

微生物이 만드는 셀룰로오스*1 -製紙用 原料로서의 可能性-

空閑重則*2

Bacterial Cellulose*1 -The Possibility of Raw Material for Paper Making Fiber-

Shigenori Kuga*2

1. 序 言

제지용 펄프 원료는 목재 펄프가 압도적인 비중을 차지하며, 보조적으로, 또는 지역적 사회적 특수성에 따라 삼, 벚짚, 대나무, 바가스(baggasse)등 다양한 비목재 원료가 사용되고 있다. 이들 섬유는 모두 셀룰로오스를 주성분으로 하고 있다. 셀룰로오스는 생물계에 있어서 가장 중요한 단당(單糖)의 하나인 D-글루코스가 직쇄상으로 연결되어 생겨난 고분자이며, 그 구조상의 특성으로부터 직쇄상의 형태(conformation)를 취하기 쉽다. 그 때문에 분자쇄는 그대로 다 발로된 형태로 결정을 만들고, 이것이 천연셀룰로오스 재료의 기본 단위가 된다. 이 단위(microfibril)가 합해져서 植物種에 따라 상당히 다양한 구조를 만들지만, 목재에서는 이들이 1개의 세포에 대응하는 목섬유나 가도관이 된다.

이들 섬유는 상당히 강인(強靱)한 것이지만 그 강함의 근원은 위에서 설명한 대로 셀룰로오스의 結晶化 특성에 있다. 이런점이 陸上植物의 진화과정에서 세포벽의 主要한 구성요소로서 셀룰로오스가 선택된 큰 원인이라고 생각된다. 그리고 이들의 식물섬유가 인류에 있어서 중요한

구조 재료로서 이용되고 있는 것도 셀룰로오스의 이와같은 특징에 기인하고 있다.

셀룰로오스를 생산하는 것은 陸上植物 뿐만이 아니다. 陸上植物의 선조인 綠藻는 물론, 더욱 하등 식물인 濫藻에도 셀룰로오스를 만드는 것이 있다. 즉, 셀룰로오스를 합성하는 능력은 생물의 진화에 있어서 상당히 초기에 나타났다고 생각된다. 그와같은 하등생물이 만드는 셀룰로오스로서 최근 주목을 받고 있는 것이 초산균이 만드는 셀룰로오스, 이른바 「박테리아 셀룰로오스」이다.

초산균 Acetobacter는 당으로부터 식초를 제조하는 초산발효를 하는 세균이다. 이 초산 발효의 培地의 표면에 얇은 겔상의 피막(pericule)이 생기는것이 옛부터 알려져 왔다. 19세기말, 이 물질이 어떤 것일까에 흥미를 가진 A. J. Brown¹⁾은 화학 분석에 의해서 이것이 순수한 셀룰로오스라는 것을 발견하였다. 현재로는, 균체외에 셀룰로오스를 만들어내는 세균은 다른 토양 박테리아에도 다수 있는것이 알려져 있지만, 초산균은 이들과 비교해서 셀룰로오스 생산능력이 특히 높기 때문에 1960년대부터 셀룰로오스 합성의 모델계로서 연구가 활발하게 되었다.

*1. 接受 1992年 6月 23日 Received June 23, 1992

일본어로 투고된 논문을 강원대학교 임과대학 제지공학과와 이용규 박사가 번역 정리하였음.

*2. 東京大學 農學部, Faculty of Agriculture, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

자연계에 있어서 초산균이 존재하는 장소는 열대·아열대의 삼림등의 썩은 과일외의 표면이다. 즉 이균은 부패균의 일종으로 덩분과 수분이 많은 환경에서 번식한다. 셀룰로오스의 얇은 겹상의 피막(pericule)은 이와같은 천연의培地가 건조되는 것을 방지하는 역할을 하고 있는것 같다. 필리핀에서는 과즙이나 당밀의 위에 이균을 배양하여 얻어지는 얇은 겹상의 피막(pericule)을 적당히게 잘라서 식용으로 사용하고 있다. (한천이나 젤리와 같은 디저트가 된다.) 현재 연구용으로 사용하고 있는 셀룰로오스 생성 초산균의 균주는 이상에서와 같은 초산발효제나 열대의 과수원 등으로부터 채취하여 단리시킨 것이다.¹⁾

2. 박테리아 셀룰로오스의 특징

박테리아 셀룰로오스의 제1의 특징은, 이것이 목재의 경우 처럼 리그닌 및 헤미셀룰로오스와 공존 내지 결합되어 있지 않고 순수한 셀룰로오스로서 얻어지는 점이다. 목재의 펄프화에 있어서는 리그닌이나 헤미셀룰로오스의 제거(제지용 펄프의 제조 목적에는 이들의 성분을 제거하는 것이 반드시 바람직한 것은 아니다)에 대량의 에너지와 화학약품을 소비하는 것을 생각해 보면 박테리아 셀룰로오스는 고순도의 셀룰로오스 원료로서 상당히 유리하다.

제2의 특징은 박테리아 셀룰로오스의 형태이다. 목재 펄프도 탈리그린 및 탈헤미셀룰로오스의 처리를 행하면 화학적으로 상당히 고순도의 셀룰로오스(α -셀룰로오스)를 만들 수가 있지만, 통상의 화학적인 처리만으로는 원래의 식물 세포의 형태가 그대로 남아있다. 즉, 세포는 외측으로부터 일차벽과 이차벽을 갖고, 그 각각은 라멜라(lamella)라고 부르는 다수의 층으로 되어 있다.

라멜라는 더욱 작은 단위로 분해 될수 있고, 최소의 단위는 15-30nm의 「microfibril」로 불리는 셀룰로오스의 미세섬유이다.²⁾ 이것에 대하

여 박테리아 셀룰로오스는 1개의 세포가 만드는 셀룰로오스 분자가 그대로 다발로 되어 굵기가 수십 nm(때때로 편평한 단면형상을 취한다)의 리본상의 microfibril 을 만들고 있다(Fig.1) 더욱이 microfibril은 한데 모여서 큰 다발을 만드는 경우도 있지만, 그 상태는 규칙적인 것은 아니고 기본적으로는 1개의 세포로부터 생긴 것이 독립의 microfibril로 되어 있다.

이와 같이 박테리아 셀룰로오스의 fibril은 고등식물의 경우와 비교해서 상당히 가늘고, 또 그 집합상태는 단순하다. 그 굵기는 목재 펄프를 고려해서 얻어질 수 있는 미세섬유 중에서도 가장 가는 것과 같은 정도로 생각하면 좋다. 이와 같은 미세한 섬유가 사실상 무한한 길이로 연결되고, 서로 얽히어 3차원의 그물코 모양을 만든 것이 박테리아 셀룰로오스의 pericule 이다. 이 pericule를 그대로 이용하는(앞에 설명한 겹상의 식품은 그 예이다.)것도 있지만, 제지분야와 관련 있는 것으로 흥미가 모아지는 것은 이것을 기계적으로 해섬한 현탁상태의 것이다. fibril은 상당히 가늘기 때문에 pericule은 물속에서 믹서로 처리하면 간단하게 풀려서 현탁액으로 된다. 원래의 pericule에는培地의 성분(글루코스등의 탄소원, 무기·유기의 질소원등)이나 초산균의 균체가 다량으로 포함되어 있지만, 이와 같이 해섬을 하게 되면은 체를 사용하여 간단하게 이들을 제거하여 거의 순수한 셀룰로오스를 얻을 수 있다. (실제로 정제하려면 약알칼리처리나 산화처리 등으로 균체를 가용화해서 제거할 필요가 있다.

박테리아 셀룰로오스의 제3의 특징은 높은 結晶性이다. 처음에 설명한 것처럼 셀룰로오스의 특징은 결정화 되기 쉬운 것이지만, 거시적인 셀룰로오스 재료는 전부 미결정(微結晶)이 모인 것이고, 그들 미결정의 사이에는 非結晶 또는 準結晶 구조를 갖는 영역이 존재한다. 현재까지 알려지고 있는 최대의 결정의 크기는 바로니아(valonia)등 일부의 綠藻의 세포벽의 것이지만, 이것도 직경이 30nm이다.(단, 섬유의 축방향으

주 1. 대표적인 균주는 公的인 균주보존기관(예를들면, 미국의 American Type Culture Collection (ATCC)등)에 보존되어 있고, 연구자는 소액의 수수료 만으로 입수할 수가 있다.

2. 이 단위에는 「elementaryfibril」, 「protofibril」등 여러가지의 명칭이 제안되어 생합성의 기구와 관련지어서 그 형태와 구조가 논하여져 왔다. 그러나 최근에는 이와같은 구조단위 자체가 생물중에 의해 상당히 다양하다는 것이 명확해졌기 때문에 전자현미경 레벨로 관찰되는 기본구조와 관찰될수 있는 단위를 전부 「microfibril」이라고 부르는것이 일반적이다.

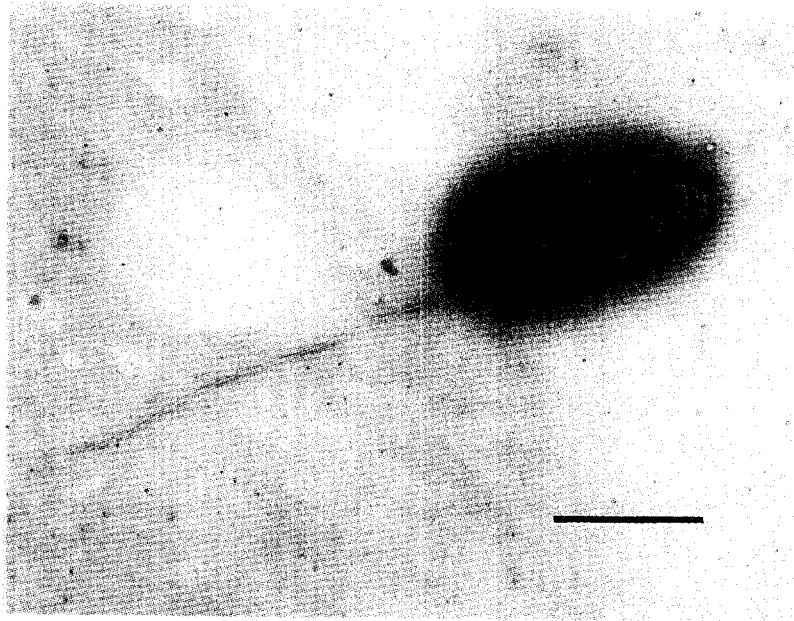


Fig. 1 초산균의 균체로부터 신장하고 있는 셀룰로오스리본의 투과전자 현미경사진 (uranyl acetate 負염색). Scale bar=1 μ m

로는 무한의 길이로 결정질서가 되어 있다.) 목재등의 고등식물의 미결정은 직경 3nm 정도이고 섬유축방향은 수십 nm라고 생각된다. 박테리아 셀룰로오스의 결정질서의 정도는 上記한 양자의 중간 정도이다. 즉 미결정(subfibril)의 직경은 5nm정도이지만 섬유축방향의 질서는 연속되어 있다. 더욱 이들의 subfibril은 앞에서 설명한 것처럼 편평한 리본상의 microfibril을 만들어 이것이 1개의 세포에 대응한다.

일반적으로 고분자 고체의 역학적 특징은(동일의 분자구조에 대해서는) 그 중합도와 결정화도로 결정되고, 중합도가 높을수록 인장강도, 인열강도가 높고, 결정화도가 높을수록 탄성율(Young's modulus)이 높아진다. 셀룰로오스의 경우도 마찬가지이기 때문에 박테리아 셀룰로오스로 이루어지는 재료는^{주3} 목재 펄프를 원료로 한 종이와 비교해서 이들의 특성 향상이 기대된다. 실제 그대로 해섬한 박테리아 셀룰로오스로 만든 시트는 종이와 비교해서 인장강도 5배, 탄성율 6배정도의 높은 값을 나타낸다²⁾

3. 제지 분야에의 응용

박테리아 셀룰로오스를 해섬·정제해서 얻어지는 현탁액은 얼핏 보면 펄프의 현탁액과 같이 보이지만, 상당히 가는 fibril로 구성되어 있기 때문에 그 성질은 펄프와는 상당히 다르다. 먼저 이것을 보통의 초지용 금망으로 시트를 만들려고 하면 곧 금망의 구멍이 막히게 된다. 금망의 아랫부분을 감압상태로 하면 어렵게 시트를 만드는 것이 가능하지만 얻어지는 것은 트레싱페이퍼와 같은 치밀하고, 반투명한 시트이다. 이것은 이 시트의 구성섬유가 상당히 가늘고, 목재 펄프보다도 훨씬 유연하고 치밀한 시트를 만들기 때문이다. 이 시트의 이용법도 여러가지로 생각되고 있다. 예로서, 그 미세한 공극 구조를 이용한 반투막(半透膜)등이 있다.³⁾

따라서, 목재 펄프와 혼합해서 초지를 뜨는 것을 생각할 수 있는데, 이것에 관련된 연구는 여러 곳에서 행하여지고 있는 듯 하지만, 기업

주3. 여기서는 물론 용해·팽윤 등의 화학적 처리를 행하지 않고 사용하는 경우에 대해서 말하고 있다. 셀룰로오스 용제에 용해시킨다음 재생시킨 재료는 당연하지만 이와같은 특성을 전부 잃게 된다.

의 기술개발에 관계되는 것으로 발표된 데이터는 아직 없다. 필자들의 실험에 의하면, 박테리아 셀룰로오스의 혼합율이 2할 정도까지는 목재 펄프와의 복합화 시트를 제작하는 것이 가능하고, 그 시트의 탄성율, 인장강도 등의 역학적 성질이나 치수 안정성(흡수에 의한 늘어남이 적은 것) 등의 면에서 뛰어난 성질을 나타내고 있다⁴⁾(Fig. 2. 참조). 더욱, 일정한 조건하에서는 시트의 지합에도 좋은 영향을 나타내고 있다. 따라서, 종이에 있어서 이와 같은 성질이 중요한 경우에는 박테리아 셀룰로오스 혼합시트의 이용은 유망하다. 예로서, 도면 등의 필기, 인쇄용지, 스피커의 cone paper(진동판) 등을 들 수가 있다.

혼합 시이트에서 이와같이 적은 혼합비율로도 물성의 개선에 효과가 있는 것은 미세한 박테리아 셀룰로오스의 섬유가 일종의 접착제로서 작용하기 때문이라고 생각할 수 있다. 따라서 종이에 壙料나 비결합성 섬유(무기질섬유, 합성섬유 등)를 혼합할 경우 박테리아 셀룰로오스를 접착제로서 첨가하는 이용법이 생각할 수 있다. 이와같은 재료로는 접착제로서 수용성 폴리머가

잘 이용되고 있지만, 이런류의 접착제는 제조후에도 물과 접하게 되면 용해되어 시이트가 붕괴될 가능성이 있다. 이것에 비하여 박테리아 셀룰로오스는 건조되면 큰 비표면적에 의해 강한 섬유간 결합(펄프섬유간의 결합과 같은 성격의 결합)을 형성하고 이것은 재차 물과 접촉하게 되어도 용해되지 않기 때문에 수용성 접착제보다도 내수성이 높은 재료를 제공한다. 이 효과는 특히 壙料의 함유량이 높은 경우에 유효하게 작용할 것으로 사료된다. 이와같은 이용법에 대해서는 특허도 제안되어 있다⁵⁾.

흥미를 끄는 또 한가지의 분야는 종이도공이다. 종이도공용의 도료는 고농도의 무기안료(clay, 탄산칼슘 등)와 바인더 라텍스(고형분 50~60%)을 포함하는 상당히 점조한 현탁(또는 유탁)액이지만 이것을 도공원지에 도포한 경우의 도공층 형성에는 다수의 인자가 복잡하게 작용한다. 그 중에서 중요한 현상은 원지로의 액체의 침투, 즉 도료의 보수성이라고 불리는 성질에 관계가 있는 현상과 도료가 건조할 때까지의 사이에 일어나는 성분의 불균일한 분포의 발생, 즉 바인더의 이동(binder migration)이라고

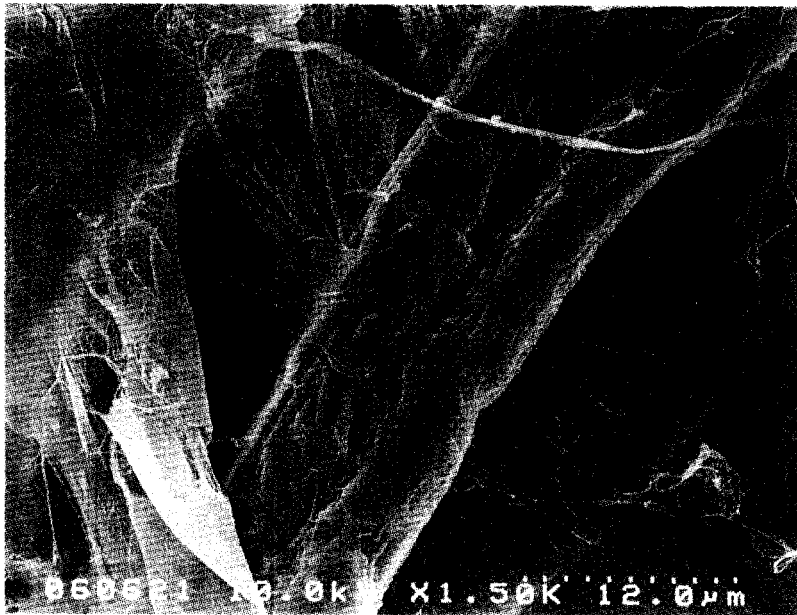


Fig. 2 박테리아 셀룰로오스를 혼합한 크라프트펄프 시트의 주사현미경 사진. 박테리아셀룰로오스의 리본이 펄프섬유에 얽혀 붙어 집착되어 있다.

불리는 현상이다¹¹. 이들의 문제에 대해서 콜로이드화학적 견지로부터 다수의 연구가 행하여져 오고 있다^{7~11}.

박테리아 셀룰로오스는 비수용성이지만 상당히 가는 fibril로 되어 있기 때문에 그 현탁액은 거시적으로 보면 점조한 액체와 유사한 특성을 나타내고 있다. 즉, 현탁입자임에도 불구하고 일종의 증점·분산효과가 있다. 상세한 기구의 해명에 대해서는 다음 기회로 미루기로 하겠지만 실제로 도료에 박테리아 셀룰로오스를 첨가하면 바인더 이동의 억제, 보수성의 개선에 효과가 있다고 하는 보고가 있다¹². 이것이 어느 정도의 효과가 있는지, 현실의 기술에 연결시킬 수 있는지에 대해서는 필자들도 독자적으로 검토를 해오고 있다. 더욱, 박테리아 셀룰로오스에는 위에서 설명한대로 접착제로서의 효과가 있기 때문에 도공층의 역학적 특성에도 좋은 영향을 미칠 가능성이 있다. 필자들의 결과로는 도공층의 탄성율의 향상에 의해 도공지의 stiffness가 향상되는 것을 확인하였다.

4. 그외 분야에서의 응용

종이 이외의 분야에서도 여러가지의 응용이 생각될 수 있다. 앞에서 설명한 분리막·투석막 이외에 젤상태의 pericule의 형태의 이용법으로서 創傷被覆材料나 화장품의 pad¹³, 분산상태로는 식품등의 증점제¹⁴나, 분말 또는 섬유상의 기능성 재료의 접착제로서의 이용¹⁵이 제안되고 있다. 어느 경우이든 박테리아 셀룰로오스의 상당히 미세한 섬유형태와 큰 비표면적이 중요한 역할을 발휘하고 있다고 생각된다. 지금까지 보고된 예는 없지만, 각종의 관능기를 도입한 셀룰로오스 유도체로 만들어 새로운 기능을 부여하는 것도 생각할 수 있다.

현재 박테리아 셀룰로오스를 이용한 제품으로 유일하게 상품화 되어 있는 것이 스피커의 진동판이다. 이것은 앞에서 설명한 박테리아 셀룰로오스의 높은 탄성율을 잘 활용한 이용법이다.山中 등은 정제된 박테리아 셀룰로오스의 pericule을 그대로(해설했지 않고) 열압착기(hot press)에 의해 원추상으로 성형·건조해서 스피커의 진동판을 만들었다¹⁶. 일반적으로 스피커의 진동판에는 탄성율이 높은 것 이외에 손실율(tan δ)이 큰 것이 필요하다. 진동판의 재료로서 보통의 등급에는 종이 사용되고, 고급품에는 금속, 유리

섬유, 탄소섬유, 합성섬유 등을 단독 또는 종이와 혼합해서 사용하고 있다. 이들의 특수섬유는 탄성율은 높아도 손실율이 작고 잔향(殘響)에 의한 음질의 저하가 문제가 된다. 이 점에서 박테리아 셀룰로오스는 양쪽의 특성을 만족시켜 주기 때문에 고급스피커의 진동판에 이상적인 소재로 주목을 받고 있다.

5. 금후의 전망

이와같이 특이한 성질을 갖고 있고, 여러가지 응용의 가능성이 있는 박테리아 셀룰로오스이지만 그 이용을 생각할때 가장 중요한 것이 제조단가이다. 고농도의 균체 현탁액을 만들어 영양원을 제공하면 셀룰로오스는 생성되지만, 그것도 이것을 대량으로 얻으려고 하면 100ml 정도의 액체 培地를 pericule로 채우려면 짧아도 수일이 걸린다. 이것은 재료생산의 효율로서는 높다고 할수 없고, 목재펄프나 목면 등으로부터 얻을 수 있는 셀룰로오스와 비교해 볼때 단가는 아마도 수천배가 될 것이다. 따라서 현재로서는 그 이용 가능성은 큰 부가가치를 갖는 재료에 제한되고 있다.

종이와 같은 대량소비재료에 박테리아 셀룰로오스를 이용하기 위하여는 제조 단가를 상당히 낮추지 않으면 안된다. 보통 균주의 장제나 배양법의 개량에 의해서 이와 같은 것을 실현하기는 아마도 불가능하다. 그래서 생각할 수 있는 것이 유전자 조작, 세포융합 등의 바이오기술의 응용이다. 이와 같은 시도는 세계적으로 몇개의 그룹이 정력적으로 진행하고 있고, 초산균의 셀룰로오스의 합성효소가 단리되어 그 활성을 시험관내(in vitro)에 발현시키는 것에 성공하고 있다^{17,18} 더욱 이 효소의 아미노산배열과 대응하는 유전자의 염기 배열도 결정 되어져 가고 있다¹⁹. 최종적인 과제는 이 유전자를 대장균 등 다른 세포에 짜넣어 발현시키는 것이지만, 이 발현의 단계는 일반적으로 유전자조작의 기술 중에서 가장 어려운 부분이라고 알려지고 있다.

따라서 「셀룰로오스 합성공장」이 산업으로서 성립하기까지는 상당한 시간이 걸릴 것으로 생각되지만, 신기술에의 돌파구는 내일이라도 열릴 가능성도 있다. 단, 그러한 일이 일어났다고 할지라도 박테리아 셀룰로오스가 바로 목재 펄프를 대체할 수 있으리라 생각지 않는다.

그러나 단가가 대폭 떨어진다면 이 특이한 셀룰로오스 재료는 종이 펄프를 비롯하여 여러 분야에서 활용될 것임에 틀림이 없다. 더욱이 합성 효소를 인위적으로 배열시켜서 microfibril를 목재 섬유와 같은 형태로 구성하는 것이 가능하면 펄프산업이 발효 공업으로 변신할 가능성도 부정할 수 없다.

참 고 문 헌

1. A.J. Brown. 1886. *J. Chem. Sci.*, 49:432
2. S. Yamanaka, K. Watanabe and N. Kitamura. 1989. *J. Materials Sci.* 24.:3141.
3. C.R. Masson and H.W. Melville, 1949. *J. Polymer. Sci.*, 4:323-337
4. 柴崎秀鬮, 空閑重則, 白田誠人, 1992. 1992年纖維學會年次大會(東京) 予稿集. S-227.
5. 特公開 平3-174090
6. P. A. C. Gane. 1989. *Paper Technology*. 34(4)
7. B. Alince, M. Inoue, and A. A. Robertson. 1979. *J. Appl. Polym. Sci.*, 23:539-549.
8. 李鎔奎, 空閑重則, 尾鍋史彦, 白田誠人, 宮本健三 1991. *紙パテ技協誌* 45(10):1144
9. a. 1992 *紙パテ技協誌* 46(2):310
10. b. 1992 *紙パテ技協誌* 46(3):435
11. c. 1992 *紙パテ技協誌* 46(5):652
12. D. C. Johnson and A. R. Winslow. 1990 *Pulp and Paper*. 5:105.
13. 特公開 昭62-299208
14. 特公開 昭62-83854
15. 特公開 昭61-113601
16. 特公開 昭61-281800
17. F. C. Lin, R. M. Brown, Jr., and J. B. Cooper. 1985. *Science*, 230 : 822.
18. T. E. Bureau, R. M. Brown, Jr., 1987 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 84:6985
19. I. M. Saxena, and R. M. Brown, Jr., 1989 In C. Schuerch, ed. *Cell Wall and Wood Chemistry and Technology*, John Wiley and Sons. N.Y.:689-704.