

벼 부산물을 함유한 생분해성 필름의 기계적 성질 및 분해 특성

한상익[†] · 강항원* · 변대우** · 장기창* · 서우덕* · 나지은* · 김준영* · 최경진*

*국립식량과학원 기능성작물부, **(주)에버그린

Bio-degradable Characteristics and Mechanical Properties of Mulching Films Containing Rice By-product

Sang-ik Han[†], Hang-Won Kang*, Dae-Woo Byun**, Ki Chang Jang*, Woo Duck Seo*, Ji-Eun Ra*, Jun Young Kim*, and Kyung-Jin Choi*

**Department of Functional Crop, National Institute of Crop Science, RDA, Milyang 627-803, Korea*

***Evergreen Co. Siheung, Korea*

ABSTRACT This study was aimed to develop blend films by rice by-product (rice-hull and rice-bran) and bio-degradable materials. The rice by-product was firstly prepared from the pulverizing for making fine powder. Bio-degradable materials could be prepared by melting at high temperature. The mixture of the fine powder of rice by-product and melted bio-degradable materials was then blended and cast into films. The obtained films were investigated on their morphology, secondary structures and properties by using SEM, ICP and ASTM, respectively. Mechanical properties and degradability of these films were measured and compared to those of the PE films. Mechanical strength of bio-films was higher than that of PE films, however elongation ratio showed lower percent than that of PE film. In addition, bio-film could be degraded into fragments within 3 months under the field condition of normal upland crop cultivation. Bio-degradable mulching film indicated great potential for agronomic use as a new source of bio-degradable material.

Keywords : rice by-product, bio-film, bio-degradable

석유로부터 개발된 플라스틱과 필름이 우리 생활과 밀접한 관련을 맺으면서 그 사용량이 점차 증가하고 있다. 특히 농업 분야에서 비닐하우스를 포함한 멀칭재배용 필름 사용이 두드러지고 있는데 이것은 작물재배에 있어서 PE(polyethylene) 멀칭 재배는 토양수분 유지보존, 지온변화 억제, 토양침식 방지, 잡초의 억제효과가 있어 최근 급격하게 줄고 있는 농촌

인구와 고령화에 따른 노동력 문제를 해결할 수 있는 재배법으로 각광을 받고 있다(이준설, 2009; Hwang *et al.*, 1996; Kim and Hong, 1996). 그러나 농업용 비닐을 포함한 대부분의 경우 환경오염에 대한 관심이 커지면서 이들을 사용하고 난 후의 처리가 심각한 문제로 대두되고 있다. 우리나라의 경우 2009년 한해 발생예정인 34만톤의 폐비닐 중 수거실적은 19만톤으로서 전체 발생량의 60%도 수거되지 않고 있는 실정이며 나머지는 토양중에 잔존하거나 농경지와 농경지 주변 환경에 버려지는 것으로 보고되고 있고, 각 지자체와 정부는 해마다 폐비닐 수거에 많은 노력과 비용을 지불하고 있는 실정이다(한국환경공단, 2010). 매립에 의한 환경호르몬 유출, 독성 다이옥신 발생 등의 위해성을 해결하기 위해 분해가 가능한 환경친화적이고 무해한 분해성 플라스틱에 대한 개발 요구가 증가하고 있으며, 특히나 유럽을 중심으로한 여러 국가에서는 쇼핑백과 일부 플라스틱에 생분해성 플라스틱 사용을 의무화하는 등의 제도를 실시하고 있다. 일반적으로 생분해성 소재는 분해되는 반응에 따라 생분괴성, 생분해성 플라스틱으로 구분된다(Doane, 1992). 생분괴성 플라스틱은 석유 유래 폴리화합물인 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 그리고 폴리스티렌 등에 전분과 같은 미생물에 의해 분해가 가능한 물질을 일부 첨가하여 플라스틱이 붕괴하도록 하는 것이다. 생분괴성 플라스틱의 경우 함유하고 있는 전분의 분해에 의한 어느 정도의 붕괴는 가능하지만, 완전한 생분해성은 아니며, 조각난 플라스틱 자체의 분해가 완전히 이루어진 상태가 아니어서 토양에 존재하게 되는 단점을 가지고 있다. 그리고 전분의 종류에 따른 필름의 이화학적 성질과 기계적 특성에서 많은 변화가 있었다(김미라, 2000; 2004). 반면 생분해성 플라스틱은 탄수화물을 미생물에 의해 구조변형하여 생산

[†]Corresponding author: (Phone) +82-55-350-1217
(E-mail) han0si@korea.kr <Received November 8, 2010>

하거나 지방족 폴리에스테르의 구조변형에 의해 생산되는 바이오플라스틱으로서 바이오플라스틱 자체로도 이용이 가능하고, 생분해성 천연 고분자인 전분을 혼합하여 만들어진 플라스틱을 말한다. 천연고분자를 함유하는 바이오플라스틱의 경우 유기합성에 의한 생분해성 고분자보다 제조 방법이 간편하고, 기존의 가공 장치를 활용할 수 있다는 장점을 가지고 있다(Tuil, 2000; 김재현, 1994; 김미라, 2004; 임중환, 2004).

본 연구는 폐비닐에 의해 발생하는 문제를 해결하기 위한 방편으로 벼 부산물로서 생산되는 천연고분자인 왕겨와 쌀겨를 주성분으로 하는 생분해가 가능한 농업용 멀칭 필름을 개발하여 그 이용 가능성을 검토하고자 수행하였다.

재료 및 방법

생분해성 멀칭 필름 개발을 위해 벼 부산물인 왕겨와 쌀겨는 국립식량과학원 기능성작물부 시험 포장에서 수확한 것을 이용하였고, 크기별 분리를 위해 (주)새론헬리의 고속 분쇄 및 자동분리기를 이용하여 크기별로 분리하였으며 밀봉 보관하면서 필름제조에 이용하였다.

생분해성 필름의 제조를 위하여 크기별로 분쇄된 왕겨와 쌀겨를 이용하였고, 점착성의 증가를 위해 옥수수전분을 사용하였으며, 제품의 필름 형상 유지를 위해 생분해성 수지를 보충제로 사용하여 제조 방법에 따라 분쇄 왕겨, 쌀겨, 전분, 생분해성수지, 이산화티탄 등을 혼합기에 투입하고 10분~20분 동안 혼합 혼련하여 바이오필름 생산용 조성물을 생성하였다. 다음단계로 펠렛화된 조성물을 농업용 필름용 이축압축기에 투입하고 150°C에서 압축 가공하여 폭 90 cm, 두께 0.03 mm와 0.05 mm의 생분해성 필름을 제조하였다.

기계적 물성평가는 Instron 사의 UTM(universal test machine)을 이용하여 인장강도와 인열강도, 신율 등 기계적 물성을 측정하였다. 인장강도와 신율은 ASTM(American society for testing and materials, 미국재료규격 시험협회) D882 규격과 KS M 3001규격에 의해 필름 조각을 만들어 측정하였고, 시료당 3회 측정하여 평균치를 사용하였다. 유해성분에 대한 중금속 시험은 필름재료를 동결건조한 후 분쇄하여 측

정시료를 용매를 사용하여 녹인후 ICP(Inductively Coupled Plasma, PE5300-DV, Perkin Elmer, USA)를 사용하여 분석하였다. 생분해성 필름의 표면 분해도 관찰을 위해 전자현미경(Scanning electron microscope, Hitachi SEM-3000)을 사용하여 적정 배율로 검경하였다.

포장피복에 의한 생분해성 시험을 위해서 국립식량과학원 기능성작물부 시험포장의 들깨와 팥 포장을 이용하여 피복에 의한 생분해성 시험을 수행하였다. 시험구 면적은 가로 2 m 세로 4 m 이며 3반복으로 하였고, 대조를 위해 일반 농업용 멀칭필름인 폴리에틸렌(LDPE, low density polyethylene, 0.03 mm)을 사용하였다. 기타 재배방법과 시비는 작물 표준 재배법에 준하여 시험을 수행하였다.

결과 및 고찰

생분해성 필름을 제조하기 위해 크기별로 분쇄된 왕겨와 쌀겨를 준비하여 제품 생산을 위한 성분별 배합 조합을 통한 제품을 생산하여 보았다. 제품의 생산이 가능한 조합을 결정하고, 크게 두 개의 방법으로 구분을 하였다. 방법별 크기별 혼합비율을 확인한 결과 방법 1의 경우 80~120 mesh 크기의 왕겨는 50~60% 비율로 혼합이 가능하였고, 100~150 mesh 크기의 쌀겨는 5~15% 비율로 혼합이 가능하였다. 그리고 방법 2의 경우 120~200 mesh 크기의 왕겨는 40~50%, 80~120 mesh 크기의 왕겨는 20~30%, 50~100 mesh의 쌀겨는 5~10%까지 사용이 가능하였다. 각각의 허용 혼합비율에 따라 제품을 생산하여 시험하기 위해 표 1과 같은 조성으로 원료를 준비하였다. 표 1의 조성에서 방법 1의 경우 80~120mesh의 왕겨 분말 55%와 100~150 mesh의 쌀겨분말 10%를 혼합하였고, 전분 10%와 생분해성 수지 22%, 그리고 염화칼슘을 3% 함유시켰다. 왕겨 분말 크기별로 제품을 시험 제조한 결과 입자 크기가 커질수록 필름 형성을 위한 왕겨입자의 고른 분배가 어려워 제품이 만들어지지 않았으며 80 mesh 이하로 분쇄를 할 경우 생산비가 많이 소요되어 경제성을 고려한 적정 왕겨 크기로 120~200 mesh와 80~120 mesh 크기의 왕겨입자를 사용하였다. 쌀겨의 경우 분쇄기를 통한 분쇄 입자가 50~150 mesh 사이에 분포하여

Table 1. Composition of bio-degradable mulching film using rice by-product.

	Rice hull(%)		Rice-bran(%)		Starch (%)	Bio-degradable material (%)	CaCO ₃ (%)
	120~200 mesh	80~120 mesh	100~150 mesh	50~100 mesh			
Method 1		55	10		10	22	3
Method 2	50	20		10	10	7	3

각 분쇄 크기별로 10%씩 사용을 하였다. 필름의 점착성을 증가시키기 위한 재료로서 옥수수 전분을 10% 사용하였고, 필름의 인장력을 증가시키기 위한 재료로서 방법 1에는 생분해성 수지를 22% 사용하였고, 방법 2에서는 7%의 생분해성 수지로 제품을 제조하여 분석에 사용하였다. 생분해성 수지는 옥수수 전분을 발효하여 생산된 생분해성 수지로 PLA(poly lactic acid)와 석유를 기반으로 한 구조변형된 생분해성 수지인 지방족 방향족 폴리에스테르(aliphatic-aromatic copolyester)가 사용되었으며, 필름의 광분해를 촉진시키기 위한 재료로서 탄산칼슘을 3% 범위 내에서 사용하였다.

표 1의 구성에 의해 생산된 제품의 외형적 평가는 그림 1에서 보는 바와 같이 일반 멀칭용 비닐과 같은 두께인 0.03 mm로 생산이 가능하였고, 필름의 색은 왕겨와 쌀겨의 색인 짙은 갈색을 보였으며, 촉감은 일반 멀칭비닐과 비교에 다소 거칠고 딱딱한 느낌이였다.

방법 1과 2에 의해 생산된 생분해성 천연고분자 필름의 기본적인 필름으로서의 물리적 특성을 판정하기 위해 기계적인 물성을 평가하였다. 필름을 끊어지게 하는데 요구되는 단위면적당 힘을 의미하는 인장강도는 변형력(stress)으로 표시되는데, 필름이 10% 늘어났을 때의 방법 1과 2의 변형력은 10.1과 10.7 N이었고, 이때 대조로 사용된 멀칭필름은

5.4 N로서 생분해성 필름의 경우 동등조건에서 약 두배 힘을 가해야 필름이 늘어남을 확인하였다. 50% 늘어난 조건에서는 방법 1과 2의 경우 각각 15.3과 16.3 N로서 대조의 5.7 N에 비해 약 3배의 힘이 필요로 하였다. 그리고 필름이 절단되기까지는 방법 1과 2가 각각 20.4와 21.6 N의 힘이 필요하였고, 멀칭필름의 경우 9.6 N로서 생분해성 필름이 약 2배 강함을 보였다. 반면 0.05 mm 두께의 생분해성 필름의 경우 절단을 위해 28.3 N의 힘이 필요해 대조에 비해 3배 강함을 보였다(Table 2).

신장율(percent elongation) 시험에서 방법 1과 2에 의해 생산된 생분해성 필름은 첫 번째 균열이 발생할 때의 인장력이 4%부터 8%로서 완만하게 증가함을 보였고, 반면 대조로 사용된 멀칭 필름의 경우 14-15% 사이에서 첫 번째 균열이 발생하여 생분해성 필름이 힘을 받은 초기부터 늘어나기 시작함을 알 수 있었다. 그리고 0.05 mm의 생분해성 필름의 경우도 비슷한 힘에 늘어나기 시작함이 관찰되어 이것은 생분해성 필름에 함유된 수지의 함량이 멀칭 비닐에 비해 상대적으로 낮고 왕겨분말과 쌀겨분말의 결합력이 중합반응에 의해 결합되어 있는 멀칭비닐에 비해 낮음을 보여 준다. 최대의 힘을 줘서 필름이 끊어질 때의 인장력을 비교하면, 방법 1과 2에 의해 생산된 생분해성 필름은 약 270%

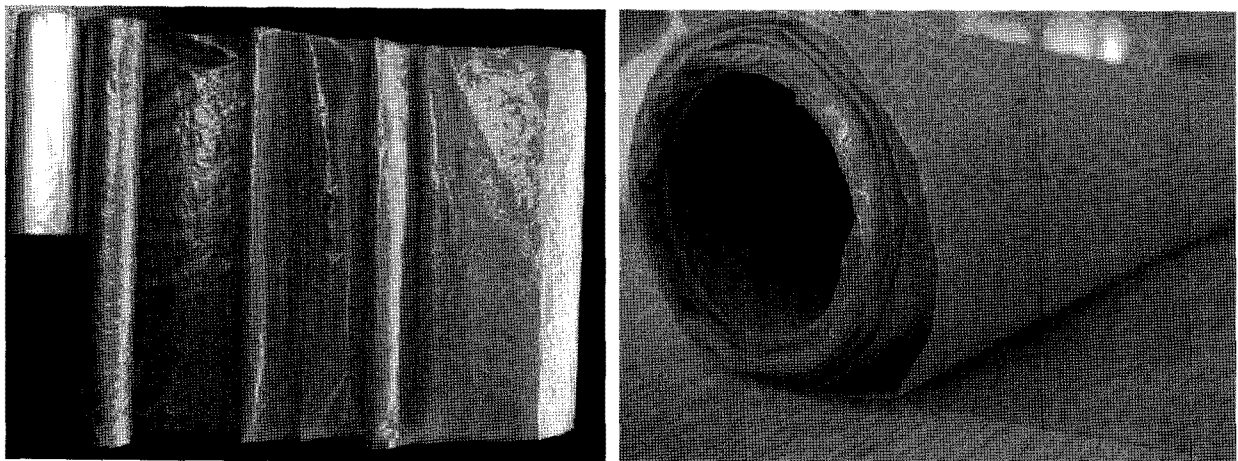


Fig. 1. Developed bio-degradable films for field test and commercial use.

Table 2. Stress comparison between bio-film and control mulching film at some specific strain points.

Strain (%)	Stress (N)			
	Method 1 (0.03 mm)	Method 2 (0.03 mm)	Method 1 (0.05 mm)	Control (LDPE*)
10	10.1	10.7	14.4	5.4
50	15.3	16.3	19.8	5.7
Break point	20.4	21.6	28.3	9.6

* LDPE : low density polyester

Table 3. Strain comparison between bio-film and control mulching film at the first break point and cleavage point.

Point	Percent Elongation (%)			
	Method 1 (0.03 mm)	Method 2 (0.03 mm)	Method 1 (0.05 mm)	Control (LDPE*)
First break	4 - 8	4 - 8	4 - 8	14 - 15
Cleavage	270	273	330	567

Table 4. The heavy metal contents of bio-film and there permissible level under the Korean standard.

Materials	As	Pb	Cd	Hg	Cr	Cu	Ni	Zn
Results (mg/kg)	-	-	-	-	-	28	-	50
Permission level KS M0032	25>	50>	0.5>	0.5>	150>	200>	25>	500>

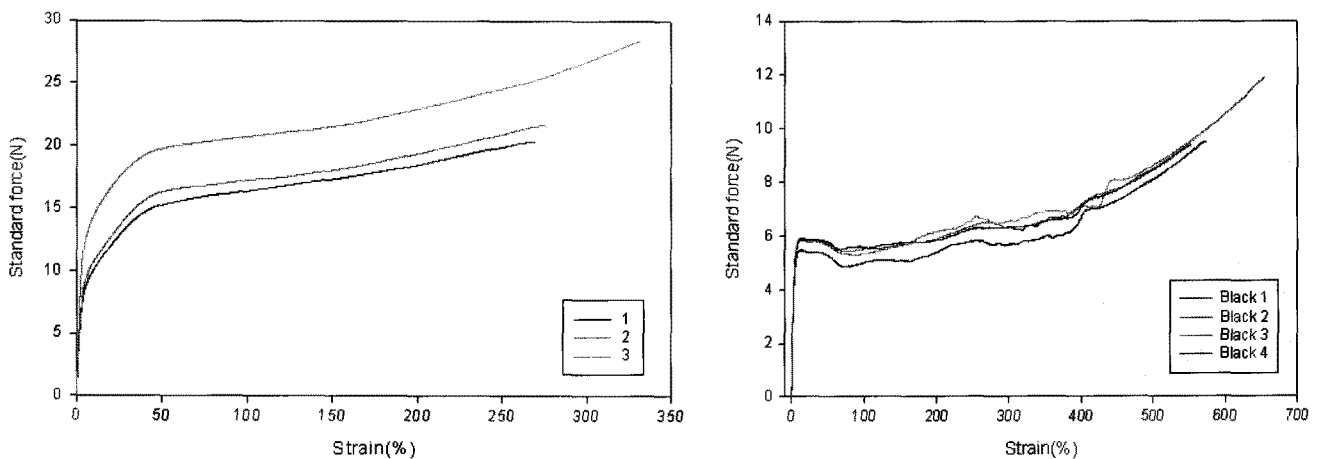


Fig. 2. Strain and stress comparison between two types tested film. Left : bio-film, right : LDPE mulching film

정도에서 필름이 끊어졌으나, 멀칭 필름은 약 570%의 인장력을 보임을 관찰할 수 있었다. 이것은 멀칭필름이 생분해성 필름에 비해 2배 이상 늘어남을 확인할 수 있었다(Table 3).

또한 인장력 비교 곡선에서 생분해성 필름과 대조로 사용된 멀칭필름을 비교하면 생분해성 필름의 경우 힘을 받는 초기부터 완만하게 증가함을 보여 확실한 파열점을 관찰하기 어려웠고, 그 이후도 점차 힘을 강하게 줘야 필름이 늘어남을 보였다. 그러나 멀칭필름의 경우는 어느 정도 힘을 받을 때까지는 변함이 없다가 파열점에 도달해서는 급격하게 필름이 늘어났으며, 또한 그 이후에는 전보다 작은 힘에도 계속 늘어남을 보였고, 생분해성 필름에 비해 완만하게 필름이 늘어남을 확인할 수 있었다(Fig. 2).

생분해성 필름의 유해성분 분석 결과는 표 4에서 보는 바와 같이 비소와 납 등의 6종에서는 해당성분이 검출되지 않았고, 미량으로 구리와 아연에서 검출되었으나, 구리의 경우 28 mg/kg으로 우리나라 허용 기준치인 200 mg/kg 보다 매우 작게 함유되어 있었고, 아연의 경우도 50 mg/kg으로

허용 기준치인 500 mg/kg 보다 작게 함유되어 있어, 8종의 유해성분 허용 기준(한국산업규격 KS M0032의 수지의 유해성분 함량 규정)에 모두 충족하는 결과를 얻었다.

생분해성 필름의 멀칭 재배에 따른 분해 양상을 확인하기 위해 국립식량과학원 기능성작물부 팔 포장에서 피복시험을 수행하였다. 그림 3에서 보는바와 같이 생분해성 필름의 표면 실제 현미경 사진에서 왕겨 입자와 쌀겨 입자가 도포된 것을 확인할 수 있었고, 포장시험 후 4주가 경과한 후의 사진에서 보는바와 같이 아직 외부적으로는 분해가 진행되지 않는 상태였다.

토양 시험 3개월째에 샘플을 채취해서 전자현미경을 이용하여 분해 정도를 확인하였고, 이때 토양에서의 분해 정도를 확인한 결과 그림 4에서 보는바와 분해가 거의 진행되고 있었고, 손으로 만져서 비비면 가루가 될 정도로 조직에서 분해가 진행된 상태였다. 일반적으로 팔의 생육기간이 130일 정도임을 감안하면 작물의 재배에 적합한 수준의 분해력을 보였다. 그러나 일반 포장조건에서 생분해성 필름의

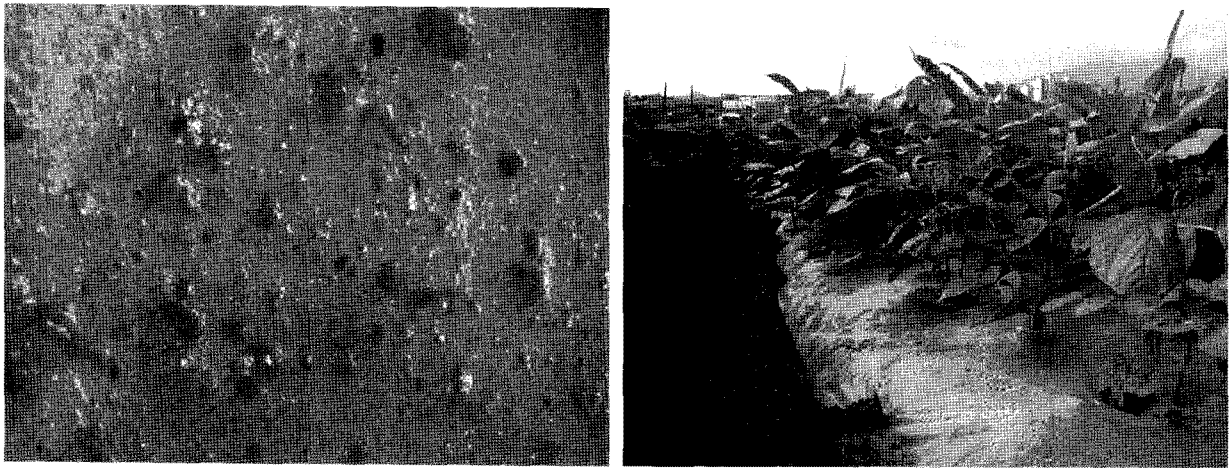


Fig. 3. Bio-degradability field trials of bio-film with azuki-bean production field. Left: stereoscopic microscopes of bio-film before field trial, right: field test of bio-film with azuki-bean after 4 weeks.

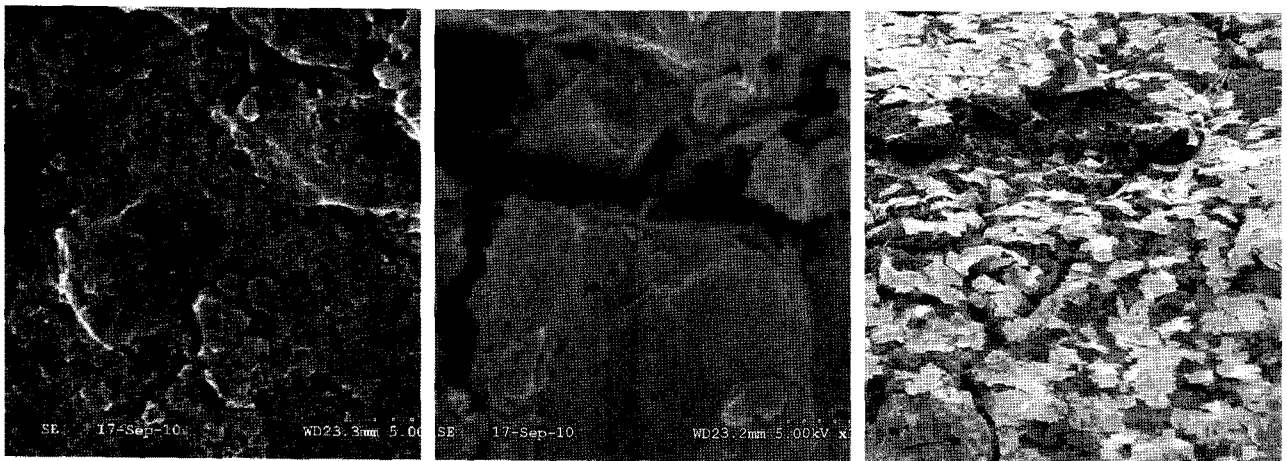


Fig. 4. SEM micrographs (left; magnification 2,000x, middle; 3,500x) and degraded film (right) in the field condition after 3 months.

분해력은 햇빛, 자외선, 비, 바람 등의 영향을 받는 것으로 보고되어 있어(이준설, 2009), 생육기간이 빠르거나, 잎이 무성해서 햇빛의 도달이 어려운 경우, 그리고 외부환경 변화에 노출이 많은 경우에는 작물별로 시험을 통해서 제품의 강도를 조절할 필요가 있다고 하겠다.

반면 기존에 생분해성 플라스틱 필름인 지방족 폴리에스테르와 polycaprolactone에 전분을 섞어서 제조된 필름을 이용한 시험에서도 토양중 생분해 정도는 120일 경과했을 경우 95% 이상이 분해됨을 확인하였다(이준설, 2009). 또한 펙틴과 전분을 혼합하여 제조한 생분해성 필름의 경우 전분의 함량이 증가할수록 대조로 사용된 셀룰로오스와 비슷한 분해력을 보인 결과에서 보듯이(서석훈, 2003), 천연 고분자의 함유량이 많을 경우 생분해력은 증가함을 보였다. 이번에 개발된 제품의 천연고분자 유래 함유량은 생분해성 수지를 제외하고도 최대 93% 까지 가능함으로 천연고분자의

함량을 높이고, 생분해력이 조절된 제품의 적용을 통해서 여러 작물에 이용이 가능할 것으로 사료된다.

적 요

작물의 멀칭재배에 활용이 가능한 생분해성 필름의 개발과 이용가능성을 검토하고자 수행한 결과는 다음과 같다.

1. 천연고분자를 이용한 생분해가 가능한 필름의 제조를 위해 벼 부산물인 왕겨와 쌀겨를 이용하여 생분해성 필름을 제조하였다.
2. 천연고분자를 이용하여 개발된 생분해성 필름의 기계적 특성은 기존 멀칭필름과 비교해서 신장율은 낮으나 인장강도는 2배 이상 강함을 보였다. 그리고 파열점 비교에서도 멀칭필름은 뚜렷한 파열점이 존재하고

그 이후에는 같은 힘을 주어도 계속 늘어난 반면, 생분해성 필름은 서서히 늘어나며 점차 힘을 증가시켜야 늘어나는 특성을 보였다.

3. 생분해성 필름에 대한 유해성분 용출시험에서 중금속들이 검출되지 않았고, 국내 친환경 인증 기준이 정하는 생분해성 수지의 함량기준에 충족하였다.
4. 작물을 이용한 토양 분해력 시험에서도 3개월 이후에서 대부분 분해됨을 보여 일반 농업 현장에 적용이 가능할 것으로 사료된다.

인용문헌

- 김미라, 이선자. 2000. 가교결합 감자 전분을 함유한 분해성 polyethylene 필름의 기계적 성질 및 분해 특성. 한국식품과학회지 32(6) : 1298-1305.
- 김미라. 2004. Poly(3-Hydroxybutyric acid)와 chitosan 블렌드 필름의 기체투과도, 유지투과도 및 생분해도. 한국식품영양과학회지 33(7) : 1224-1229.
- 김재현, 박태현, 신동명, 이성호, 한귀영. 1994. 전분이 함유된 폴리에틸렌 필름의 곰팡이에 의한 생분해 특성. 한국생물공학회지 9(4) : 412-417.
- 서석훈, 정세환, 김성철, 김봉식, 신용섭, 이태진, 장상희, 신부영. 2003. 전분/펙틴 블렌드 필름의 기계적 물성 및 산소투과도 연구. 한국공업화학회지 14(8) : 1098-1103.
- 이준설, 정광호, 김학신, 김정주, 송연상, 방진기. 2009. 생분해성 멀칭필름을 이용한 고구마 재배. 한작지. 54(2):135-142.
- 임중환, 김지혜. 2004. 해조분말을 이용한 생분해성 필름의 제조. 한국식품과학회지 36(1) : 69-74.
- 한국환경공단. 2010. 영농폐기물 수거처리 현황.
- Doane, W. M. 1992. USDA research on starch-based biodegradable plastics. Starch. 44 : 292-295.
- Hwang, H. J., J. W. Suh, I. J. Ha, and Y. W. Ryu. 1996. Effects of planting time and mulching material on growth and seed yield for seed production culture in onion. RDA. J. Agri. Sci. 38(1) : 640-647.
- Kim, H. K., and B. H. Hong. 1996. Effects of mulching materials on physical properties of soil and grain yield of sesame. Korean J. Crop Sci. 31(3) : 260-269.
- Tuil, R. V., F. Paul, M. Lawther, C. J. Weber. 2000. Properties of biobased packaging materials. 13-44.