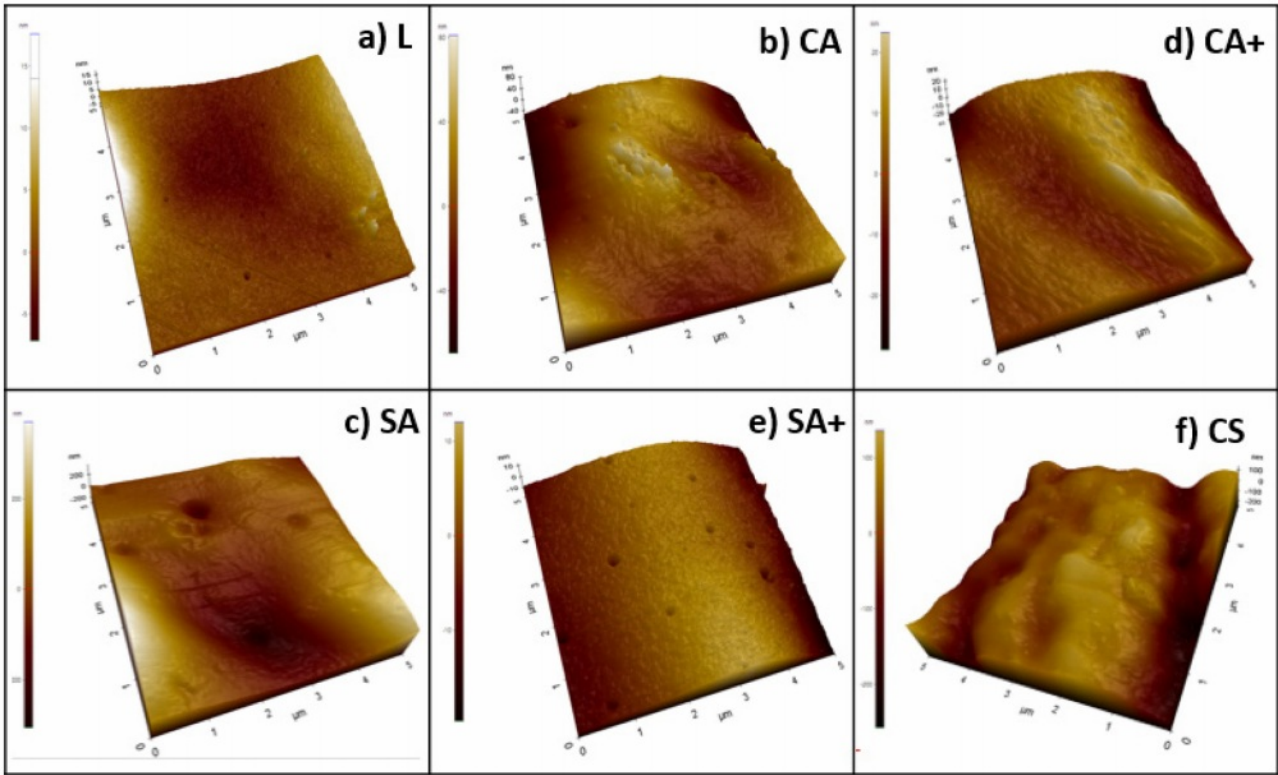


Figure 9. AFM surface photograph of multilayer coated antioxidant contact lenses containing lutein.

물결 모양의 표면을 형성하고 있으며, 알지네이트로 LBL층을 형성한 SA는 비교적 부드러운 형상을 나타낸다. 이는 콘택트렌즈에 해조다당류를 결합시키면 부드러운 표면, 습윤성 향상, 항박테리아 등의 특성을 지닌다는 결과와 일치하는 결과를 나타낸다.<sup>18</sup>

금속이온이 결합된 콘택트렌즈의 표면 변화를 살펴보면, CA와 SA는 CA와 SA에 비해 렌즈 표면의 패턴 간격이 좀 더 촘촘해지고 수축된 것으로 보인다. CS는 카라기난과 알지네이트에 비해 표면이 작고 촘촘한 물결모양의 패턴을 나타내고 있다.

**원자힘현미경(AFM):** 루테인이 포함된 L 콘택트렌즈와 LBL을 진행한 CA, SA, CS 그리고 추가로 금속이온을 결합한 CA+, SA+, CS+ 콘택트렌즈 표면의 거칠기 분석 결과를 Figure 9에 나타내었다.

원자힘현미경(AFM)을 통해 콘택트렌즈 표면의 거칠기를 살펴보면 루테인이 첨가된 L 콘택트렌즈의 표면 거칠기 Ra 값은 2.71 nm이다. 해조다당류를 사용하여 LBL층을 형성한 CA, SA 렌즈의 Ra는 각각 18.30, 7.22 nm이다. 금속이온을 추가로 결합한 CA+, SA+의 표면 거칠기는 각각 6.79, 4.74 nm이다. 카라기난과 알지네이트가 코팅된 렌즈인 CS와 CS+는 98.80 nm와 108.72 nm로 단일 코팅보다 Ra값이 매우 증가하였다. 금속이온이 결합되면 그렇지 않은 콘택트렌즈보

다 표면 거칠기가 줄어드는 것을 확인할 수 있다.

## 결론

본 연구는 천연 항산화제인 루테인이 첨가된 하이드로젤 콘택트렌즈를 제작하고, 해조다당류인 카라기난과 알지네이트를 이용하여 LBL 코팅한 콘택트렌즈의 물리적 특성 평가 및 항산화 지속시간을 관찰하였다.

해조다당류로 다층코팅한 콘택트렌즈는 함수율, 산소투과성 등과 같은 물리적 특성이 향상되었으며, 항산화제인 루테인이 포함된 콘택트렌즈는 항산화성을 가진다.

알지네이트와 카라기난으로 각각 LBL 코팅층을 형성하는 콘택트렌즈는 코팅을 하지 않은 렌즈에 비해 루테인 용출 지속시간이 증가하였으며, 금속이온이 추가적으로 결합되면 항산화 지속시간이 조금 더 증가된 것을 확인하였다.

**감사의 글:** 본 연구는 2021년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구 사업(No. 2021R1F1A106332211)으로 연구되었습니다.

**이해상충:** 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

## 참 고 문 헌

1. Taaca, K. L. M.; Prieto, E. I.; Vasquez, M. R. J. Current Trends in Biomedical Hydrogels: From Traditional Crosslinking to Plasma-Assisted Synthesis. *Polymers* **2022**, *14*, 2560.
2. Sahabudeen, H.; Machatschek, R.; Lendlein, A. Multi-functionality as Design Principle for Contact Lenses Materials. *Multifunct. Mater* **2021**, *4*, 042001.
3. Filipe, H. P.; Henriques, J.; Reis, P.; Silva, P. C.; Quadrado, M. J.; Serro, A. P. Contact Lenses as Drug Controlled Release Systems: a Narrative Review, *Rev. Bras. Oftalmol.* **2016**, *75*, 241-247.
4. Nita, M.; Grzybowski, A. The Role of the Reactive Oxygen Species and Oxidative Stress in the Pathomechanism of the Age-Related Ocular Diseases and Other Pathologies of the Anterior and Posterior Eye Segments in Adults. *Oxid. Med. Cell. Longev.* **2016**, 3164734.
5. Lourenço, S. C.; Moldão-Martins, M.; Alves, V. D. Antioxidants of Natural Plant Origins: From Sources to Food Industry Applications. *Molecules* **2019**, *24*, 4132-4156.
6. Algan, A. H.; Gungor-Ak, A.; Karatas, A. Nanoscale Delivery Systems of Lutein: An Updated Review from a Pharmaceutical Perspective. *Pharmaceutics* **2022**, *14*, 1852-71.
7. Silva, D.; Pinto, L. F. V.; Bozukova, D.; Santos, L. F.; Serro, A. P.; Saramago, B. Chitosan/alginate Based Multilayers to Control Drug Release from Ophthalmic Lens. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2016**, *147*, 81-89.
8. Silva, D.; Sousa, H. C.; Gil, M. H.; Santos, L. F.; Moutinho, G. M.; Serro, A. P.; Saramago, B. Antibacterial Layer-by-layer Coatings to Control Drug Release from Soft Contact Lenses Material. *Int. J. Pharm.* **2018**, *553*, 186-200.
9. Wang, H.; Gong, X.; Guo, X.; Liu, C.; Fan, Y. Y.; Zhang, J.; Niu, B.; Li, W. Characterization, Release, and Antioxidant Activity of Curcumin-loaded Sodium Alginate/ZnO Hydrogel Beads, *Int. J. Biolog. Macromol.* **2019**, *121*, 1118-1125.
10. Xu, P.; Song, J.; Dai, Z.; Xu, Y.; Li, D.; Wu, C. Effect of Ca<sup>2+</sup> Cross-linking on the Properties and Structure of Lutein-loaded Sodium Alginate Hydrogels. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *193*, 53-63.
11. Li, L. H.; Lee, J. C.; Leung, H. H.; Lam, W. C.; Fu, Z.; Lo, A. C. Y. Lutein Supplementation for Eye Diseases. *Nutrients* **2020**, *12*, 1721-1747.
12. Fathiraja, P.; Gopalrajan, S.; Karunanithi, M.; Nagarajan, M. Response Surface Methodology Model to Optimize Concentration of Agar, Alginate and Carrageenan for the Improved Properties of Biopolymer Film. *Polym. Bull.* **2022**, *79*, 6211-6237.
13. Hurtado, A.; Aljabali, A. A. A.; Mishra, V.; Tambuwala, M. M.; Serrano-Aroca, A. Alginate: Enhancement Strategies for Advanced Applications. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, 4486-4530.
14. Paşcalău, V.; Popescu, V.; Popescu, G. L.; Dulescu, M. C.; Borodi, G.; Dinescu, A.; Perhaița, I.; Paul, M. The Alginate/k-carrageenan Ratio's Influence on the Properties of the Cross-linked Composite Films. *J. Alloys Compd.* **2012**, *536*, S418-S423.
15. Lin, C.-H.; Cho, H.-L.; Yeh, Y.-H.; Yang M.-C. Improvement of the Surface Wettability of Silicone Hydrogel Contact Lenses via Layer-by-layer Self-assembly Technique. *Colloids Surf. B: Biointerfaces.* **2015**, *136*, 735-743.
16. Oh, C. H.; Bae, J.-H.; Lee, H. M. Preparation of Porous Hydrogels Using Blowing Agents and Application to Contact Lenses. *Polym. Korea*, **2022**, *46*, 47-55.
17. Ko, N.-Y.; Lee, P. H.; Sung, A.-Y.; Lee, H. M. Study on Characteristic Changes of Contact Lenses According to Interpenetrating Polymer Network Time and Method Using Seaweed Polysaccharide. *Polym. Korea*, **2021**, *45*, 775-782.
18. Zhu, Q.; Zhang, Q.; Fu, D.-Y.; Su, G. Polysaccharides in Contact Lenses: From Additives to Bulk Materials. *Carbohydr. Polym.* **2023**, *316*, 121003.

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