

생분해성 고분자의 연구개발 동향

이 용 현

서 론

과학기술의 진보는 천연 고분자물질을 대체하는 새로운 기능을 갖는 합성 플라스틱의 개발을 촉진시켰으며, 합성 플라스틱이 갖는 독특한 물성, 안정된 공급, 싼가격 그리고 제조 및 가공의 용이성 등의 장점으로 인해 천연소재의 한계와 제약으로 부터 벗어날 수 있었고, 플라스틱을 중심으로 다양한 고분자물질이 개발되어 현대 과학문명의 특징중의 하나인 "플라스틱 문명"을 구축해 왔다고 할 수 있다.

그러나 대부분 현재 상품화되어 있는 플라스틱은 사용 후 분해되지 않고 반영구적이기 때문에 사용된 폐 플라스틱에 의한 환경오염문제가 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 따라서 사용시 편리성 및 내구성만을 비약적으로 향상시킨 합성 플라스틱을 대체할 수 있는, 사용후 붕괴 또는 분해되어 자연의 순환사이클로 흡수됨으로써 환경 오염의 문제를 배제할 수 있는 "생분해성 플라스틱" 내지는 좀더 넓은 의미인 "생분해성 고분자물질"이라는 새로운 기능을 가진 고분자물질에 대한 사회적인 요구가 급속히 높아지고 있다.

세계 각국은 플라스틱을 비롯한 각종 고형 폐기물에 의한 환경오염문제를 해결하기 위해 그동안 매립, 소각 및 재생이라는 방법을 주로 활용해 왔다. 그러나 재생은 물론 매립과 소각을 통한 폐기물 처리로는 환경오염문제를 완전히 해결할 수는 없다. 이러한 플라스틱폐기물의 유발하는 환경오염문제의 조기해

결책에 대한 사회적 요청이 근래 1-2년 사이 세계적으로 급속히 높아지고 있으며, 이와같은 추세를 반영하여 Table 1과 같이 미국, 이탈리아, 서독을 비롯한 세계각국에서는 이미 비분해성플라스틱에 대한 사용규제의 움직임을 보이고 있다.¹⁻⁴

이와는 달리 국내의 전반적인 분위기는 미국이나 이탈리아등 선진국에서와 같이 폐 플라스틱으로 인한 환경공해문제를 그리 심각하게 인식하고 있지 않을 뿐만아니라 장차 환경보존이라는 차원에서도 일반대중을 대상으로한 공공교육도 그리 활성화되고 있지 못한 형편이다.

그러나 미주지역이나 유럽쪽으로 일회용 플라스틱 제품을 수출해오던 국내 몇몇 업체들은 수출대상국 쪽에서 비분해성플라스틱에 대한 사용을 규제함에 따라 이로인한 파급효과를 이미 체감하고 있다. 이들 업체관계자들의 우려와 함께 최근 국내외적 분위기를 감안, 일부 국내 플라스틱 원료제조업체들은 물론 관련 연구기관에서도 분해성 플라스틱에 대한 연구



이 용 현(경북대학교 유전공학과 교수)

고려대학교 농화학과 학사·석사

미국 Kansas주립대학교

화학공학과 박사

KIST 연구원

미국 Purdue대학교·캐나다

Waterloo 대학교 선임연구원

현 생분해성고분자연구회 회장

경북대학교 유전공학과(Yong-Hyun Lee, Department of Genetic Engineering, College of Natural Sciences, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea)

Table 1. 비분해성 플라스틱 사용규제에 관한 각국의 동향

구	분	내	용
미	국	<ul style="list-style-type: none"> · 총 51개주중 31개주가 비분해성 플라스틱 사용 규제 또는 실시 검토중 · 콜라, 맥주 캔용 carrier에 분해성수지(PE), 봉괴성수지 사용의무화 (Maryland등 9개주, New York등 3개주는 지정 검토중) · 음료용 PET bottle에 deposit제 도입(Maryland등 11개주) · Plastic 식품포장에 과세 부과 · Plastic 소재별로 회수하는 quarter제 도입 · PS, PP, PVC, Poly-bag, plastic can을 사용후 오물로 버리지 못하게 검토중 	
이	탈	<ul style="list-style-type: none"> · 1989년부터 비분해성 shopping bag에는 일정한 과세(100리라/1 bag, 생분해성의 경우는 면세) · 1989년 7월부터 PVC제 shopping bag 전면사용금지 · 1991년 이후 shopping bag과 bottle에 생분해성 플라스틱 사용 의무화 · 플라스틱제 음료용기의 회수를 강제 의무화 할 예정 (1993년 3월부터 recycle 회수율 40% 이하업체에 과징금 징수예정) 	
서	독	<ul style="list-style-type: none"> · 1989년 3월부터 PET병 강제 deposit제 실시 (정부 회수율 80%를 업체에 요구) · 특정지방 PVC병 사용금지 	
덴	마크	<ul style="list-style-type: none"> · 포장재료용 PVC 사용금지 검토 · 일회용 plastic 음료용기 사용금지 · 사용된 음료용기의 재사용금지 	
스	위	<ul style="list-style-type: none"> · PVC bottle, steel can, aluminum can 사용금지 검토 	
오	스트리아	<ul style="list-style-type: none"> · 포장용 재료로서 PVC 사용금지를 검토 · PET병, aluminum 음료용기 사용금지 검토 	

개발과 산업화 움직임을 보이고 있어 조만간 국내에서도 썩는 플라스틱의 생산과 실용화가 가능하게 될 것으로 보인다.⁴

최근 백화점업계에서는 비닐쓰레기로 인한 공해를 경감시키기 위해 썩는 비닐(생분해성비닐) 포장지의 사용을 확대해 나가고 있으며(조선일보, 1991년 5월 28일자), 전국경제인연합회, 한국백화점협회등 업계대표, 그리고 소비자 보호단체협의회등이 '주 1회 포장 안하는 날' 제정방침이 공식화하였고, 최근 각종 환경오염 문제에 대한 국민적 관심이 고조되면서 이러한 운동은 점차 확산될 전망이다. 환경처는 합성수지의 경우 매출액의 0.5%를 제조업체가 납부하여야 하는 것과 같은 폐기물회수 및 처리비용 예치 제도를 정하여 입법예고키로 하였다(동아일보, 1991년 5월 25일자).

생분해성고분자의 범주

일반적으로 미생물이나 빛에 의해 썩거나 분해되는 고분자를 "생분해성고분자" 또는 협의로 "생분해성플라스틱"이라고 하는데, 현재 국제적으로도 용어 정의나 분해도 평가방법등이 통일되지 않는 가운데 각 개별국가에서는 독자적으로 분해성플라스틱에 대한 연구개발과 산업화가 추진되고 있다. 미국등에서는 PE에 전분을 혼합시킨 생분해성플라스틱도 생분해성고분자에 포함시키고 있으며, 또한 광분해성플라스틱도 생분해성고분자로 분류하는 경우도 있다. 일본에서는 70% 이상 분해되는 생분해성플라스틱도 생분해성고분자로 하자는 의견도 있다. 이와같이 생분해성고분자란 용어의 범위에 대한 여러가지 정의가 나오고 있으며, 국제적으로 통일되지 않고 있다.⁵

그 동안 국내·외 관련 전문가들에 의해 발표된 여러가지 자료를 종합한 결과, 분해성고분자는 Table 2와 같이 ① 생분해성고분자, ② 생분괴성플라ستيك, 그리고 ③ 광분해성플라ستيك으로 크게 대별할 수 있게 된다.

생분해성고분자

현재 생분해성고분자의 재료를 형성하고 있는 것은 미생물이 생산하는 biopolymer, 미생물이 생산하는 lactic acid와 같은 biochemical을 합성원료로 한 고분자, 그리고 천연화합물을 원료로 한 생분해성고분자들이 있다.

미생물생산 고분자

미생물생산고분자는 미생물이 만들어내는 생고분자(biopolymer)를 활용하여 플라스틱과 같은 기능을 갖는 물질을 만드는 것으로써, biopolymer는 poly- β -hydroxybutyrate(PHB), PHB/PHV등의 polyalkanoates인 intracellular고분자와, pullulan과 같은

polysaccharides인 extracellular고분자로 나눌 수 있다.

PHB(Poly-hydroxy butyric acid) : PHB는 polyhydroxyalkanoate(PHA)족의 일종인 천연 polyester로써 D-3-hydroxybutyric acid가 직선상으로 연결된 단일 중합체이며, 다양한 세균들이 세포내에 합성하는 에너지 저장물로서 starch나 glycogen과 같은 생물학적 기능을 가진다.

PHB는 Fig. 1에서와 같이 대개 탄소원 이외의 다른 영양소원이 결핍될때, 즉 불균형한 영양 조건일때 축적이 촉진된다. 미생물에 따라서 산소, 질소, 황, 인 혹은 칼륨등의 영양소 제한시 PHB가 축적되는데, 특히 질소원이 제한되고 탄소와 에너지원이 충분한 환경에서는 핵산과 단백질의 합성이 저해되고 동화된 탄소원의 대부분이 저장물질인 PHB로 전환된다. 그러나 외부 탄소원이 고갈되고 적당한 질소원이 제공된다면 세포내의 저장물질은 분해되어 핵산이나 단백질의 합성에 사용될 수 있다. PHB의 세포내 함량은 활발히 자라고 있는 세포에서는 비교적

Table 2. 분해성 플라스틱(고분자)의 종류 및 용도

구분	종류	용도	적용수지
생분해성 고분자	미생물생산고분자 (Biopolymer)	· 식품 및 화학제품 첨가제, 의학용 재료, 분해성 포장재, PP 대체용 등	· PHB계 · 다당류계
	Biochemical 고분자 천연고분자	· 봉합사, 방출조절성 의약품재료 · 의료용	· PCL, PL, PG등 · 천연다당류계 · Chitin계 · Oil유래계
생분괴성 플라ستيك	전분등 첨가형	· Disposable diaper liners, Trash bag, Shopping bag, Mulch film	· PE + 전분
	지방족 Polyester 첨가형	· PCL과 각종 범용 수지 blend	· PE + PCL
광분해성 플라ستيك	금속이온계 Polymer M/B 첨가형	· Mulch film Shopping bag 식품포장재	· PE + 금속이온
	Vinyl-Ketone계 공중합물 M/B첨가형	· 냉시미끼통 cover, Paper coating, Tray, Grocery bags, Cups, Plates, Mulch film	· PS, PE, PP+ Vinyl-Ketone계 · 공중합물
	Ethylene-CO계 공중합물 M/B첨가형	· Six-pack-connector ring	· PE + Ethylene-CO계 · 공중합물

낮고 성장단계에 있어서 정지기 초기에서 축적되기 시작한다.⁶

PHB의 특성과 용도는 Table 3과 같으며 bio-medical 분야, 의약품, 식품, 화장품, 그리고 공업용 등 여러분야에 응용되고 있다.^{5~7}

현재 연구가 진행중인 PHB 생산균주로는 *Alcaligenes eutrophus*와 *Azotobacter beijerinckii* 등이 있으며, 탄소원으로 glucose, fructose 등을 이용한 많은

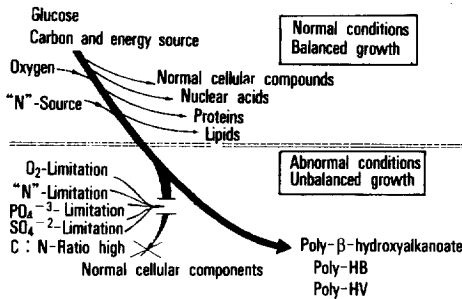


Fig. 1. 비정상적 생육조건과 세포내 에너지저장물질의 합성

연구결과가 보고되고 있다. 국내의 연구동향을 소개 하면, 저자의 연구실에서는 메탄을 자화세균인 *Methylobacterium* sp. GL-10을 새롭게 분리하여 PHB의 대량생산을 위한 기초적 연구를 수행하여, 세포건조중량의 40%까지 PHB를 축적하였다.⁸ Fig. 2는 본 균주가 축적하는 PHB의 분말과 필름을 나타내고 있다. 그리고 메탄올에 의한 기질 저해성을 극복하고 균체를 고농도로 배양함과 더불어 PHB를 최대한 축적시키기 위하여, 기질을 간헐적으로 첨가하는 fed-batch법으로 배양한 결과, 균체량은 14 g/L까지, 그리고 PHB는 5.5 g/L까지 생성시킬 수 있었으며, 배양액내의 용존산소농도를 지표로한 intermittent feeding fed-batch 방법으로 배양한 결과 균체량의 50%까지 PHB를 축적할 수 있었다.⁹ 김정희등은 *Methylobacterium organophilum*을 이용하여 메탄올을 기질로 하여 PHB의 축적조건을 조사한 연구에서 K^+ 이온이 결핍되었을때 세포중량의 58.2%인 7.1 g/L의 PHB를 얻었다고 한다.¹⁰ 유영제등은 *Alcaligenes eutrophus* 균주를 이용하여 PHB생산을

Table 3. PHB의 적용분야 및 용도

응용분야	특 성	용 도
Bio-medical 분야	공기, 수분, 자외선에 대한 안정성 인체 무독성 생체조직과 융화성	수술용봉합사, 수술용 솜, 접골이음쇄 가제, 유화제 1회용 의료기, 부인위생용품 인공장기(인공신장, 인공폐) 항의혈성 생체고분자막(혈장, 체액등의 여과와 투석) 인공피부
의약품	서방성(controlled release)	약품전달수단(서서히 방출-효과의 극대화)
식품	무독성, 다공성	식품 포장용 필름
화장품	기체차단 효과 압전성 자외선 차단효과	특수 포장재 압력감지장치 합성향료, 호르몬, 향생제, 의약품 등에 광학이성체 이용 다이어트 식품(포만감) sun screen용 cream류
공업용	생물분해성 PE, PP와 물리, 화학, 기계적 유사성	polyester(PE) 대체용 polypropylene(PP) 대체용

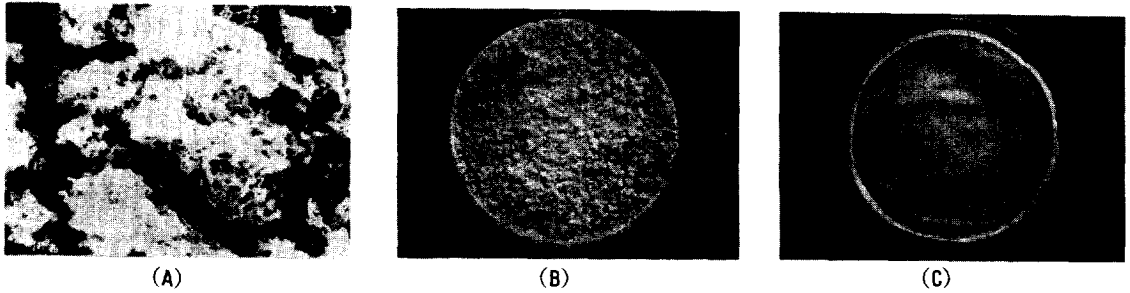


Fig. 2. *Methylobacterium* sp. GL-10에서 분리된 PHB granule : (A) Granule의 SEM 사진, (B) 추출된 분말, (C) 필름.

위한 발효 최적화에 관한 배양공학적 기초 연구를 수행하였다.¹¹

PHB는 PHA족의 일종으로 이들 family중 생체내 함량이 가장 높은 편이나 stiffness와 brittleness가 커서 실제 응용면에 있어 장애요인으로 작용된다. 따라서 좀더 부드러운 물성을 가진 다양한 종류의 polyester 개발이 필요하게 되었으며, ICI사는 3-hydroxybutyric acid와 3-hydroxyvalerate의 공중합체(3-HB/3-HV)를 개발 “PHBV (Biopol)”이라는 상품명으로 시판하고 있다.¹² 또한 일본 동경공대 Doi 교수 4-hydroxybutyric acid를 기질로 하여 4-hydroxybutyrate와 3-hydroxybutyrate가 공중합된 새로운 polyester(3HB/4HV)를 생산하였다.¹³ 이와 같은 copolyester의 생산균주로는 ICI사가 사용하고 있는 *Alcaligenes eutrophus*가 대표적이며 이외에 *Rhodospirillum rubrum*과 *Pseudomonas oleovorans*, 그리고 *Pseudomonas* sp. 등 다른 몇종의 세균의 이용가능성도 검토되고 있다.

국내의 경우 저자들은 메탄올 자화성세균인 *Methylobacterium* sp. GL-10를 메탄올과 propionate를 기질로 배양할때 copolyester인 poly-3HB/3HV (PHBV, Biopol)가 축적됨을 발견하였고, 3HV의 함량이 약 23 mol%임을 확인한 바 있는데(Fig. 3), 이와같은 메탄올 자화성세균을 이용한 copolymer 생산은 국내외를 통하여 얻어진 최초의 발견중의 하나이며,¹⁴ 값싼 기질인 메탄올을 원료로 한 copolyester 생산에 관한 후속 연구를 수행하고 있다.

이들 bioplastics 제조원가는 탄소원인 원료, 발효

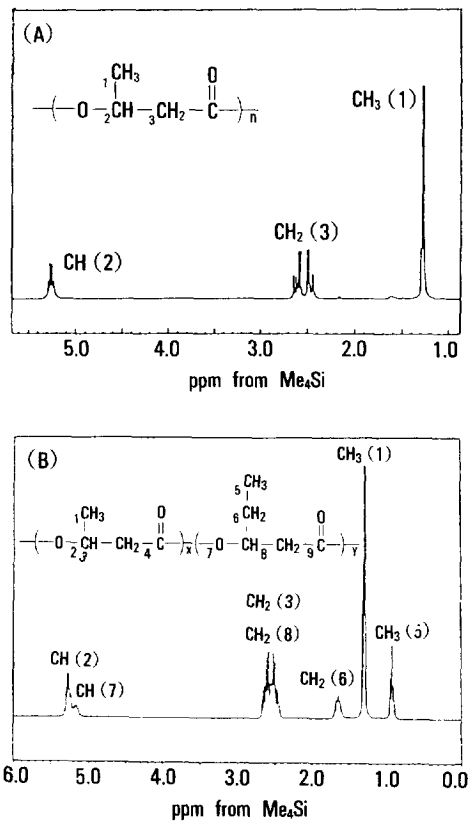


Fig. 3. *Methylobacterium* sp. GL-10가 생산하는 PHB (A)와 PHBV(B)의 250 MHz ¹H-NMR 스펙트럼.

공정, 추출 및 정제 공정, 그외의 여러비용에 따라 좌우되며 현재의 기술로는 기존의 합성플라스틱보다 생산원가가 높은 실정이다. 새로운 균주의 개발, 유

전자조작기법의 도입, 배양기술의 확립, 그리고 생물반응기의 개선과 같은 공정개선에 의해 대량생산이 가능할 것으로 기대되며, 90년대말까지는 포장용에 사용할 수 있을 정도로 생산원가를 낮출 수 있을 것으로 예측하고 있다.

현재 국내외에서 진행되고 있는 PHB의 산업화현황을 살펴보면 Table 4와 같다.^{4, 15~18}

영국의 ICI사는 PHB 생산균주로 *Alcaligenes eutrophus*를 이용하여 이차배양시 glucose나 유기산을 첨가하는 2단계배양법으로 균체 건조중량의 80%까지 PHB를 축적시켰으며, propionic acid와 glucose로부터 3-hydroxybutyric acid와 3-hydroxyvalerate의 공중합체를 개발 "PHBV (Biopol)"이라는 상품명으로 시판하고 있다.¹²

일본 동경공대 Doi 교수등은 ICI사와 같은 미생물인 *Alcaligenes eutrophus*를 이용하여 pentanoic acid와 butyric acid로 부터 3-HV의 함량이 0-95 mol%에 이르는 새로운 생합성법을 개발하였다.¹³ 또한 기질로 4-hydroxybutyric acid를 세균에 공급하여 4-hydroxybutyrate와 3-hydroxybutyrate가 공중합된 새로운 polyester(3HB/4HV)를 생산하였으며, 그후 기질을 가격이 저렴한(\$ 2.25-3.0/Kg) 1,4-butanediol로 대체하여 생산가격을 \$ 6.75-7.0/Kg로 낮추는데 성공하였다.¹⁷

오스트리아의 btF(biotechnologische Forschungsgesellschaft)는 *Alcaligenes lactus*에서 변종을 분리하고 PHB 생산에 이용하여 cell mass의 80%까지 PHB를 축적하는 결과를 얻었으며, 탄소원을 suc-

Table 4. 각국의 PHB 연구 및 생산기술 현황

국명	업체 및 연구기관	연구 및 생산 기술
영국	Imperial Chemical Industries(ICI)	최초로 PHB를 상품화시킨 업체 포도당을 원료로 cell mass의 70% 축적 1,000 Metric ton/년 규모, 순도 95% PHB 생산 3-HB와 3-HV의 공중합체 'PHBV (Biopol)' 시판 (0-47% 3-HV)
미국	MIT James Madison 대학	ICI에 비하여 초기단계로 광합성세균을 이용 40%의 PHB 획득 PHB합성 gene을 대장균에 cloning하여 80% 이상의 PHB 획득
일본	W. R. Grace사 Mitsubishi Rayon 동경공업대 나고야 대학 오사카 대학	상업성타진을 위한 시험생산 연구중 새로운 균주 이용 74%의 PHB축적 값싼 4-butanediol 이용한 공중합체생산 Methanol 이용한 PHB 고농도발효법 성공 Methanol과 NH ₃ ⁺ 이용 136 g/L PHB생산 (66% PHB)
오스트리아	ICI Japan btF(biotechnologische Forschungsgesellschaft)	Biopol의 실용화를 위한 작업착수 <i>Alcaligenes lactus</i> 에서 변종분리 cell mass의 80%까지 PHB축적 탄소원 : sucrose, 순도 99%의 PHB 500Kg/week 생산(15,000L)
한국	(주)고려합섬	Fructose syrup을 기질로 유가배양하여 cell mass의 78%까지 PHB축적 Copolyester 개발 및 응용에 관한 연구

rose로 대체하여 생산가격을 상당히 낮출 수 있게 되었다. 또한 PHB 회수공정은 아주 간단하여 한번의 추출과 침전만으로도 99% 순도의 PHB를 얻고 있으며, 현재 1주일에 15,000 L fermentor에서 500 Kg의 PHB를 생산하고 있다.¹⁸

국내의 경우 고려합섬(주)는 생분해성 bioplastic, PHB 개발에 성공 현재 자체소유의 pilot-plant를 이용하여 상업화를 위한 scale-up 연구와 함께 신제품을 생산하여 국내 및 일본의 여러업체와 공동으로 용도개발에 나서고 있는 것으로 알려졌다.

미생물생산 Biopolymer : 미생물의 세포막으로 배출되는 점액성의 biopolymer인 extracellular polysaccharides가 이에 속하며, 대표적 예로는 xanthan gum, alginate, pullulan, curdlan, dextran, 그리고

levan등을 들 수 있다. 이들은 여러 종류의 미생물에 의해 생산되는데, 지금까지 알려진 주요 extracellular polysaccharides의 종류 및 생산균주는 Table 5와 같다.¹⁹

국내에서는 김정희등은 메탄올자화성 *Methylobacterium organophilum*이 생산하는 고점성의 새로운 다당류인 Methylan에 관한 연구결과를 발표하고 있으며 그 후속연구가 기대된다.²⁰ 윤병대등은 새로운 물질을 분비하는 *Bacillus sp.*를 분리하여, 그 구조를 규명중에 있으며, 이를 이용한 film 생산에 관한 연구를 수행하고 있다.²¹ 변시명등은 *Aureobasidium pullulans*를 이용한 pullulan의 생산에 관한 기초적인 연구를 수행한 바 있다.²² 이신영등은 biopolymer를 생산하는 알칼리 내성 *Bacillus sp.*를 분리하고 생산

Table 5. 각종 미생물분비 polysaccharides의 종류

종 류	생 산 균 주	특성 및 용도
Neutral Polysaccharides		
Fungal polymers		
Scleroglucan	<i>Sclerotium sp.</i>	용액상에서 고점도, 온도 및 pH안정성 우수 ; suspending, gelling or coating agent
Pullulan	<i>Aureobasidium pullulans</i>	높은 용해성, 인체무독성, pseudoplasity, film형성
Bacterial polymers		
Curdlan	<i>Alcaligenes faecalis</i>	가열시 gel형성 ; gelled food 첨가제
Dextrans	<i>Leuconostoc mesenteroides</i>	Plasticid flow ; as souce for making dextran derivatives for pharmaceutical uses
Levan	<i>Aerobacter levanicum</i>	불용성, pharmaceutical uses
Anionic Polysaccharides		
Arthrobacter Polysaccharides	<i>Arthrobacter viscosus</i>	High viscosity, 높은 온도, pH 5-10에서 안정
Bacterial alginate	<i>Azotobacter vinelandii</i>	다양한 범위의 viscosity, gels with Ca ²⁺ ; textile, painting, food applications
Xanthan	<i>Xanthomonas campestris</i>	Highly viscous and pseudoplastic ; gels with galactomannan ; resistant to acid, alkali, and biodegradation ; oil well drilling, stabilizer food industry

조건의 최적화에 관한 연구결과를 발표하였다.²³

Hyaluronic Acid : Hyaluronic acid(HA)는 D-glucuronic acid 및 N-acetyl glucosamine이 상호결합된 직쇄상의 무색 투명한 고점도의 polysaccharides의 일종이다. HA의 분자량은 원료와 제조공법에 따라 수만에서 수백만에 이르며, 저분자량 물질은 화장품용으로, 고분자량 물질은 의약품용으로 쓰인다.²⁴

HA에 대한 국내 연구는 태평양화학을 시발로 하여 최근에는 제철화학에 의하여 초기 시장단계에 이르게 되었다. 국외에서는 일본, 미국, 그리고 유럽 각국에서 활발히 연구 개발되고 있다. 특히 일본의 화학, 제약, 화장품 및 식품 관련 10여개 회사들은 이미 80년대 초에 이분야를 본격적으로 연구하여 85년 이후부터 HA를 세계적으로 공급하고 있는 실정이다.²⁴ 국내에서 사용되고 있는 화장품용 HA는 대부분이 일본에서 고가로 수입되고 있는 현실을 감안

할 때, 국내 기술진에 의하여 한시바빠 경쟁력을 갖춘 생산기술이 개발되어야 할 것이다.

Biochemical 고분자

Biochemical 고분자란 발효기술에 의해 저가격으로 제조된 아미노산, 당, polyester 등의 원료로 고분자합성기술로 만들어진 미생물에 의하여 분해되는 고분자물질을 말한다. 이 biochemical 고분자는 미생물 생산고분자가 갖고 있는 기술적 어려운 점을 보완할 수 있고 기능의 조절을 용이하여 풍부한 변화를 부여할 수 있어 이상적인 생분해성 고분자로 평가되고 있다. 이와같은 biochemical 고분자에는 polycaprolactone(PCL), polyglycolic acid(PG), polylactic acid(PL), polyorthoester, phosphagene, polypeptide등 많은 종류가 개발되었는데,²⁵ 현재 이들 대부분은 가격이 상당히 고가이기 때문에 Table 6과 같은 의료용 재료등 고부가가치제품에 한해 이용되고 있는 것으로 알려졌다.²⁶

Table 6. 의료용으로 응용이 되는 biochemical 고분자의 대표적인 예

Biochemical 고분자	특 징 및 용 용
Polyglycolic acid(PG)	임상사용이 가장 먼저 승인된 합성 생분해성 고분자
Polylactic acid(PL)	수술용 봉합사, drug-delivery system, 정형외과용 이식재료, 혈관이식 재료로 사용 조사중
Polycaprolactone(PCL)	PG나 PL보다 매우느린 생분해속도를 나타내는 polyester 필름이나 포말형태로 인공피부로 사용됨 이식재료나 피임제로서 제 1 상 임상시험이 완료된 상태
Polydioxanone	흡수가능한 결합용 클립으로서 「Absolok」 [®] 이라는 상품명으로 판매되고 있음
Polyanhydrides	Drug-delivery system을 위해 특별히 고안된 표면부식 고분자 현재 뇌암등의 치료를 위한 이식용 delivery system으로서의 제 3 상 임상시험 진행중
Polycyanoacrylates	Bioadhesive로 사용됨
Polyorthoesters	Drug-delivery system을 위해 개발되어 탐색중인 고분자
Poly(γ -ethylglutamate)	분해되는 봉합재료와 drug-delivery를 위해 조사 중 합성 polyamino acid에 기초하고 있음
Pseudo-poly(amino acids)	일반적인 poly(amino acid)의 기본 골격에 nonamide 결합을 끼워 넣음으로써 얻어진 고분자군 Serine 및 hydroxyproline으로부터 나온 polyester와 tyrosine으로부터 나온 polyiminocarbonate가 보고 고강도의 정형외과용 이식재료, drug-delivery system 및 면역활성 보조재료의 응용이 제안되었음

국내 연구 현황은 KIST의 김영하·박사팀은 Poly-lactic acid(PL)와 Polyglycolic acid(PG)의 합성에 관한 수년간의 집중적인 연구를 수행하여, 초기 산업화단계에 이른 것으로 알려져 있다.²⁵

천연고분자를 원료로 한 생분해성 고분자

천연고분자를 원료로 한 생분해성 고분자는 cellulose, hemicellulose, pectin, lignin, 및 저장 탄수화물인 전분등 식물에서 유래하는 것과 새우, 게등의 껍질을 포함한 chitin질을 기초로 한 동물 유래의 것들이 있다.

서독의 Battele사에서는 피마자유, oleic acid가 풍부한 해바라기유, 그리고 서독에서 실험적으로 재배된 식물인 *Euphorbia lathyris*로 만든 oil등에서 유래된 식물성유를 이용한 플라스틱 합성기술에 대한 특허를 가지고 있다.²⁷ 이 새로운 플라스틱은 현재 생산되는 유제품외의 유시장을 확장시킬 뿐만아니라 포장재, 전기재료, 건축재료로서도 사용될 수 있다.

생분괴성 플라스틱(전분 함유 분해성 플라스틱)

일반적으로 생분괴성 플라스틱은 전분과 같은 자연적으로 분해되는 고분자물질을 polyethylene, polypropylene 및 polystyrene등과 같은 플라스틱에 섞어서 만들어지는 것으로써, 여기에 분해가속제로써 각종 첨가제를 넣어 분해를 촉진시켜주는 것으로 알려졌다. 이와 같은 방법으로 만들어지는 생분괴성 플라스틱은 현재 미국과 이탈리아에서 활발히 연구 개발되고 있으며, 그 산업적 활용이 다른 분해성 플라스틱에 비하여 신속히 진행되고 있다.

현재 미국에서는 PE에 전분을 적게는 6%에서 많게는 90%까지 섞는 생분괴성 플라스틱이 실용화되고 있는데, 이는 잉여농산물의 이용과 석유자원의 절약이라는 측면에서 기대가 크다. 영국의 Griffin등은 50% 이상의 전분을 충전시켜 방수성과 기체투과성을 갖는 film을 제조하였다.²⁸ 이때 탄소사슬을 공격하도록 alkyl ester와 같은 분자당 한 개 이상의 이중결합을 포함하는 불포화 fatty acid의 유도체나

fat등의 자동산화제를 포함시키고 있다. 또한 미국의 Otey등은 전분-EAA 혼합물에 요소를 사용하여 소량의 물로 전분의 gel화를 촉진시키고, 여기에 glycerol과 polyol의 첨가로 film 물성의 저하를 최소화함으로써 많은 양의 전분을 충전시키고 있다.²⁹ 국내에서는 한양대학교 섬유공학과와 임승순교수팀이 선일포도당(주)와 공동으로 수년간 이 분야에 관한 연구를 수행해 오고 있다.

이와 같은 전분을 충전한 생분괴성 플라스틱은 완전한 분해성을 갖는 것은 아니지만, 현재 미국, 캐나다 등지의 대학연구기관이나 민간기업에서는 사회적 필요와 정부 및 지방자치단체의 법적 규제에 대한 대응책으로서 연구개발과 그 산업화를 가속화시켜 쓰레기주머니나 쇼핑백 이외의 각종 일회용품에도 그 실용화를 확산시킬 움직임을 보이고 있다. 그러나 정확한 분해시기의 제어방법과 2차 잔유물의 유무에 대한 논란이 지속되고 있어 향후 이 분야에 대한 분해도 평가방법이나 용어정의가 국제적으로 통일되어야 할 것이며, 아울러 현재의 생산가격을 더 낮출 수 있어야만 그 용도개발은 물론 실용화를 앞당길 수 있을 것이다.

현재 세계적으로 전분충전 플라스틱에 관한 연구 및 산업화현황을 요약하면 Table 7과 같다.^{4,30,31} 특히 최근에는 미국의 Warner-Lambert사의 연구진은 거의 전분으로 구성된 플라스틱을 개발하였으며 "Novon"이라는 상품명으로 판매하고 있다.³⁰ 이탈리아의 Ferruzzi사는 전분관련물질 50%를 혼합하여 만든 생분괴성 플라스틱을 상품화하였으며, Novamont사는 thermoplastics과 비슷하여 injection moulding, film blowing, extrusion 및 thermoforming이 가능한 "Mater-Bi"를 상품화하였다.³¹ 이 밖에도 현재 미국에서는 corn belt에 위치한 Iowa주립대학, Missouri대학 및 Illinois대학 등에서 Corn Grower's Association의 funding하에 전분충전 분해성 플라스틱에 대해 활발한 연구를 진행하고 있다.

국내의 경우 선일포도당(주)은 최근 한양대 기술연구소팀과 공동으로 전분과 기존의 플라스틱 원료를 혼합하여 1-6개월안에 분해가 되는 썩는 플라스틱

Table 7. 생분괴성 플라스틱의 생산기술 현황

업 체 명	생 산 현 황
St. Lawrence사(캐나다)	옥수수전분(silane 표면처리, 수분 1%)을 PE에 첨가 스위스 Roxx사와 공동개발 Ecostar-plus M/B 시판
ADM(미국)	옥수수전분 함유된 Ecostar M/B 시판 1970년 영국의 Griffin으로부터 특허권 획득 무처리전분, 자동산화제 첨가한 M/B Poly-Grade 판매
Ampacet사(미국)	ADM사로 부터 특허권 획득 전분함유된 M/B Poly-Grade II, 전분 및 유기금속 complex가 첨가된 생-광 분해성플라스틱인 Poly-Grade III 판매
Agri-Tec사(미국)	USDA로 부터 특허권 획득 PE, EAA에 40-60%의 gelatin화된 전분을 혼합한 분해성수지
Warner-Lambert사(미국)	Capsule 형성도중 발견된 거의 전분으로 구성된 완전분해성 플라스틱개발 전분과 물로 높은 압력하에서 injection moulding에 의해 성형 'Novon' 100 million lb/년의 생산, 의료용 gelatin capsule을 대체하여 사용
Novamont사(이탈리아)	옥수수전분과 산화형태의 합성고분자가 혼합 Thermoplastic과 비슷하여 injection moulding, film blowing, extrusion 및 thermoforming이 가능 의학적이고 외과적 용도, packaging container, 건조식품용 필름등 분야에 판매 'Mater-Bi' 5,000톤/년 생산
Ferruzzi사(이탈리아)	전분관련물질 50% 혼합하여 만든 생분괴성 플라스틱 생산 Mechanical 성 질이 우수하여 여러분야에서 응용가능

개발에 성공하여 92년 부터 일반에 보급할 계획이다. 강남산업(주)에서는 실용화가 가능한 캐나다 St. Lawrence사 제품의 전분함유 polyethyle계의 생분괴성 플라스틱인 Ecostar를 수입하여 상품포장용 film으로 가공하여 신세계백화점에 공급함으로써 일반 소비대중이 국내 최초로 생분해성 플라스틱을 사용하기 시작하였다. 또한 합성수지 가공업체인 화성인코는 전분성분의 특수첨가제를 수입, PE, PP등에 혼합하여 비닐하우스, 쓰레기수거, 식품포장용으로 쓰이는 비닐타입의 생분괴성 플라스틱을 생산하고 있다.

광분해성 플라스틱

광분해성 플라스틱은 기본적으로 태양광선의 자외선에너지를 이용, 고분자고리를 끊어 수지의 물리적 성질을 저하시키고 궁극적으로 분자량이 낮게 되어

분해되는 플라스틱을 의미한다.⁴ 광분해성플라스틱은 단순히 광분해 활성제만을 이용함으로써 이루어지는 것이 아니고, 자외선 안정제와 광분해활성제이 두가지 성질을 조화있게 활용, 원래의 물리적 성질을 유지하면서 원하는 일정기간 내에 분해가 가능하도록 만든 분해성 플라스틱의 일종이다.³²

이와 같은 광분해성 플라스틱의 분해에 이용되는 빛에너지는 보통 290-315 nm 사이의 자외선이다. 모든 플라스틱은 각기 고유 속도로 서서히 광분해되는데, 그 화학구조에 따라 자외선을 잘 흡수하는 것과 그렇지 못한 것이 있다. 대체로 290 nm 범위의 자외선에너지는 플라스틱을 이루고 있는 탄소-수소 결합을 끊는데 충분하며 증합이나 processing시 발생하는 약간의 화학적 결합이 있을때는 광분해반응이 촉진되는 것으로 알려졌다.

이와같은 기본 반응구조를 이용하여 2가지 형태의 광분해성 플라스틱이 산업화되고 있다.⁴ 그 하나는

광증감 작용이 있는 Fe, Ni, Ce 등의 전이금속이온과 산화촉진제 및 광증감제등을 첨가하여 고분자 주고리에 광분해성을 부여한 것이다. 또 다른 한가지는 고분자 중합시 주고리에 광증감기로서 carbonyl기를 도입, Norrish I, II 반응에 의해 광분해가 일어나는 것으로 여기에는 비닐케톤계 공중합물 masterbatch 첨가형과 ethylene-CO 공중합체가 있다.

현재 광분해성플라스틱을 상품화하여 시장 참여를 한 기업으로는 Table 8과 같이 미국의 Ampacet, Plastigone, Princeton, Dow chemical, Dupont, 프랑스의 Rhone-Poulenc, 그리고 캐나다의 Ecoplastics등이 있다.⁴

국내의 경우 대덕산업(주)은 phosphate 구조에 의한 생-광분해성 플라스틱 sample을 1톤 규모로 생산 관련업계에 공급함으로써 그에 따른 반응을 지켜보고 있다. 조양홍산(주)은 이스라엘 Plastopil사와 기술제휴, 광분해성 플라스틱을 생산하고 있으며, 이미 1991년 4월부터는 전국 268개 농촌지도소를 통

해 농가에 농업용 비닐을 시험보급하고 있는 것으로 알려졌다(1991년 5월 5일자 동아일보). 이밖에도 한양화학(주)에서는 이미 5년전에 광분해성 PE를 개발하였으나 제조원가상의 문제로 산업화를 추진하지 않았다고 하며, 호남석유화학(주)에서도 4년전 분해성 HDPE를 개발 및 상업화하여 일본에 쓰레기주머니를 수출하는 국내 가공업체들에게 그동안 원료공급을 해왔으나 현재는 물성 및 가격경쟁력상의 문제로 공급을 중단한 상태라고 한다.⁵

분해성 평가방법 및 분해성 플라스틱의 규격제정

현재까지 이용되고 있는 분해성 플라스틱의 분해성 평가방법으로는 효소, 토양, 그리고 미생물에 의한 분해성 평가방법이 있다.³³ 효소에 의한 분해성 평가방법은 amylase, cellulase, 그리고 protease등 가수분해 효소의 작용결과 플라스틱의 일부가 저분

Table 8. 광분해성 플라스틱의 연구 및 상품화현황

종 류	업 체 명	내 용
금속이온계 polymer M/B 첨가형	Ampacet (미)	PE, PP등에 첨가제 5%이상 함유된 white M/B(TiO ₂ 함유) Poly-Grade I 시판
	Plastigon (미)	'Litterless' ; 농업용 필름에 사용 75개 업체에서 판매중, Formula 221 Scott-Gilead 기술 응용
	Princeton (미)	PE, PS에 metallo organic compound 및 Fe·S 또는 4-chloro benzophenone을 첨가한 분해성 플라스틱에 대한 특허권 획득
	Rhone-Poulenc(프)	PP, PE, PS에 cerium-stearate 0.1% 첨가한 분해성 플라스틱
Vinyl-Ketone계 공중합체 M/B 첨가형	Ecoplastics(캐)	캐나다 Toronto대학의 Guilet가 획득한 특허권 제공 'Ecolyte' ; PE에 methyl vinyl ketone과 소량의 methyl styrene을 graft 공중합한 M/B 'Ecolytes' ; styrene과 phenyl vinyl ketone을 공중합한 M/B 판매가격 ; \$ 205/LB
	Dow(미) UCC(미) Dupont(미)	ET-CO 응용 특허 획득 1950년 미국특허 획득 음료용 Six-pack-ling 실용화

자화하여 반응액중으로 용출되어 나오는 것을 정량하는 방법이며, 분해성 플라스틱의 개발을 위한 분자설계에 적합한 방법으로 평가되고 있다.

토양에 의한 평가방법은 실제로 자연환경에서의 분해성을 중시한 평가방법으로, 구미에서 주로 이용되고 있다. 그러나 이 방법은 야외토양중 매몰시험, 바다속 침지시험, 그리고 일정한 토양을 혼합하여 항온실에서 유지하는 pot 시험법등이 개발되고 있으나, 평가하는 시간이 매우 길고, 재현성이 낮으며, 또 분해생성물의 정량성을 평가할 수 없기 때문에 정확한 분해기구 규명에는 적합하지 않다.

미생물에 의한 분해성 평가방법은 오래전부터 플라스틱 재료의 곰팡이 저항성 시험에 널리 이용되어 온 방법으로, *fungi*, *Actinomycetes*, *Bacillus* 등의 *microorganism*을 이용하여 플라스틱을 분해시킬때 중량감소, 현미경관찰, 분자량감소, 그리고 물성저하 등을 분석하여 평가하며, 화학구조가 다른 여러 가지 플라스틱 재료의 분해성을 일차적으로 탐색하여 조사하는데 적합한 방법이다. 특히 ASTM G-21에서는 플라스틱 필름의 분해성 평가의 시험 *fungi*로서 토양중에 가장 일반적으로 발견되는 다섯가지를 제시하고 있는데 *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Chaetomium globosum*, *Gliocladium vireus*, *Aureobasidium pullulans* 등이며, 이들은 미생물 중 비교적 쉽게 육안으로 판별이 가능하고 위험성도 적어서 널리 받아들여지고 있다.

국내에서도 생분해성 평가방법에 관한 연구가 시작되었고, 최근 한국화학연구소 고분자실의 이해박사팀은 PE/Starch, EVA/Starch, 및 PVC/Starch 블렌드의 환경분해성에 관한 연구를 진행중이며, 공업진흥청 국립공업시험원 고분자화학과의 김기주과장팀도 생분해성 플라스틱의 표준화에 관한 연구를 수행중에 있다.

이와 같이 분해성의 평가방법에 대해서도 완전히 정립되지 않은채 이에 관한 많은 연구가 현재 진행되고 있다. 목적이 맞는 분해성 플라스틱을 개발하기 위해서는 분해기작을 규명하고, 그 분해정도를 정확히 평가함으로써, 분자나 재료를 설계하여 합성 또는

가공하여야 하기 때문에 분해성 평가방법의 확립은 매우 중요한 과제라고 할 수 있다.

결 론

생분해성 플라스틱은 지구환경보존이라는 사회적 요구와 21세기 과학기술의 기초연구 발전이 접목되어 등장하였으나, 그 종류 및 기능이 제한되어 있어 기존의 플라스틱을 완전히 대체할 수 있는 단계는 아니며, 따라서 폐플라스틱에 의한 환경오염 문제를 완전히 해결할 수 있는 수준은 아니다. 그러나 환경오염을 경감시키는 차원에서 미국을 비롯한 구미 선진국에서는 점차 분해성 플라스틱 사용에 대한 의무규정의 입법화가 진행되고 있다. 이와 같은 추세에 발맞추어 국내에서도 학계, 연구기관, 그리고 관심기업에서 연구 개발 및 산업화를 서두르고 있지만, 아직 충분한 준비가 되어 있지 않고, 또한 산업화의 전망이 뚜렷하지 않아 관망하고 있는 형편이다.

현재 분해성 플라스틱을 개발하여 산업화를 준비하고 있는 몇몇 업체들을 분해성 플라스틱 가격이 대체로 기존의 플라스틱 원가에 비해 1.6-4.0배 가량 높은 선에서 책정되어야만 채산성이 맞는다고 예측하고 있다. 하지만 국내시장은 아직 비분해성 플라스틱에 비해 생산가가 더 높은 분해성 플라스틱을 사용할 수 있을 만큼 제반여건이 성숙되어 있지 못한 것이 사실이다. 따라서 관련업계에서는 외국에서의 경우와 같이 환경보존이라는 대 전제하에 국가적 차원의 규제조치가 뒤따라 주어야한다고 주장하고 있다. 반면 일부에서는 아직 국내 기술수준은 미미하여 분해성 플라스틱 사용을 의무화할 경우 일반국민에게 부담이 될 수 밖에 없다고 주장하고 있다. 즉 현재로서는 분해성 플라스틱이 실용화될 수 있도록 기술수준을 향상시키고 그 생산가를 낮추도록 노력하는 것이 급선무라는 주장이다.

그러나 분해성 플라스틱에 대한 연구개발과 산업화는 물론 그 실용화가 점차적으로 확산되고 있는 세계적인 추세를 감안하고, 국민대중의 환경문제에 대한 점증하는 관심을 반영하여, 관련기업들은 기술

수준의 향상, 생산가의 저하, 그리고 새로운 용도개발을 모색하는 등 많은 노력이 필요하리라 본다. 아울러 과학기술처, 상공부, 환경처등 정부당국에서도 학계, 연구계 및 민간기업의 생분해성 고분자물질에 대한 연구 개발활동을 국책적으로 지원함으로써 신소재로서의 각종 생분해성 플라스틱의 확보와 이에 따른 환경보존의 결실을 맺을 수 있도록 다각적인 정책 지원방안을 추진해 나가야 하리라 본다.

참 고 문 헌

1. 이용현, 유전공학, **35**, 44 (1991).
2. 유전공학 News Letter, 제 335 호, 한국유전공학연구조합 (1990).
3. 플라테크(주), 월간 플라스틱 성형기술, p. 138, 7월호 (1990).
4. 연정희, 월간 플라스틱사이언스, p. 8, 8월호 (1990).
5. 연정희, 월간 플라스틱사이언스, p. 6, 9월호 (1990).
6. 이용현, 유전공학, **26**, 48 (1989).
7. Holmes, P. A., *Phys. Technol.*, **16**, 32 (1985).
8. 송미연, 이호재, 이용현, 산업미생물학회지, **18**, 273 (1990).
9. 이호재, 이용현, 한국생물공학회지, **6**, 35 (1991).
10. 최준호, 김정희, 다니엘 르보, 산업미생물학회지, **17**, 392 (1989).
11. 이용우, 유영재, 산업미생물학회지, **19**, 186 (1991).
12. 안광덕, *Polymer(Korea)*, **11**, 378 (1987).
13. 이동호, Y. Doi, and K. Soga, *Polymer(Korea)*, **12**, 129 (1988).
14. 이호재, 박진서, 이용현, 산업미생물학회지, **19**, 94 (1991).
15. 유전공학 News Letter, 제 252 호, 한국유전공학연구조합 (1988).
16. T. Suzuki, T. Yamane, and S. Shimizu, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **24**, 322 (1986).
17. 유전공학 News Letter, 제 340 호, 한국유전공학연구조합 (1990).
18. 유전공학 News Letter, 제 403 호, 한국유전공학연구조합 (1991).
19. Sutherland, I. W., *Biotechnology*(H. Dellweg ed.), Vol. 3, p. 533, Verlag-Chemie, Berlin, 1983.
20. 최준호, 김정희, 생물화공, **5**, 75 (1991).
21. 윤병대, 이경, 박찬선, 안종석, 민태익, 한국산업미생물학회 1991년도 춘계 학술발표대회논문초록, p. 21, 한국산업미생물학회, 4월 26-27 (1991).
22. 신용철, 이현수, 변시명, 생물화공, **4**, 48 (1990).
23. 이신영, 이범수, 이근익, 한국식품과학회지, **23**, 167 (1991).
24. 김태진, 생물화공, **4**, 56 (1990).
25. 김영하, 생물화공, **4**, 2 (1990).
26. 박숙진, 신기술, **5**, 34 (1991).
27. 유전공학 News Letter, 제 360 호, 한국유전공학연구조합 (1990).
28. Griffin, G. J. L., US Patent, 4,016,117 (1977).
29. Otey, F. H., US Patent, 3,949,145 (1976).
30. Anonymous, *Modern Plastics*, 13, March (1991).
31. 유전공학 News Letter, 제 377 호, 한국유전공학연구조합 (1990).
32. 호기경, 포장기술, **44**, 61 (1990).
33. 임승순, 월간 플라스틱성형기술, p. 242, 10월호 (1990).