

Correct Understanding of 'PLA'

# 바이오플라스틱의 주재료 'PLA'에 대한 올바른 이해

## Writer

박형우

한국포장학회 고문 · 박사

## Contents

### I. 개요

### II. 폴리락티드의 생산에 대한 이해

### III. PLA의 생산에 대한 이해

1. 생산기작
2. PLA 생산 및 그 특성
3. PLA의 중간산물인 젖산(Lactic acid)
4. D-Lactic acid의 중요성

## I. 개요

바이오플라스틱 소재로 가장 많이 소비되고 있는 PLA. 폴리락티드에 대해 상세히 고찰하고자 한다. 고분자 소재의 개발은 환경 조건에 대한 내성을 가져야 하는 것이 필수 조건으로 인식되어왔다. 따라서 보다 강인한 고분자 소재의 개발 및 고분자 물질의 안정성에 관해 많은 연구가 수행되었다. 그러나 최근에는 환경 문제가 대두되면서 분해성 고분자에 대한 관심이 높아지고 이에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.

분해성 고분자에 대한 연구는 특히 의학분야, 농업분야 및 환경공학분야에서 주목되고 있다. 묘목보호용 분해필름의 개발, 제초제, 살균제 및 비료 등의 서방(徐放, controlled release) 특성 부여는 식량생산에 혁신적인 방법으로 평가되고 있으며 실제 유니온 카르비드(Union Carbide)사에서는 PCL(poly caprolactone)을 소재로 한 묘목 보호용 분해필름의 제조를 실용화 하였다. 환경분야에 관한 연구는 주로 산업용 포장용기의 개발에 모아지고 있다. 전분과 같은 자연 분해되는 고분자물질에 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 고분자를 섞어 만든 필름은 각종 분해가속제의 도움을 받아 분해가 촉진되는 것으로 알려져 있다.

## II. 폴리락티드의 생산에 대한 이해

폴리락티드는 L-형과 D-형의 입체 이성질체가 있으며 폴

리-L-락티드(PLLA) 및 폴리-D-락티드(PDLA) 각각은 용점 180°C의 고 결정성 수이지만 L-형과 D-형의 공중합체는 결정성 및 용점이 낮아진다. 생체 내에 존재하는 젖산은 L(+) 이성질체이며, 따라서 골절접합재료는 결정성이 높은 PLLA가 사용되게 된다.

PLA 및 그 공중합체의 실용화 연구는 세계 각국에서 활발히 전개되고 있다. 미국의 Ecochem사와 Cargill사, 그리고 일본의 Shimadzu사에서는 PLA를 락트산의 고리이량체인 락티드(lactide)로부터 제조해 범용성 재료로 개발하고 있다. 특히 Cargill사는 연산(年産) 4,000 톤의 PLA 플랜트를 1994년에 완성하고 최근 각종 등급의 생분해성 PLA를 시장에 내놓고 있으며, 수만 톤의 락트산 발효생산 플랜트를 최근 완성하였다. 일본에서는 Shimadzu사가 1994년 연산(年産) 100 톤 규모의 파일럿 플랜트를 완성하고 Kanebo 및 Mitsubishi와 공동으로 용도개발을 추진하고 있다. 또한 Mitsui Toatsu사

는 고 비점의 용매 존재하에서 직접축중합에 의한 고분자량의 PLA 합성 공정을 개발해 1996년 연산(年産) 400 톤 규모의 파일럿 플랜트 조업을 개시하였다.

현재 가장 잘 알려진 고분자량의 PLA를 얻는 방법은 락트산의 이량체인 락티드의 개환중합 방법이다. 그러나 락티드의 고리 개환 중합방법은 고분자량의 잘 조절된 중합체를 얻기 용이한 장점이 있으나 락티드를 얻기 위한 락트산 올리고머의 합성 및 열분해, 그리고 락티드의 개환중합 공정 등 공정이 복잡하며 락티드의 정제가 고분자량의 중합체를 얻기 위해 필수적인 만큼 제조비용이 비싼 단점이 있다.

또한 이러한 락티드 생성 및 정제 때문에 락트산으로부터의 전체적인 수율이 매우 낮아진다. 이로 인하여 락트산의 직접 축중합과 관련된 공정 개발에 관심을 갖고 연구가 진행되고 있으며, 일부 특허를 통해 락트산의 직접 축중합에 의한 고분자량의 PLA 제조방법이 보고된 바 있다.

폴리락티드의 합성은 초기 젖산에 의한 축중합반응에 의한 방법, L-젖산 언하이드로 설파이트(lactic acid anhydrosulphite)나 L-젖산-o-카복시 언하이드라이드(lactic acid-o-carboxyanhydride)의 개환중합에 의한 방법 등이 제안되었으나 저분자량의 폴리락티드가 합성되어 만족할만한 물성을 얻지 못하였다. 젖산을 이용한 폴리락티드의 합성이 부산물로 생기는 물에 의해 분자량 저하가 일어나는데 착안하여 DuPont에서 젖산의 2분자 무수물인 락티드를 이용한 고분자량의 폴리락티드 제조법을 특허화 하였다.

락티드 개환중합을 톨루엔이나 디옥산을 용매로 사용한 용액중합법은 락티드만의 용융중합법에 의해 진행이 가능하나 전자는 고분자량의 폴리락티드 제조에 부적합하다. 따라서 고분자량의 폴리락티드를 제조하기 위해선 락티드를 용융상태에서 개환중합하는 방법이 일반적으로 이용되고 있다. 락티드의 개환중합은 여러 종류의 촉매가 사용 가능하며, 사용되는

촉매의 종류에 따라 다양한 메커니즘으로 중합이 진행된다고 알려져있다.

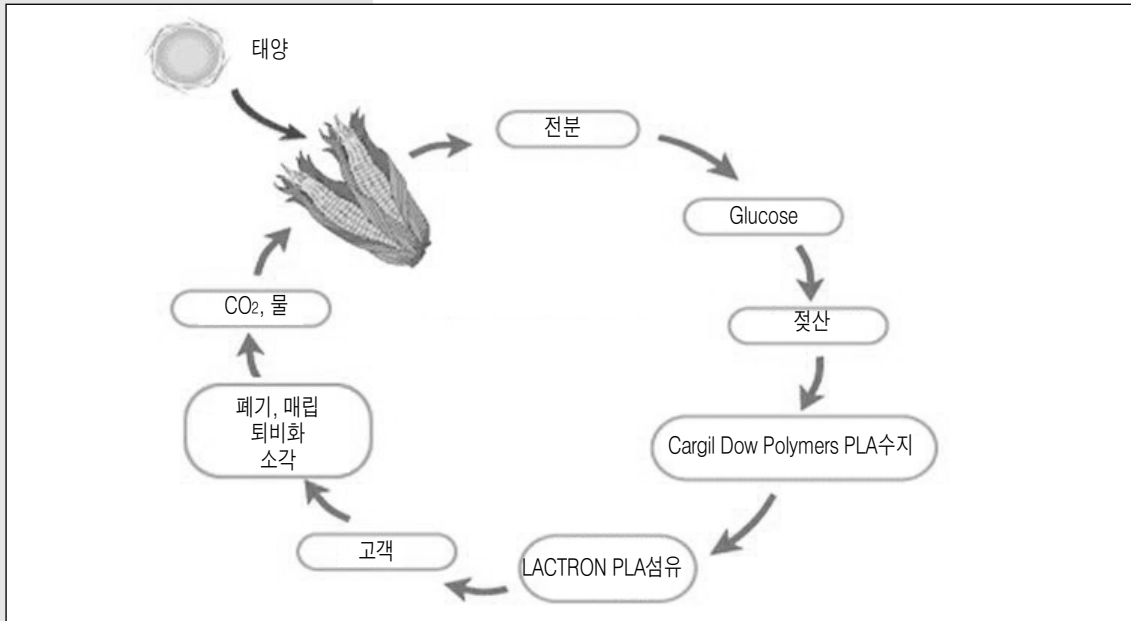
폴리락티드의 제조 시 주로 사용되는 촉매는 아연이나 주석계통의 유기금속 촉매이다. 대표적인 촉매로 스타닉 클로라이드 (stannic chloride), 스타노스 옥사이드 (stannous oxide), 스타노스 옥토아타 (stannous octoate), 스타노스 클로라이드 디하이드레이트 (stannous chloride dihydrate), 테트라페닐 틴 (tetraphenyl tin) 등의 주석계통 촉매와 아연가루, 디에틸 아연 (diethyl zinc), 아연 옥토아트 (zinc octoate), 아연 클로라이드 (zinc chloride), 아연 옥사이드 (zinc oxide) 등의 아연계통 촉매가 쓰인다. 이중 특히 FDA에 의해 식품첨가제로 허가된 스타노스 옥테이트 주석 2-에틸 헥사노에이트 (stannous octoate tin(II)-2-ethyl hexanoate, Sn-oct)가 주로 쓰이고 있다. 이는 안전성뿐만 아니라 고분자량의 폴리락티드 제조에 매우 효과가 좋기 때문이다.

Sn-oct를 이용한 락티드의 개환중합기구는 명백히 밝혀져 있지 않은 실정이다. 이는 Sn-oct가 매우 불안정한 화합물이라는 점 외에 에스테르 교환반응이나 해중합 등의 부반응을 일으키기 때문이다. 따라서 중합의 개시종 및 중합반응기구를 규명하고자 하는 많은 연구가 시도되고 있다. 따라서 이의 일환으로 최근 몇몇 연구자들에 의해 배위삽입기작 (coordinated insertion mechanism)과 양이온 개환중합기구가 Sn-oct에 의한 락티드의 개환중합의 적절한 반응기구로 각각 제안되고 있다. 배위삽입기작에 의하면, 락티드의 카보닐기와 주석이 배위하여 착체를 형성하며 이어서 락티드환의 절단이 일어난다. 락티드의 개환은 acyl-oxygen 위치에서 일어나며 지속적인 단량체 공급에 의해 부가반응이 진행된다. 이 경우 Sn-oct는 락티드중합의 개시제로 작용하며 폴리락티드의 분자말단에 주석이 붙어있게 된다. 비록 이와 같은 보고는 많은 사람들에게 의해 합리적인 반응기

구로 인정받고 있으나 단량체 내의 소량의 수분이나 가수분해된 단량체가 개시제로 작용할 가능성도 배제할 수 없다. 이 가능성을 뒷받침 하는 것이 알코올에 의한 락티드의 중합기구이다. 즉 락티드의 중합 시 소량의 알코올이 첨가될 경우 중합반응이 촉진되며 이때 알코올은 개시제로 작용하는 것으로 보고되고 있다.

Schmitt 등의 보고에 의하면 이 경우 락티드의 중합은 양이온성 개환중합 기구에 의해 진행된다고 밝히고 있다. 이 반응 기구에 의하면, 루이스 산인 Sn-oct가 분해되며 생성된 수소이온이 락티드 환상의 산소를 공격해 양이온을 생성하고 이는 다시 알코올과 반응해 양전하를 띤 선형분자가 생성된다. 양전하는 선형분자를 따라 이동하며, 빠르게 새로운 양전하를 띤 락티드를 생성한다. 새로 생성된 락티드는 개환반응에 의해 처음의 선형분자에 부가되며 계속적으로 중합반응이 진행된다. 이 두 가지 반응 기구는 각각의 연구자들에 의해 얻어진 실험결

[그림 1] 폴리락티드의 자연 순환계 모형도



과에 의해 그 타당성이 주장되고 있으나 아직까지 반응기구상의 중간체는 확인되고 있지 않아 이론의 여지가 있다. 특히 각각의 반응 기구에서 제시된 중합 개시 종은 중합체의 분자량에 직접 영향을 미치는 인자이므로 이를 명확히 규명하는 것이 필요하다 하겠다.

알코올을 이용한 락티드나 글리콜리드 혹은 카프로락톤의 개환중합은 다양한 물성의 고분자 설계에 매우 유용한데, 이를 이용하여 여러 가지 기능의 생분해성 고분자를 제조하려는 연구가 최근 많이 진행되고 있다. 또한

poly(ethylene oxide)의 양말단 히드록시기와 락티드를 공중합시켜 만든 블록공중합체는 의약의 방출조절성 재료로 개발되고 있다. 그러나 이와 같은 연구는 연구목적이 최종용도에 맞추어져있어 생성된 고분자의 구조에 관한 체계적인 연구가 되고 있지 않으며, 또한 히드록시기의 개시에 의해 생성된 고분자는 2~3만 정도의 저분자량물질에 국한되어 연구되고 있는 실정이다.

현재 생분해성 자연친화적인 성질에 기인하여 PLLA 섬유가 많은 각광을 받고 있으며, (주)Kanebo에서는 락트론

이라는 상품명으로 의류를 판매 중이다. 글루코오스(Glucose)를 거쳐 젖산으로 되고, 이것을 축합반응으로 하여 PLA(Polylactic Acid)가 만들어진다. 이것을 폴리에스터(polyester)나 나일론과 같이 용융방사, 용융성형 등으로 상품화 시키며 폐기 시에는 흙속의 미생물 작용에 의해 탄산가스와 물로 분해된다. 다시 이것을 옥수수 재배에 사용하는 자연순환 고리를 형성하게 하는 탈석유 자연 순환방식의 친환경(Ecology) 수지·섬유라고 말할 수 있다.

옥수수는 전문(Starch), 글

루텐 (Gluten), 외피, 깍지 (Hull & Fiber), 배아로 구성되어 있다. 옥수수 65%는 전분으로 되어 있으며 발효로 포도당 (Glucose)을 거쳐 젖산이 된다. 이때 L형이 대부분이고 D형을 포함한 광학 이성체가 만들어진다. 이것을 가지고 탈수축합에 의해 결정성 혹은 비결정성 PLA가 만들어진다. 이러한 자연 친화적인 생분해성 성질에 기인하여 락트론 섬유의 우수성을 입증하고 있다. 이러한 의류용으로는 보통 무게 평균 분자량 50,000~70,000 정도를 주로 사용하고 있다. [그림 1]은 폴리락티드의 순환계 모형도를 나타낸 것이다. 최종적으로 분해되어 CO<sub>2</sub>와 물로 남아 자연에 순환되는 것이 폴리락티드다.

### III. PLA의 생산에 대한 이해

#### 1. 생산기작

PLA는 두 분자의 젖산을 반응해 물 한 분자가 빠진 형태인 락티드 (lactide)를

만든 후에 개환중합반응 (Ring opening polymerization)을 의해 얻어진 고분자이다.

PLA의 생체적합성 및 생체 흡수성을 활용한 수술용 봉합사 및 보철재료로의 적용을 시작으로, 전자제품 포장재, 생수병, 자동차 내장재, 사무용 가구, 엔지니어링 플라스틱, 섬유, 식품포장, 일회용 식품용기 등으로 용도가 확대되고 있다. 최근에는 코로나19 팬데믹으로 인한 비대면화로 석유계 일회용 플라스틱과 택배용 포장재는 물론 플라스틱 및 가정간편식 (HMR)의 확산으로 플라스틱 사용량이 급증하고 있어 비분해성 재료보다 완전히 분해돼 자연으로 돌아가는 순환형 플라스틱, 즉 생분해 플라스틱의 필요성이 대두되고 있어 PLA 등이 미래의 대표적인 생분해성 바이오플라스틱으로 각광을 받고 있다.

그러한 상황을 촉발시킨 것은 고래 한 마리 배속에서 플라스틱 병이 110여개, 비닐봉투와 각종 플라스틱이 발견되었다는 보도가 전세계 뉴스에 연일 보도되면서

다. 우리나라 농업분야 경우도 연간 34만 9,000톤의 석유계 플라스틱이 사용되고 있으며 이중 멀칭필름용으로 연간 12만 4,000톤이 사용되고 있으나 회수는 30%도 안 되고 있어 고령화되고 있는 농촌에 큰 문제점으로 대두되고 있다. 농업용, 특히 멀칭용 비닐만이라도 회수가 필요 없는 친환경적이고 생분해가 100% 되는 PLA 필름의 보급을 위해서는 값이 비싼 문제점을 정부에서 지원하는 정책을 통해서라도 실현해야 한다. 고령화 농민들의 농사를 위한 소요인력을 줄이고 환경도 보전하는 정책 수립이 절실한 상황이다.

### 2. PLA 생산 및 그 특성

#### ① 생산

PLA는 대표적인 생분해성 고분자로 옥수수 전분을 효소가수 분해하여 글루코오스를 만든 다음에 이것을 미생물 발효를 통해 얻어진 락트산 모노머를 고리화시켜 개환 중합하여 얻은 지방족 폴리에스터이다. 초기 PLA의 합성은

락트산(lactic acid)에 의한 축합반응에 의해 개발되었으나 고분자량의 PLA가 얻기 힘들어 현재 락티드를 개환중합시켜 얻고 있다.

PLA는 고리에 붙어 있는 메틸기의 광학적 위치에 따라 크게 세 가지의 광학 이성질체(optical isomer)가 존재한다. 메틸기의 위치가 왼쪽인 경우 L-형이라고 하며 폴리-L-락티드(poly-L-lactide, 이하 PLLA)로 표기한다. 오른쪽일 경우 D-형이라고 하며 폴리-D-락티드(poly-D-lactide, 이하 PDLA)로 표기하고, L-형과 D-형이 공존할 경우 폴리-메조-락티드(poly-meso-lactide, 이하 PDLLA)형이라고 표기한다.

광학 이성질체는 입체 규칙성에 따라 순수한 PLLA와 PDLA는 결정성을 지니며 PDLLA는 무정형 형태로 존재하며 여러 가지 성질이 다르다. 또한 친환경 고분자 소재로 사용되는 것은 주로 PLLA이지만 단량체로 D-형이 수% 정도 함유되어 있고, 포함된 정도에 따라 물리적인 특성과 용도가 달라진다.

PLLA는 제조법이 널리 알려

져 현재 많이 생산되고 있다. 일본의 미츠이화학에서도 생산하고 있지만, 대부분은 미국의 Nature Works LLC사가 생산하고 있다. PDLA은 제조가 어려워 한정적으로 생산되고 있고 가격도 비싸다. 현재 네덜란드의 PURAC이라는 회사에서 소량 생산하고 있다. 락티드의 개환 중합 시에는 여러 가지 촉매를 사용할 수 있는데, PLA 제조 시 주로 사용되는 촉매는 아연이나 주석계통의 유기금속촉매이다. 대표적인 촉매로는 스타닉 클로라이드(stannic chloride), 스타노스 옥토아트(stannous octoate), 스타노스 옥사이드(stannous oxide), 스타노스 클로라이드 디하이드레이트(stannous chloride dihydrate), 테트라페닐 주석(tetraphenyl tin) 등의 주석계통 촉매와 아연가루, 디에틸아연(diethyl zinc), 아연 옥토아트(zinc octoate), 아연 클로라이드(zinc chloride), 아연 옥사이드(zinc oxide) 등의 아연계통 촉매가 쓰인다.

특히 스타노스 옥토아트(stannous octoate, 이하 Sn(Oct)<sub>2</sub>)는 FDA에 의해 식품첨가제로 허가받을 정도로

인체에 무해하고, 고온에서도 라세미화가 1%이하로 매우 낮아 순도 높은 PLLA를 얻을 수 있다. 또한 촉매 활성이 뛰어나 고분자량의 PLLA 제조에 효과가 뛰어나고 전환율이 90%가 넘기 때문에 가장 많이 쓰이는 촉매이다,

Sn(Oct)<sub>2</sub>는 다른 생분해성 고분자의 개환 중합에도 아주 많이 쓰이고 있다. 현재 락타이드의 개환중합 메커니즘은 여러 가지 종류의 촉매에 따라 양이온(cationic)중합, 음이온(anionic)중합, 배위(coordination)중합 등과 같은 여러 반응 메커니즘의 가설이 제시되고 있다.

Sn(Oct)<sub>2</sub>를 사용할 때에는 하나의 락티드 고리에락트산 두 개의 분자가 생성되어 양 끝단으로 자라나는 배위-삽입(coordination-insertion) 메커니즘이 가장 유력한 가설로 제시되고 있다. 락티드의 개환 중합 시 하이드록시(hydroxy)기가 포함된 옥타놀(octanol)이나 다른 알코올류를 개시제로 첨가하게 되면 반응의 가속화와 분자량을 모두 제어할 수 있다. 또한 중합 메커니즘에서 보면 알 수 있듯이 하이드록시기의 끝을 따

라 고분자사슬 (polymer chain)이 성장하기 때문에 알코올의 종류에 따라 하이드록시기의 개수와 관능기의 종류를 조절하여 중합할 수 있다. 고분자량의 PLA를 중합할 수 있는 일반적인 조건은 온도는 180~210°C이며, Sn(Oct)<sub>2</sub> 농도는 0.01~0.03wt% 정도이다. 반응시간은 2~5시간이면 95%의 전환율까지 가능하다.

### ② PLA의 특성

구성성분이 생체 내 대사 물질인 락트산으로 이루어져 있기 때문에 인체에 무해하고 분해 시 완전한 대사가 이루어진다. 분자량 및 결정성에 따라 인체 내의 강도유지기간은 약 6개월이고, 잔류기간은 18~24개월 정도로 간편하기 때문에 일찍이 적용기간이 긴 정형외과용 의료제품, 흡수성 봉합사, 약품에서 방출조절성 재료 등으로 개발되고 있다. PLA에 있어서 가장 중요한 특징은 석유화학 자원이 아닌 옥수수나 사탕수수, 나뭇잎, 해조류 등의 천연자원을 원료로 생성이 가능하다는 것과 투명성, 차단특성, 물리적, 기계적 특성 등이 우수하다는 점이다. 앞서 말한 천연자원에

서 얻을 수 있다는 것은 원료가 무한하다는 것을 의미하며 이것은 미래의 자원고갈 문제를 해결하는데 해결책이 될 수 있을 것이다. 여러 특성과 물성이 우수하다는 것은 기존 석유기반 범용플라스틱을 대체할 수 있다는 것을 의미한다는 점에서 주목할 필요가 있다.

PLA는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate, PET), 폴리스타이렌(polystyrene, PS) 등의 범용 고분자 재료와 유사한 물성을 가지고 있다. 그래서 용기나 병, 노트북이나 전자제품의 하우징과 같은 성형 가공품 및 섬유재료 등의 산업용품으로 사용되고 있다. 그러나 이러한 재료들보다 상용성 (compatibility), 내열성 (thermal resistance)이 취약하고 가공성도 떨어지며 잘 부러지는 (brittle) 단점을 가지고 있어 상업적 용도가 제한되고 있다. 최근에 이러한 점을 극복하기 위해 나노클레이 (nanoclay) 기반의 여러 무기 충전제 (filler)와 혼합해 복합체를 형성하는 연구와 다른 고분자와의 블렌드를 통해 취약한 물성들을 극복하는 연구

들이 많이 진행되고 있다.

### 3. PLA의 중간산물인 젖산 (Lactic acid)

젖산은 독성이 없고 미국 식품의약청에서 GRAS (generally recognized as safe)로 승인해 식품, 화장품, 제약, 직물, 화학공업 등 다양한 분야에 폭넓게 응용되고 있는 유기산 연료이다. 최근에는 생분해성 고분자 (biodegradable polymer)인 PLA의 원료로 주목을 받고 있으며, 사용량의 급격한 증가 추세와 함께 관련 기술 개발이 활발히 진행되고 있다.

L-(+)-Lactic acid와 D-(-)-lactic acid의 광학 이성질체 (enantiomer) 구조를 갖고 있으며, 산성도 (pKa)가 3.86, 분자량이 90.07이다. 젖산은 석유 원료로부터 화학합성방법에 의해 생산되어 왔으나 최근에는 미생물을 이용한 생물학적 생산방법으로의 전환 기술을 통해 직접 생산하고 있다.

미생물 기질로 이용되는 탄수화물이 피르부산 (pyruvate)으로 산화되면 효소 (lactate dehydrogenase)에 의해 젖산

이 생산된다. 대표적인 미생물로는 락토바실러스(Lactobacillus sp.), 바실러스(Bacillus sp.), 락토코커스(Lactococcus sp.) 등이 있으며, 이외에도 클루베로마이세스(Kluyveromyces sp.)를 비롯하여 에스키아콜리(Escherichia coli), 리조푸스(Rhizopus sp.), 할로락티바실러스(Halolactibacillus sp.), 아스페르질러스(Aspergillus sp.), 엔테로코커스(Enterococcus sp.) 등 다양한 미생물을 이용한 젖산 생산 연구가 보고되었다.

## ① 젖산 생산관련 미생물연구 동향

젖산 생산 미생물에는 야생형 및 젖산의 수율 및 광학 순도 향상을 위해 유전적으로 조작된 미생물들이 있으며, 바실러스 스트레인(Bacillus strains), 에스체리키아 콜리(Escherichia coli), 콜리네박테리움 글루타미쿰(Corynebacterium glutamicum), 그리고 젖산 생산 미생물(lactic acid bacteria, LAB)이 이에 포함되어 있다.

일반적으로 젖산을 생산하는

미생물들은 젖산 발효에 몇 가지 문제점을 지니고 있다. L-젖산 디하이드로게네이스(lactate dehydrogenase, 이하 L-LDH)와 D-젖산 디하이드로게네이스(D-LDH)를 이용해 L-, D-lactic acid 동시 생산, 부산물에 의한 낮은 수율, 고가의 배지 사용, 그리고 세포용해(cell lysis) 및 이로 인한 젖산 생산의 중단 등을 야기할 수 있는 높은 박테리오파지(bacteriophage) 감염성 등이 문제점으로 대두되고 있다. 이러한 문제점들을 극복하기 위해 L-또는 D-LDH의 선택적 결핍에 의한 고순도의 L- 또는 D-lactic acid의 생산, 피루브산 생성효소(pyruvate formate lyase), 알코올 디하이드로게나제(alcohol dehydrogenase), 아세테이트키나제(acetate kinase) 등의 결핍에 의한 부산물의 생산 감소, 배지 최적화 및 페이지 라이프사이클(phage life cycle)을 차단할 수 있는 미생물 개량 등 다양한 연구가 보고되었다.

또한 바실러스 코아굴런스(Bacillus coagulans), 바실러스 스테아로써머필러스(Bacillus stearothermophilus), 바

실러스 리체니포미스(Bacillus licheniformis), 바실러스 서브틸리스(Bacillus subtilis) 등을 이용해 고가의 배지 대신 일부 몇몇의 질소원과 무기염 배지만으로 젖산을 생산한 연구가 보고되었다. 이 연구에 사용된 바실러스 종들은 고온( $\geq 50^{\circ}\text{C}$ )에서 젖산 생산이 가능하며, 이러한 특징은 배지 멸균 후 냉각 시 사용되는 냉각수의 비용이 절감되며, 리그노셀룰로오스 바이오매스(lignocellulosic biomass)를 이용한 셀룰라제와 함께 동시당화 발효가 가능하다는 장점을 지닌다.

E. coli의 경우, 유전자 조작 용이, 단순한 영양분 요구, 6탄 당과 5탄 당의 빠른 대사활동 등의 장점을 가진다. 그러나 에탄올 및 다양한 유기산(lactic acid, acetic acid, succinic acid, and formic acid)을 만든다는 단점이 있으며 이를 극복하기 위해 다양한 연구들이 진행되어 왔다. 그 결과, 젖산 발효 효율성 증가 및 다양한 당(glucose, xylose, sucrose, glycerol)에서 젖산 생산을 위해 재조합 E. coli를 이용한 연구 보고가 발표되고 있다.



그러나 젖산내성 및 생산성 ( $\leq 1.04$  g/L/h), 최종 농도 ( $\leq 62.5$  g/L)가 다른 미생물에 비해 훨씬 낮은 문제점을 가지고 있다. 그람 양성, 빠른 성장, 호기성, 비포자 형성 및 비운동성 미생물인 *C. 글루타미컴* (*glutamicum*)의 경우, 제한된 산소 조건하에서 몇 가지 소량의 유기산을 배출하는 것으로 보고되어 왔다. 산소 결핍 하에 다양한 당 (*arabinose*, *glucose*, *xylose*, *cellulose*)으로부터 젖산, 호박산 및 아세트산을 생산하는 연구가 보고 되었으며, 또 다른 연구에서는 L-LDH (*lactate dehydrogenase*) 결핍 실험 및 락토바실러스 불가리쿠스 (*Lactobacillus bulgaricus*)로부터 유래된 D-LDH 유전자 주입 실험을 통해 개량된 *C. 글루타미컴* (*glutamicum*)을 이용하여 모균주에 비해 32.3% 높은 17.9 g/L의 D-젖산(광학 순도  $>99.9\%$ )을 생산하였다. 그러나 호박산과 아세트산의 형성에 의한 낮은 젖산 수율은 향후 극복해야 하는 문제로 남아 있다. PLA 생산 미생물 중 상업적으로 개발하기 위해 많은 연구가 진행되고 있으며,

그 중 락토바실러스 속 (*Lactobacillus* sp.)은 L- 또는 D-젖산의 선택적 생산능력 및 높은 내산성을 보여 다른 미생물에 비해 많은 연구와 특허등록에 사용되고 있다. 응우옌(Nguyen et al.) 등은 파라카제이 (*L. paracasei*) LA104를 이용하여 미세조류 (*microalgae*)인 그물말 (*hydrodictyon reticulum*)을 기질로 하여 광학순도 95.7~98.0% L-젖산을 농도 37.1 g/L, 수율 0.46 g/g, 생산성 1.03 g/L/h 으로 생산하여 보고하였다. 또한 응우옌(Nguyen et al.) 등은 *L. 콜리네포미스 토르퀸스* (*coryniformis* sub *torquens*) ATCC 25600을 이용하여 광학순도 95.8~99.6% D-젖산을 생산 보고하였으며, 이때 농도는 36.6 g/L, 수율 0.46 g/g, 생산성 1.02 g/L/h였다. 오카노(Okano et al.) 등은 유전자 조작된 *L. 프란타럼* (*plantarum*) NCIMB 8826을 이용하여 2L 바이오 리액터에서 옥수수 전분(*corn starch*)으로부터 광학순도 99.6% D-젖산을 생산하는데 성공하였으며, 또 다른 연구실에서

는 *L. 파라카제이* 중 *paracasei* sub sp. *paracasei* CHB2 121을 글루코오스(*glucose*)로부터 광학순도 96.6% L-젖산을 생산하는 연구를 진행하였다. 진(Qin et al.) 등은 2단계 산소 공급 방법과 바실러스 (*Bacillus* sp.) Na-2를 이용하여 글루코오스(*glucose*)로부터 광학순도 99.5% L-젖산을 생산하는데 성공하였다. 리조프스오라이제 (*Rhizopus oryzae*) GY18을 이용하여 다양한 기질(*glucose*, *sucrose*, *xylose*)을 이용한 젖산 생산 연구가 보고되었으며, 세 가지 기질을 사용한 조건에서 모두 광학순도 98.5%의 L-젖산을 생산하였다. 이때 L-젖산의 농도는 글루코오스(*glucose*)를 기질로 이용하였을 때 115 L로 가장 높았으나, 슈크로스(*sucrose*)를 기질로 사용하였을 때 생산성 및 수율이 각각 1.67 g/L/h와 0.89 g/g로 가장 높았다. 이 외에도 고풍학순도의  $\geq 99.9\%$  D-젖산의 생산에 어려움이 있고 그 이유 부산물인 L-젖산과 D-젖산이 혼합되어 생산되어짐에 따라 고풍학순도의 D-젖산 생산이 저

[표 1] 여러 기질과 스트레인으로부터 젖산 생산

기질	스트레인	젖산			
		C(g/g)	Y(g/g)	P(g/L/h)	순도(%)
하이드로딕치온 레티큐럼	L. paracasei LA104	37.1	0.46	1.03	L(95.7-98)
Hydrodictyon reticulum	L.cornofomis sub torquens ATCC25600	36.3	0.46	1.02	D(95.8-99.6)
옥수수전분	L.plantarum NCIMB8826	73.2	0.85	3.86	D(99.6)
글루코오스	L. paracasei sub sp.paracasei CHB2121	192	0.96	3.99	L(99.5)
글루코오스	Bacillus sp. Na-2	106	0.94	3.53	L(99.5)
글루코오스	Rhizopus oryzaeGY18	115	0.81	1.6	L(98.5)
예루살렘 아티초크 튜버 (Jerusalem artichoke tuber)	L.paracasei KCTC13169	92.5	0.98	1.2	L(93.2)
슈클로스	Escherichia coli	85.0	0.85	1.0	D(98.3)
슈클로스	Rhizopus oryzaeGY18	80.1	0.89	1.67	L(98.5)
자이로스	Rhizopus oryzaeGY18	68.5	0.85	0.57	L(98.5)
자이로스	Candida utilis	93.9	0.91	2.18	L(99.9)
자이로스	Rhizopus oryzaeNBRC5378	14.4	-	0.56	L(ND)

C : 농도, Y : 수율, P : 생산성, L : 젖산균, ND : 결정 없음

하되고 있다. 여러 기질과 스트레인으로부터 젖산 생산 특성을 나타낸 것이다.

L-Lactic acid의 국내 상용화 단계에 진입한 연구는 보고되지 않고 있다. 국내 L-lactic acid 개발기술은 CJ제일제당이 재조합 유산균 및 발효공정의 개발기술을 이용하여 파일럿 단계에 진입해 있으며 185 g/L 수준까지 생산하는 것으로 보고되었다.

이외에 KAIST, 전남대, 인하대, 그리고 한국대가 각각 L-lactic acid 발효공정 개발을 진행한 바 있으나 상업화에는 이르지 못한 것으로 보고되었다.

정제면에서는 CJ제일제당과

KAIST에서 전기투석과 나노여과 등의 방법으로 일차 분리정제에 극히 기초연구가 이루어졌을 뿐 본격적인 연구는 진행하지 않은 것으로 보고되었다.

D-lactic acid 발효기술은 1999년 한국생명공학연구원 에서 E. coli를 이용한 D-lactic acid를 보고한 바 있으나 상업화에 이르지 못하였다.

D-lactic acid의 경우 식품산업에서는 이 물질이 유해하다는 선입견으로 인해 D-lactic acid의 생산을 주로 억제하는 기술개발이 주로 행해졌으며 광학적으로 순수한 D-lactic acid를 생산하려는 시도는 거의 이루어지지 않았다. 따라서

광학적으로 순수한 D-lactic acid 및 D-lactide 생산에 관한 국내 기술은 거의 이루어지지 못한 실정이다.

국제적으로 락토바실러스(Lactobacillus sp.)를 이용한 미국 Cagill사와 네덜란드 Purac사가 있으며 도요타사가 유산균 및 고구마를 이용한 파일럿 단계에 진입해 있다.

기술개발 단계에 보고된 내용으로 핀란드의 VTT사와 Helsinki대학교에서 효모 균주 개발, xylose 이용성 균주 개발 등이 보고되었으며, 일본의 Shimatzu, Kinki, Shizuoka 대학교에서 Bacillus sp.를 이용한 균주 개발, 저가원료 이용성 균주 개발, 세포 고정화

반응기 개발 등이 보고되었으며, 중국의 저장(Zhejiang) 대학교 외 다수 연구개발 업체에서 저가원료 이용성 균주 개발이 보고되었다. [표 1]은 여러 기질과 스트레인으로부터의 젖산 생산을 나타낸 것이다.

D-lactic acid 기술동향으로는 미국 Tate&Lyle과 Florida 대, 일본 도요타사와 RITE연구소, 동경대에서 균주 개발이 진행되었으며, D-lactic acid의 일차 분리정제는 침전법을 이용한 Cargill사가 상용화 단계에 있다.

D-lactic acid의 국내외 논문과 특허를 바탕으로 그 발효 기술과 생산성을 비교 분석하면 다음과 같다.

생산성 면에서는 L. 플란타럼(plantarum) NCIMB 8826을 이용하여 3.86 g/L/h를 보인 Kobe대의 연구 결과가 가장 좋았으며, 최종 농도 면에서는 스포로락토바실러스 스트레인(Sporolactobacillus sp. strain) CADS를 이용한 CAS의 207 g/L가 가장 높았다.

발효수율 면에서는 K. 막시무스(maximus) 개량균주를 사용한 Natureworks LLC의 0.95 g/g이 가장 높았다.

그러나 D-lactic acid의 생산성 및 농도, 수율은 상대적으로 L-lactic acid에 비해 낮은 수준이며, 연구개발이 초기 단계에 머물러 있다.

국내 기관으로는 유일하게 한국화학연구원이 D-lactic acid를 L. 콜리포미스 토르퀸스(coryiformis sub. torquens) ATCC25600을 이용한 생산 연구를 진행하였지만, 순수한 D-lactic acid를 생산하지는 못하였다. 수요가 증가하는 PLA의 합성에 있어 국내 개발 업체들은 순수한 L-lactic acid, D-lactic acid를 공급해주는 국내 업체가 없기 때문에 대부분 수입에 의존하고 있는 실정이다.

식품, 화장품, 제약, 직물, 화학공업에 원료로 수입되는 젖산(lactic acid)과 젖산염(salt of lactic acid), 젖산 에스테르(ester of lactic acid)의 수입 중량과 수입금액은 젖산, 젖산염, 젖산에스테르의 10년간 수입중량을 살펴보면 2004년 3,365톤 수입을 시작으로 2014년에는 1만 3,206톤으로 약 4배 증가한 것을 볼 수 있다. 수입금액으로는 2004년 686만 3,000달러에서 2014년 4,012만 1,000달러

로 약 5.8배 증가하였다.

나노셀룰로오스와 관련된 기술을 컴포지트화와 가소화에 국한하지 않고 전체 기술에 대한 논문 동향을 텍스트 마이닝(text mining)기법을 통해 기술 분포도를 살펴봄으로써 나노셀룰로오스를 연구하는데 가장 핵심적인 기술을 알아내고 현재의 단계를 예측해 보았다. 기술 맵에서 가장 높은 산을 이루고 있는 단어는 '생산'으로 가장 활발히 연구되고 있는 것은 나노셀룰로오스의 생산방법임을 알 수 있었으며 나노셀룰로오스의 응용보다는 생산방법이 가장 활발히 연구되고 있다는 것은 나노셀룰로오스 관련 기술이 첨단기술이며 기술시장 성장 단계에서 '태동기'임을 알 수 있었다.

나노셀룰로오스와 관련된 기술을 컴포지트화와 가소화에 국한하지 않고 기술맵을 조사했음에도 불구하고 기술맵 전체에 고루 분포해있는 단어는 '컴포지트'로, 컴포지트화 기술이 나노셀룰로오스의 핵심 기술임을 알 수 있었다. 자외선에 의한 자가복원 성질을 갖는 고분자에 유도체화된 NCC를 적용함으로써 높은 강

도를 갖는 빛에 의해 복원되는 고분자를 합성한다.

## 4. D-Lactic acid의 중요성

화학 합성방법으로 석유 화학 자원으로부터 아세트알데하이드 (acetaldehyde,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ )를 추출하여 시안화수소( $\text{NH}_3$ )와 혼합하여 락토니트릴 (lactonitrile,  $\text{CH}_3\text{CHOHCN}$ )을 생산한다. 이후 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )에 의해 가수분해 됨으로써 오직 L형과 D형이 50:50으로 혼합되어 있는 라세믹 DL-젓산 (racemic DL-lactic acid)을 생산할 수 있다.

미생물을 이용한 생산방법으로는 재생가능한 자원으로 효소 또는 산 가수분해를 통해 얻어진 당 혹은 순수하게 정제된 당으로부터 미생물 발효를 통해 젓산을 생산할 수 있으며, 이때 미생물이 갖는 젓산 생산 유전자에 따라 L-젓산과 D-젓산을 선택적으로 순수하게 생산할 수 있다.

대표적인 D-젓산 생산 미생물로 L. 프라타럼 (plantarum), L. 펜토서스 (pentosus), L. 퍼멘텀 (fermentum), L. 델부루에키 (delbrueckii) 등이

있으나 일반적으로 고생산성과 고수율로 젓산을 생산하지 못하고 있으며 광학불순물로 L형의 젓산을 20~40% 포함하고 있다고 보고되었으며, 생산성이나 광학 순도면에서 불리한 점이 많이 남아있다.

D-젓산은 L-젓산과는 달리 체내에서 대사되지 않는다는 특징이 있기 때문에 의료분야에서 생체 합성재료로 이용될 수 있으며, 에스테르화 및 염소화함으로써 광학활성을 가지면 약효가 증가하여 적은 양으로도 큰 효과를 볼 수 있는 제조체로서 그 수요 또한 증가하고 있다고 알려져 있다. 그러나 앞서 언급한 국내외 연구동향에서 자연계에 존재하는 일반적인 야생형 D-lactic acid 생산 미생물은 광학활성 또는 생산성 측면에서 많이 부족한 실정이며, PLA 합성에 있어 순수한 D-lactic acid는 내열성을 올리는데 큰 역할을 하는 반면에, 그에 대한 국내 연구개발은 미흡한 상황이다.

D-lactic acid를 전량 수입에 의존하고 있으며, 더욱이 Purac사에서 \$100/kg의 고가로 공급하고 있는 현실에서 순수한 D-lactic acid를 생산

할 수 있는 미생물 개발이 절실한 상황이다.

## ① 자이모모나스 (Zymomonas mobilis)

자이모모나스는 대표적인 에탄올 생산 미생물로서 효모 (yeast) 다음으로 바이오에탄올 생산연구에 많이 사용되고 있는 미생물이며, 아프리카의 야자주 (palm wine), 멕시코의 용설란 (pulque)에서 최초로 분리되었다. 1976년 스윙과 데리 (Swings과 Deley)에 의해 자이모모나스라는 이름으로 불리기 시작했으며, 그람 음성 (gram-negative), 간균 (길이 2~6미크론, 폭 1~1.5미크론), 통성 혐기성 (facultative) 미생물로서 혐기성 미생물이기는 하나 호기 조건하에서도 성장할 수 있다. 휴지기 (resting stage)가 없으며, 포자 (spores), 캡슐 (capsules), 인지질 (intracellular lipids), 또는 글라이코젠 (glycogen) 등을 형성하지 않는다.

자이모모나스는 세포의 한쪽 또는 양쪽에 다발형태 또는 그룹형태로 1~4개의 속극모 (lophotrichous flagella)로 운동성을 가진다. 에탄올 생산에

있어 자이모모나스의 이용은 몇 가지 특징을 가진다.

- ① 높은 에탄올 생산 및 기질 소모속도
- ② 적은 균체량 형성과 이론 수율에 가까운 에탄올 생산
- ③ 높은 에탄올 농도(16%, vol/vol)에 대한 내성
- ④ 유전자 조작이 용이 등이 있다.

## ② 자이모모나스 특징

자 이 모 모 나 스 는 당 류 (glucose, fructose, sucrose) 만을 탄소원으로 이용할 수 있다는 단점이 있지만, 이를 극복하기 위해 펜토스 (pentose) 이용성 균주를 개발하여 값이 싼 리노셀룰로오 직 하이드로세이트 (ligno cellulosic hydrolysates)로부터 에탄올을 생산하는 연구가 진행 중에 있다.

균주 개발을 위해 대사 흐름 분석 (metabolic flux analysis), 위치지정돌연변이 (site-directed mutagenesis), 특정 유전자 결핍 및 삽입 등 많은 연구들이 보고되고 있다.

서정선 등은 최초로 자이모모나스의 전장 유전체 분석 및 특징을 밝혀내었으며, 전체 유

전자 크기는 2,056,416bp로 약 2Mb정도이며, 46.33% GC content를 가진다. 전장 유전자 중 87%가 아미노산에 대응하는 코드영역 (coding region)이며 1,998개의 개방형 해독틀 (open reading frame, ORF)을 가지고 있다. 이후 2009년 스티븐 (Steven D Brown et al.) 그룹에 의해 전장 유전체 분석이 개선되었다.

자이모모나스는 1,746개의 단백질과 9개의 rRNA, 51개의 tRNA, 그리고 12개의 위 유전자 (pseudogene)로 이루어져있으며, 이와는 별개로 5개 플라스미드 (plasmid)를 가지고 있다고 보고하였다.

이 밖 에 CIMB11163 (Genome size : 2.22 Mb, Plasmid : 3, Protein : 1,884) 과 ATCC29191 (Genome size : 2.01 Mb, Plasmid : 3, Protein : 1,709) 과 ATCC 21912 (Genome size : 2.06 Mb, Plasmid : 2, Protein : 1,748) 와 ATCC10988 (Genome size : 2.14 Mb, Plasmid : 6, Protein : 1,803) 과 CP4 (Genome size : 2.16 Mb, Plasmid : 5, Protein : 1,840) 등의 전장 유전체가

밝혀졌으며, ZM401 ATCC 31822 (Genome size : 2.04 Mb, Plasmid : not found, Protein : 1,910) 는 일부만 전장 유전체가 밝혀진 것으로 보고되었다.

자이모모나스는 발효미생물로서 당류 (glucose, fructose) 그리고 슈크로스를 엔터-도돌프 (Entner-Doudoroff; ED) 경로를 통해 피르브산으로 전환시키고 피르베이트 디하이드로게나제 (pyruvate decarboxylase) 와 알코올 디하이드로게나제를 이용하여 에탄올과 이산화탄소를 생산한다. 자이모모나스는 설퍼-플락토키나제 (sulphor-fructokinase) 가 결여되어 있기 때문에 엠덴-메어호프-파르나스 경로 (Embden-Meyerhof-Parnas; EMP) 를 이용할 수 없으며, 펜토스-포스페이트 경로의 대부분의 효소가 결여되어 있다. 또한 알파-케토글루타레이트 디하이드로게나제 (alpha-ketoglutarate dehydrogenase, AKD) 와 썬시닐 치오키나제 (succinyl thiokinase), 썬시닐 디하이드로키나제 (succinate dehydrogenase), 푸말라제 (fumarase), 말레이트 디하이

드로게나제 (malate dehydrogenase, MD) 등의 효소들이 결합되어 있다는 연구가 발표되었으며, 새로이 밝혀진 유전체(genome)상에서도 AKD와 MD 유전자는 발견되지 않았다.

느벨링(Neveling et al.) 등에 의해 자이모모나스의 피루빅 디하이드로게나제 복합체(pyruvate dehydrogenase complex)가 규명되었고 관련 유전자의 염기서열과 위치가 밝혀졌으며, 포스포엔올피루베이트(phosphoenolpyruvate, PEP) 카복실라제(carboxylase)와 시트릭 라제(citrate lyase), 말릭 효소(malic enzyme), 푸마릭 디하이드로게나제(fumarate dehydratase)가 자이모모나스 유전체상에서 확인되었다. 이론적으로 1몰의 글루코오스로 에탄올 발효 때 2몰의 ATP를 생산하는 당대사와는 달리 ED 경로는 1몰의 글루코오스에서 1몰의 ATP만을 생산한다. 이는 ED 경로의 낮은 ATP생산과 풍부한 발효효소의 발현은 자이모모나스의 높은 대사율을 설명하는데 충분하다. 자이모모나스의 탄수화물대사(carbohydrate

metabolism)는 하이웨이라 불릴 만큼 빠르는데, 글루코오스를 에탄올과 이산화탄소로 변환하는 수치가 효모(yeast)보다 3~5배 빠르고, 그람 양성 발효 미생물인 스트렙토코커스 보비스(*Streptococcus bovis*)보다 1.2~1.5배 빠른 것으로 보고되었다.

이밖에 자이모모나스를 이용한 다양한 연구가 진행되었으며, 엑스트라셀룰러 슈크라제(extracellular sucrose) 유전자인 삭C 유전자(sacC gene) 결합에 의한 레반(levan) 생산 개선이 보고되었다.

또한 형질전환 효율을 증가시키기 위해 에스트리션-모디피케이션 시스템(estription-modification systems) 관련 유전자들(ZMO0028, ZMO1932, ZMO1933, ZMO1934, ZMO1935)의 결합 연구가 보고되었으며, 자이모모나스의 주요 유전자인 피루빅 디하이드로게나제(pyruvate decarboxylase), 알코올 디하이드로게나제, 젖산 디하이드로게나제를 결합시켜 포도당으로부터 에탄올과 젖산 생산 수율을 낮추고 높은 농도의 숙신산(succinic acid) 생산 연구가 보고되었다.

사이트-특별 FLP 재조합(Site-specific FLP recombination)기법을 이용하여 슈크로스(sucrose) 배지에서 부산물인 솔비톨을 생산 없이 높은 에탄올 생산 및 세포 성장에 관한 연구와 삼투압 및 열 등의 스트레스 조건에서 에탄올 생산과 세포 성장에 미치는 글루코오스-플락토오스 옥시도리덕타제(glucose-fructose oxidoreductase) 유전자에 관한 연구 등이 보고되었다. 또한 2005년 이후 자이모모나스의 유전체학 및 전사체 분석이 급격하게 개발되어 왔으며, 이는 미래 산업적 응용을 위한 미생물 개량에 있어 대사공학 및 응용생물학에 큰 기여를 할 것으로 보고되었다.

대부분의 젖산 생산 미생물 및 D-lactic acid 생산 유전자들이 전 세계적으로 연구 및 특허로 등록되어 있어 기존의 미생물과 유전자로는 국내 기술력 확보를 위한 균주 개발에 제한이 너무 많다.

자이모모나스는 대사과정 중에 에탄올 및 이산화탄소를 제외한 부산물로 생성될 수 있는 시트르산(citric acid), 숙신산(succinic acid), 푸마

르산(fumaric acid), 말릭산(malic acid), 에세테이트 그리고 옥살산(oxaloacetic acid) 등이 거의 생성되지 않는 것을 선행연구에 의해 확인하였다.

또한 시간당 10g/L 이상의 기질소모속도와 400 g/L 이상의 높은 당농도 내성 및 pH 3.5에서도 성장할 수 있는 내산성, 단순한 배지조성에 의한 원가절감, 전장 유전체가 밝혀져 있어 대사공학적 유전자 조작 용이 등의 장점을 이용하여 에탄올 생산을 줄이고 글루코오스로부터 D-lactic acid를 순수하게 생산할 수 있

는 균주 개발을 진행하여 독자적인 기술력을 확보하는 데에 그 목적이 있다.

아직까지 자이모모나스를 이용한 젖산 생산은 보고되고 있지 않으며, 김치로부터 분리하여 전장유전체를 밝힌 류코노스콕 메센테로이데스(Leuconostoc mesenteroid es, KFRI-MG)로부터 D-lactic acid를 생산하는 유전자인 디-락테이트 디하이드로게네이즈(d-lactate dehydrogenase, d-ldh))를 확보하여 자이모모나스의 에탄올 생산 유전자인 알코올 디하이드로게네이즈(alcohol dehydrog

enase, adh)를 결핍시키고, 이 유전자 자리에 d-ldh 유전자로 치환함으로써 에탄올이 아닌 순수 D-lactic acid를 생산하는 최초의 재조합 자이모모나스 균주를 확보하는 데 그 목적이 있다.

또한 원가 절감을 위해 고가의 글루코오스 및 효모 추출액을 대체할 수 있는 대체 물질 확보, D형 젖산 생산 가능성 확인 및 순수 D형 젖산 생산에 목적이 있으며, 더 나아가 산업적 미생물이 가져야 할 성격 중 하나인 균주의 안정성 평가를 확인하고자 노력하고 있다. [6]



서적 안내

신 · 식품포장용 필름

「신 · 식품포장용 필름」-플렉시블 포장의 모든 것」은 플렉시블 포장 개략, 플라스틱의 성질, 필름제조법, 필름의 성질, 플렉시블 포장용 필름, 식품보존성, 플렉시블 포장용 각종 필름, 포장과 환경문제, 플렉시블 포장 등을 상세하게 다루고 있다.



(사)한국포장협회

· 가격 : 20,000원  
· 구입 문의

TEL: (02)2026-8655

E-mail : kopac@chollian.net