

제10장 생분해성 플라스틱

울산대학교 생명화학공학과 유익근 교수

과학기술의 발달로 합성 플라스틱 (Plastic, 高分子)이 개발되었는데, 가볍고 가공이 쉬우며 내구성이 우수하고 가격이 저렴한 장점으로 천연소재의 한계와 제약으로부터 벗어나 일반 소비재 및 산업용 기초소재로 다양하게 쓰이고 있다. 플라스틱은 실생활 전반에 광범위하게 사용되고 있으며, 현재 생산되고 있는 플라스틱의 30%가 포장용 필름이나 봉투, 컵 및 fast food용 그릇과 같은 1회용품의 재료로 사용되고 있다. 도시 뿐만 아니라 농촌과 어촌에서도 플라스틱의 사용량이 증가하고 있는데, 예를 들어 비닐하우스용 덮개, 과실류의 포장재, 어촌의 어망, 어구와 생선의 포장재 등에 광범위하게 사용되고 있다. 문제는 사용 후에 버려진 플라스틱 폐기물이 자연계에서 쉽게 분해되지 않으므로 (화학적 분해 또는 미생물에 의한 생물학적 분해) 환경과 미관에 큰 부담이 되고 있고, 심지어 많은 야생동물이 버려진 플라스틱을 먹거나 걸려서 죽어가고 있다는 점이다. 플라스틱 폐기물은 토양에 매립된다 하더라도 분해되지 않은 채, 매립지에서 수막현상을 일으켜 토양의 배수성을 떨어뜨리고 침출수의 범람을 초래하기도 한다. 따라서 세계 각국에서는 플라스틱 폐기물에 대한 규제를 점점 강화하고 있고, 우리나라도 ‘쓰레기종량제’의 실시와 함께 1회용품, 쇼핑백, 도시락 포장재 등에 대한 규제를 시행하고 있다. 이에 대한 해결책 중의 하나는 폐플라스틱을 분리, 수거하여 재활용하는 것이다. 만약 플라스틱이 효율적이고 체계적인 방법으로 회수될 수 있다면 직접 재사용하거나 연료로서 에너지 회수, 또는 화학적 분해를 통한 원료로의 재활용이 가능하지만, 음식물 포장재, 위생용품, 1회용품 등에 사용된 플라스틱은 회수하기 어렵고 비경제적인 측면이 있어, 플라스틱의 분리, 수거가 만능의 해결책은 될 수 없다. 또 다른 해결책은 바로 자연환경에서 완전히 분해되는 성질의 플라스틱을 만들어 사용하는 것인데 이를 “생분해성 플라스틱”이라고 한다. 생분해성 플라스틱은 유기폐기물 (음식물 쓰레기의 퇴비화를 위한 쓰레기봉투 등), 농어업용 재료, 야외 건설재료, 야외 레저상품, 사용 후 회수나 재활용이 어려운 식품 포장용기, 위생용품에 효과적으로 사용될 수 있다.

근래에는 환경을 보호하고 자원을 절약하면서도 지속적으로 사회/경제적 발전을 도모하자는 개념의 “sustainable development”에 대한 사회적 요구가 높다. 그런데 현재의 플라스틱/석유화학 산업의 원료인 석유 자원은 유한하고 석유자원 이후는 결국 생물학적 재생 자원에 의존할 수밖에 없어, 이러한 측면에서도 생물학적 재생 자원을 가지고 만들 수도 있는 플라스틱 (생분해성 플라스틱 중에는 이렇게 만들 수 있는 플라스틱들이 많다)에 대한 필요성은 점점 더 증가할 것이다. 자연계에서 생분해되어 자연의 ‘탄소순환 사이클’로 들어갈 수 있는 생분해성 플라스틱은 이러한 방향과 일치하는데, 자연계의 탄소순환 사이클에서 석유, 천연가스의 생성에는 100만년 이상이 걸리고, 이들을 연료, 플라

스틱, 화합물로 소비하는 것은 10년 미만이므로 결국 생성-소비의 균형이 맞지 않는다. 따라서 평형을 맞추기 위해서는 기존의 석유 자원을 활용하는 기술에서 벗어나, 새로운 생물화학 공정에 의하여 자연계의 재생 가능한 자원 (이를 ‘renewable source’라고 하는데 예를 들어 매년 논밭에서 반복적으로 자라는 벼, 옥수수 등을 예로 들 수 있다. 반면에 석유는 땅 속에 묻혀 있는 것을 한번 파서 쓰면 끝이다) 으로부터 필요한 재료를 만들어 쓰는 개념으로 점차 바뀌어 나가야 할 것이다.

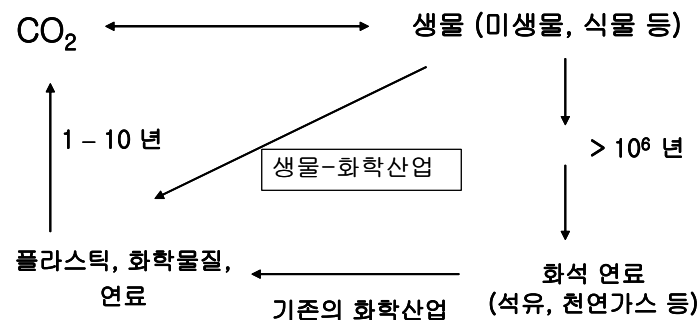


그림 1. 자연계의 탄소순환 사이클

1. 생분해성 플라스틱의 종류

생분해성 플라스틱은 원료 및 제조 경로에 따라 천연 고분자와 화학합성 고분자의 두 종류로 구분되며, 천연 고분자는 동식물에서 유래하는 고분자와 미생물이 직접 만들어내는 고분자로 세분화되기도 한다.

1) 동식물 유래 천연 고분자

천연 고분자를 원료로 한 고분자는 셀룰로즈, 펙틴, 리그닌 등 식물에서 유래하는 것과 새우, 게 등의 껍질을 포함한 키틴질을 기초로 한 동물에서 유래하는 것들이 있다. 이러한 고분자들은 자연계에서 쉽게 분해되는데 이는 생명이 진화되는 오랜 과정에서 동물체를 형성하는 단백질, 핵산 등이나 식물체를 이루는 전분, 셀룰로즈 등의 다당류들을 분해하는 효소들이 같이 발달하여 왔기 때문이다.

2) 미생물이 생산하는 고분자

수많은 미생물들이 자기 몸 안에 특정한 고분자를 만들 수 있다는 사실은 오래전부터 알려져 왔으나 *Alcalignes eutropus*와 같은 특별한 미생물들은 특히 이러한 고분자들을 많이 만들 수 있어 관심을 끌고 있다. 이런 미생물은 체내에서 PHA (polyhydroxyalkanoate)라는 화학적 이름의 PHA계 지방족 폴리에스터를 합성할 수 있는데, 이는 미생

물이 다량의 탄소원 존재 하에서 성장에 필요한 영양소가 일부 제한될 경우, 생존을 위해서 탄소원 및 에너지를 저장하기 위한 목적으로 체내에 축적하는 생체 고분자 물질이라고 할 수 있다 (정확하지는 않지만 굳이 비유하자면, 마치 사람이 필요 이상으로 먹은 영양소를 뱃살로 보관하는 것에 비유할 수도 있겠다). PHA는 아래의 그림에서 R 위치에 붙는 작용기의 화학적 구조에 따라 여러 가지 다른 특성을 가진 화합물로 구분된다. 예를 들어 R 위치에 CH₃ 구조가 붙는 가장 간단한 구조의 PHB는 용점이 175℃로서 현재 범용으로 쓰이는 폴리프로필렌 (polypropylene)과 비슷하고 강도도 유사하여 생분해성 플라스틱으로 최초로 검토되었던 물질이다. 그런데 결정성이 너무 높아 유연하지 못하고 가공시에 열분해하기 쉬운 치명적 결함이 있어서 1970년대 말기에 영국의 ICI 라는 회사에서 탄소 수가 하나 더 많은 valeric산 단위를 공중합하여 결정화도를 떨어뜨림으로써 유연성과 가공성을 개선하였고, 이 PHB/V 공중합체를 상품명 Biopol®로 삼프병이나 일회용 면도기, 종이 코팅제 등으로 시장에 소개하였다. 그러나 생산가가 10 US\$/Kg 이상으로 비싼 한계를 극복하지 못하여 크게 성공하지는 못하였다. PHB/V 공중합체는 강도가 우수하나 연신율이 낮아서 부드럽지 못한 결점이 있으나, 용점이 높음에도 불구하고 미생물에 의하여 빠르게 분해된다.

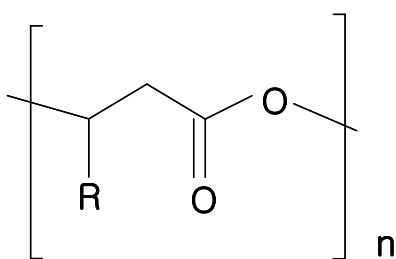


그림 2. PHA계 고분자의 화학구조



그림 3. PHA 축적 미생물 사진

이와 같은 PHA계 고분자가 인간이 대량으로 쓰는 플라스틱의 대체재로 고려될 수 있는 이유는 미생물이 심지어 자기 몸무게의 90%까지 이와 같은 고분자를 축적하게 만들 수 있기 때문이다. 즉 사람이 몸 안에 내장 기관, 지방, 근육 등 여러 가지 조직을 보유하고 있는 것처럼 미생물도 몸 안에 생존에 필요한 여러 가지 구조물을 가지고 있는데, 평소에는 이와 같은 상태로 성장, 분열하다가도 특정한 환경에서는 몸의 대부분을 고분자로 채울 수 있도록 유도할 수 있는 기술이 개발되었기 때문이다. 위 사진을 보면, 맨 위에 있는 미생물은 (크기를 1-2 micro meter 정도로 생각하면 됨) 자기 몸의 대부분을 하얗게 보이는 고분자로 채우고 있음을 볼 수 있다. 현재도 PHA에 대한 연구는 다음과 같은 방향으로 활발하게 진행되고 있다. 첫째는, 미생물의 발효생산 공정을 개선하여 생산가를 인하하는 것이다. *Alcaligenes eutrophus* 이외에 새로운 미생물을 개발하고, 유전공학적 기

술을 도입하여 PHA 합성 유전자를 분리하여 재조합하거나 대장균에 이식하여 생산성을 증가시키는 방법으로 연구가 이루어지고 있다. 또한, 생산 후 미생물 체내에 축적된 PHA를 분리하기 위하여 과거에는 값비싼 용매 추출법을 사용하였으나 근래에는 대신에 효소/약품처리 등의 새로운 저가의 분리공정이 개발된 것으로 알려지고 있다. 그 외에도, PHA계 고분자의 유연성을 개선하기 위하여 보다 긴 알킬기를 곁가지로 가지는 공중합 고분자를 생산하는 연구가 시도되고 있다.

3) 화학합성 고분자

자연계에서 동식물 또는 미생물에 의해서 만들어지지 않고 화학적으로 합성된 고분자도 생분해성을 띄게 할 수 있다. 이와 같은 고분자는 결국 자연계에 버려졌을 때 미생물이 쉽게 공격하여 분해할 수 있는 구조로 만들어진 것인데, 플라스틱이 가지고 있는 고유의 장점 (강도, 가공성 등)을 가지면서도 분해가 쉽게 되는 구조를 개발하는 것이 관건이라 하겠다. 오히려 화학합성 고분자는 위의 PHA와 같이 미생물이 생산하는 고분자가 가지고 있는 기술적 어려움을 보완할 수도 있다. PHA의 물성을 조절하기 위해서는 눈에 보이지 않는 작은 미생물의 대사 과정을 조절해야 하는 어려움이 있지만 화학적으로 합성할 경우에는 상대적으로 쉽게 기능을 조절하고 풍부한 구조 변화를 인위적으로 줄 수 있기 때문이다. 이런 고분자로써는 폴리카프로락톤 (polycaprolactone), 폴리락트산 (polylactic acid), 지방족 폴리에스터 (aliphatic polyester) 등 많은 종류가 있으며, 아직까지도 가격이 석유 유래 범용 플라스틱에 비해 고가여서 더 많은 연구가 필요한 형편이다. 현재까지의 용도는 가격 문제 때문에 수술용 봉합사 (녹는 실), 정형외과용 이식재료, 약물전달 재료 등의 고부가가치 의료용으로 많이 쓰이고 있다. 위의 PHA 등의 미생물 생산 고분자를 포함하여 이러한 화학합성 고분자도 1회용 용기, 포장 비닐 등의 범용 플라스틱 재료로 이용하기 위해 보다 경제적으로 대량 생산할 수 있는 기술을 개발하려는 연구가 이루어지고 있다.

2. 생분해성 플라스틱의 분해

석유에서 만들어졌든 미생물에 의해 만들어졌든 모든 플라스틱은 유기물이므로 궁극적으로는 산화되거나 빛, 열에 의하여 분해될 가능성이 있다. 다만 이러한 분해 속도가 플라스틱의 종류에 따라 다른데 통상적인 석유 유래 플라스틱들은 그 분해속도가 너무 느려서 폐기물에 의한 공해를 유발하게 되고, 우리가 여기서 관심을 가지고 있는 생분해성 플라스틱은 분해 속도가 비교적 빨라서 (몇 달 이내) 자연에 악영향을 일으키지 않는 것이다. 플라스틱이 자연계에 버려지면 서서히 산화되고, 이 산화는 빛에 의하여 촉진되며, 잘게 갈라지거나 부스러지면서 궁극적으로는 분자량이 작은 저분자 물질로 분해된다. 이것을 보통 ‘1차분해’라고 하는데, 플라스틱의 분자량이 계속 감소하여 2,000~3,000 이하로 작아지면 자연계의 미생물, 효소가 공격하여 신진대사로 활용이 가능하다 (최종분해).

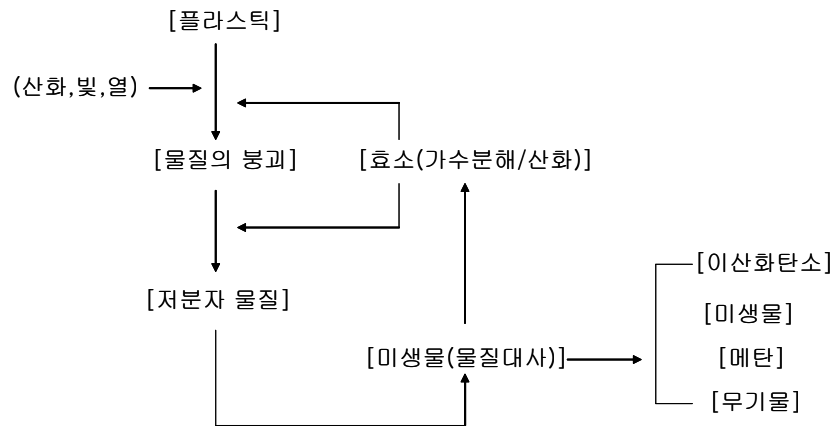


그림 4. 플라스틱의 생분해 과정

분해성 플라스틱은 물리, 화학, 생물학적 작용에 의해 고분자 결합구조가 해체되어 빠르게 분해되는 특성을 가진 플라스틱의 통칭으로서, 그 분해특성에 따라 좀더 세부적으로는 가수분해성, 생분해성, 광분해성 플라스틱 등으로 구분하기도 한다. 가수분해성 플라스틱은 물에 의하여 분해되는 플라스틱이고, 생분해성 플라스틱은 미생물이 가지고 있는 생촉매인 효소의 작용으로 분해되는 플라스틱인데, 실제 효소는 수분이 있어야 활성을 띄므로 경우에 따라 가수분해성 플라스틱과 구분을 안 하기도 한다. 생분해성 플라스틱은 미생물이 분비하는 효소의 작용으로 플라스틱 물질이 붕괴되고 저분자화 된 후에 (1차분해), 미생물이 이들 저분자를 흡수하여 성장, 대사 작용을 하고 최종적으로 미생물 군체와 이산화탄소, 메탄가스 등을 생성하는 (최종분해) 과정으로 분해된다. 광분해성 플라스틱은 기본적으로 태양광선의 자외선 에너지를 이용, 고분자 사슬을 끊어 고분자 수지의 물리적 성질을 저하시키고 궁극적으로 분자량이 낮아져서 분해되도록 만든 플라스틱을 의미한다. 통상적으로 철, 니켈, 세슘 등 전이금속 화합물과 산화촉진제 등을 첨가하여 빛에 의한 분해를 유도한다.

1) 생분해성 플라스틱의 분해 기준

환경보호 관점에서는 플라스틱이 단시일에 분해가 되어야 하므로 국제 표준기관에서는 플라스틱의 분해성 실험 기간을 45일로 규정하고 있다. 다시 말하여 “플라스틱이 45일내에 ‘1차분해’ 및 ‘최종분해’를 거쳐 미생물에 의하여 섭취되어 만족할 수준으로 이산화탄소를 배출하는 것이 생분해성 플라스틱이다.”라는 것이 국제기준이다. 앞에서 언급한 ‘광분해성 플라스틱’은 빛에 의하여 ‘1차분해’가 촉진될 수 있으므로 플라스틱 폐기물에 의한 공해를 감소시키는 점은 있으나, 국제기준 기간 동안에 ‘최종분해’ 즉 미생물 군체, 탄산가스 및 무기물로 완전히 분해되지 않아 사실 정확한 의미의 생분해성 플라스틱으로는 인정받지 못하고 있다. 이와 같은 예로는 ‘생분괴성 플라스틱’이라고 불리우는 플라스틱이 있는데, 이는 전분, 지방족 폴리에스터 등을 기존의 분해가 어려운 플라스틱과 섞어서 만든 플라스틱으로서 전분과 같이 생분해성 재질이 우선적으로 분해되어 ‘1차분해’가 촉진

되기는 하지만 나머지 부분의 분해 속도가 느리므로 마찬가지로 진정한 의미의 생분해성 플라스틱으로 인정받지 못하고 있다.