

PHB(polyhydroxy butyrate)계 생분해성 고분자

임 건 빈

고려합섬(주) 대덕화학연구소
(1992년 8월 30일 접수)

Biodegradable Polymer Based on PHB(polyhydroxy butyrate)

Guhn-Been Yim

KOHAP LTD., R & D Dept.
(Received August 30, 1992)

1. 서 론

우리 주변의 일상생활에서 널리 유용하게만 사용되어 왔던 합성 플라스틱 제품들이 자연계에서 쉽게 분해되지 않는 특성 때문에 오히려 토양과 하천의 오염 및 식물 성장 저해 등을 유발함으로써 심각한 환경문제로 등장하고 있다. 이러한 합성 플라스틱에 의한 공해문제의 근본원인은 이들이 토양이나 하천 등의 자연환경에서 생물체 및 효소에 의해서 분해되지 않는다는 점에 기인한다. 합성 플라스틱은 그 뛰어난 내구성 때문에 현대생활의 여러 소비재 및 특수분야에 널리 이용되어 왔고 그 사용량은 해마다 증가하는 추세에 있어 이러한 난분해성 합성 플라스틱의 사용량 증가는 필연적으로 폐기물의 축적이라는 결과를 초래할 것으로 여겨진다.

이러한 환경 공해문제를 해결하기 위한 대책의 하나로서 분해성 플라스틱의 개발이 절실히 요구되어 전세계적으로 많은 연구가 이루어지고 있다. "분해성 플라스틱"에 대한 세부용어 정의 및 분해도 기준이 아직 세계적으로 통일되어 있지 않으나, 현재 포괄적인 의미로 사용되어지는 분해성 플라스틱에는 생분해성 플라스틱, 생분괴성 플라스틱, 광분해성 플라스틱 등으로 대별되고 있다. 이들은 서로 물성, 분해정도 등의 차이가 있으나 각각의 고유한 특성으로 인하여

난분해성 플라스틱의 대체용으로 개발되고 있다. 이들중 완전히 분해되는 것으로 알려진 「PHB계 고분자」는 미생물에 의하여 생산되는 intracellular polyester로서 PHB(poly β -hydroxybutyrate)단일중합체, PHB/HV(hydroxy valerate)공중합체 및 그 유사체인 PHA_s(poly β -hydroxy alkanooates) 등이 있다. 「PHB계 고분자」는 미생물이 만드는 천연 고분자 중에서 기존의 합성 고분자 성질과 가장 가까운 고분자로서 특히 polypropylene과 polyester의 중간물성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

따라서 최근의 생물공학 기술의 진보와 함께 완전 분해 및 우수한 물성을 갖는 「PHB계 고분자」에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있으며 일부 국가에서는 실제 실용화가 이루어지고 있는 단계이다.

본고에서는 PHB계 고분자의 일반적인 특성과 개발동향 및 향후 개발방향 등에 대하여 서술하고자 하였다.

2. PHB계 고분자를 생합성하는 미생물

다수의 미생물들이 에너지 저장물질로서 PHB계 고분자를 사용하고 있다. 미생물은 탄소원이 풍부한 환경하에서 PHB를 생합성하여 체내에 저장하였다가 대사에 이용할 탄소가 없으면 축적된 PHB를 분

해하여 생명활동의 에너지원으로 이용한다. 따라서 PHB는 동물의 지방과 식물의 전분과 같은 생리적 기능을 가진 물질이라 할 수 있다.

PHB계 고분자를 에너지 저장물질로 이용하는 미생물로서는 수소세균(Alcaligenes), 질소고정균(Azotobacter), 고초균(Bacillus), 메탄을 자화균(Methylobacterium), 토양균(Pseudomonas), 광합성세균(Rhodospirillum) 등 100여종 이상의 원핵 미생물이 알려져 있다. 그러나 이들 미생물들은 통상 자연계에서는 건조균체 중량의 10% 정도의 PHB 만을 체내에 저장하고 있다. 하지만, 발효장치를 사용하여 최적의 조건에서 미생물을 생육하면 균체중량의 70-80%에 달하는 PHB계 고분자를 생산할 수가 있다.

표 1. 주요 PHB계 고분자 생산균주 및 축적율

생산균주	탄소원	배양방법	PHB축적율(%)
Alcaligenes	Fructose	Fed-batch	70-80
Azotobacter	Glucose	Batch	65-75
Bacillus	Sucrose	Batch	40-50
Methylobacterium	Methanol	Fed-batch	55-65
Pseudomonas	Organic acid	Fed-batch	50-60
Rhodospirillum	CO ₂ gas	Batch	30-40

전자현미경으로 관찰해 보면 세포내에 PHB계 고분자의 결정체가 가득찬 모습을 볼 수가 있다.

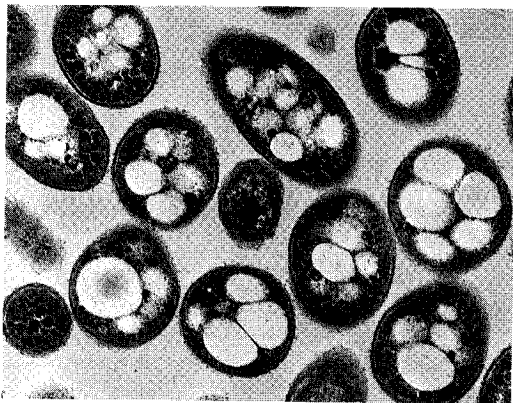


그림 1. PHB를 축적한 세균의 전자현미경적 모습.

미생물이 축적하는 전형적인 PHB계 고분자는 (R)-(-)형의 3-hydroxybutyrate(3HB) 단량체

가 1만개 이상 결합된 높은 분자량의 광학활성 폴리에스터인 PHB이다. PHB는 1925년 파스퇴르 연구소의 M. Lemoigne에 의해서 거대 고초균인 Bacillus megaterium에서 처음 발견되었다.

1960년대에 들어 미생물이 생산하는 PHB계 고분자는 새로운 플라스틱으로서 주목받기 시작하여 PHB의 생합성, 분해, 구조, 물성, 생리학적 역할 등에 관한 다양한 연구가 진행되었고 특히, 1973년 이후 영국 Hull 대학의 Edwin A. Dawes에 의하여 많은 연구가 이루어졌다.

3. PHB의 생합성 경로

미생물은 당류, 유기산, 알콜, 이산화탄소 등 여러가지 탄소원으로부터 PHB계 고분자를 생합성한다. 이들 탄소원은 미생물 체내에서 여러 대사경로를 거쳐 Acetyl-CoA가 되는데 PHB는 이 Acetyl-CoA로부터 만들어지는 폴리에스터인 것이다.

잘 알려진 바와 같이 Acetyl-CoA는 중간 대사물질로서 구연산 회로(TCA cycle)에 도입되어 에너지(ATP) 생산과 아미노산 합성에 이용된다. 일단 미생물이 다량의 탄소원을 체내에 섭취하게 되면 필요 이상의 Acetyl-CoA가 축적되게 되는데 이 상황에서 미생물은 과다 생성된 Acetyl-CoA를 PHB로 변환하여 에너지 저장물질로서 체내에 축적하게 된다.

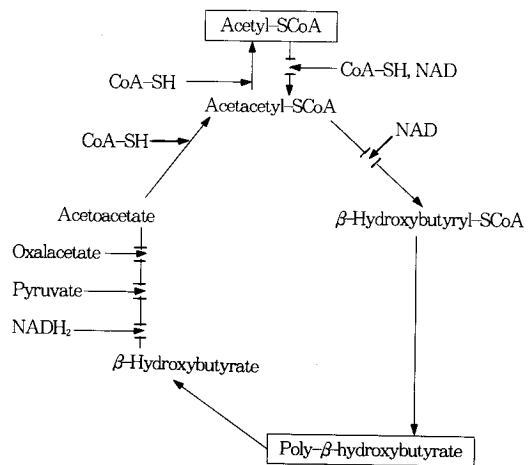


그림 2. PHB의 생합성 경로.

Acetyl-CoA로부터 PHB로 전환되는 대사경로에는 3종의 효소가 관여하는 것으로 알려져 있다. 먼저, Acetyl-CoA는 β -ketothiolase의 작용에 의해 이량화되어 Acetoacetyl-CoA가 된다. 이어서 Acetoacetyl-CoA reductase에 의해서 (R)-(-)형 hydroxy-butyryl-CoA로 환원되는데 이것이 단량체가 되어 마지막으로 Polymerase작용으로 고분자량의 폴리에스터가 합성되는 것이다.

미생물은 이용할 탄소원이 없으면 체내에 축적된 PHB를 분해하여 생명활동의 에너지원으로 이용한다. PHB가 에너지원으로 다시 이용되는 최초의 단계는 분해효소인 Depolymerase에 의해서 2-20개 정도의 3HB 단량체로 된 Oligomer인데 Depolymerase는 폴리에스터를 과립중에 존재하는 것으로 생각되어지고 있다. Oligomer 상태의 PHB는 세포질에 존재하는 Oligomer esterase에 의해서 (R)-(-)형의 3-hydroxybutyrate로 분해되어 Acetoacetic acid와 Acetoacetyl-CoA를 경유하여 Acetyl-CoA로 전환되는 것이다.

4. PHB 계열의 공중합체 (PHB/PHV, PHB/4HB, PHB/PHA)

미생물이 생산하는 PHB는 3-hydroxybutyrate(3HB)가 직선상으로 연결된 단일 중합체로서 유연성이 부족하여 필름과 섬유로 가공하기 어려운 것이 단점이었다. 영국의 I. C. I. 사는 1980년대 새로운 배양방법 및 기질로서 각종 유기산(Propionic acid, Butyric acid, Valeric acid) 등을 이용하여 3HB(3-hydroxybutyrate)와 3HV(3-hydroxyvalerate)의 공중합체를 개발함으로써 유연성이 개선된 새로운 고분자를 만드는데 성공하였으며, 그 뒤를 이어 일본 동경공대의 Doi 교수 등은 Valeric acid와 lactic acid를 이용하여 3HV의 함량을 95%까지 높일 수 있는 방법을 개발하였다. 더우기, 4-hydroxybutyrate(4HB)를 탄소원으로 사용하여 완전히 새로운 형태의 3HB/4HB 공중합체를 제조하였는데 이 새로운 폴리에스터는 4HB의 조성이 증가함에 따라 유연성과 탄성이 증가되어 4HB가 40% 정

공중합체 종류	공중합체의 구조	특 성
3HB/3HV	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{O} \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{O} \\ \qquad \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{---}(\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C})\text{---}(\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C})\text{---} \\ \text{3HB} \qquad \qquad \qquad \text{3HV} \end{array}$	M _p =130-160°C 3HV : 0-99% 결정화도 낮음. 유연성 있음. 일회용 용기로 가공 이용이함.
3HB/4HB	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{---}(\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C})\text{---}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C})\text{---} \\ \text{3HB} \qquad \qquad \qquad \text{3HV} \end{array}$	4HB : 40% 이상이면 고무와 같은 탄성체 폴리에틸렌과 유사 한 물성. 일본 통산성 : 어망 과 낚시줄로 개발중
3HB/PHA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{O} \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{O} \\ \qquad \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{---}(\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C})\text{---}(\text{O}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C})\text{---} \\ \text{3HB} \qquad \qquad \qquad \text{PHA} \end{array}$ <p style="text-align: right; margin-right: 20px;">n=0-8 m=0-5</p>	측쇄 탄소수가 증가 할수록 고무상태. 주사슬 탄소수 증가 할수록 폴리에틸렌 과 유사 물성. 필름가공 용이함.

그림 3. PHB 계열 공중합체의 구조 및 특성.

도가 되면 고무와 같은 특성을 갖게된다. 또한 값싼 1, 4-butandiol을 탄소원으로 이용하여 연질에서 경질까지의 다양한 미생물 폴리에스터를 생산할 수 있는 방법도 개발하였다.

미국 M. I. T. 대학과 홀랜드의 Groningen 대학 등에서도 Pseudomonas 계열의 미생물을 이용하여 normal Alkane, Alkanoic acid, Alka-nol, Alkandiol 등을 탄소원으로 하여 배양함으로써 PHB의 단량체인 3HB의 측쇄 탄소수가 더욱 길어진 새로운 형태의 미생물 폴리에스터를 개발한 것으로 보고되고 있다.

5. PHB계 고분자의 물성 및 용도

PHB계 세포내에서 생합성되는 에너지 저장 물질로서 동물과 식물의 글리코겐이나 전분과 같은 생리학적 기능을 가진 천연고분자 물질이면서도 합성 고분자와 비교하여 거의 손색이 없는 물성을 지니고 있다. PHB homopolymer에 비해 3HV를 포함하는 3HB/3HV 공중합체는 결정화도가 낮고 유연성이 증가되어 더욱 합성플라스틱의 물성과 유사하게 된다.

표 2. PHB의 물리적 특성 비교

항 목	PHB	3HBV (10%)	3HBV (20%)	PP
Crystalline melting point (°C)	175	165	145	176
Crystallinity (%)	80	40	20	70
Molecular weight (Daltons)	500,000			200,000
Glass transition temperature	15.			-10
Density (g/cm ³)	1.25			0.905
Flexural modulus(GPa)	4.0			1.7
Tensile strength(MPa)	40			38
Extension to brake(%)	8	20	100	400
Ultraviolet resistance	good			poor
Solvent resistance	poor			good

표 3. PHB의 응용분야 및 용도

응 용 분 야	특 성	용 도
BIO-MEDICAL 분야	생체 무독성, 생체 조직과 융화성, 생체내 분해성 공기, 수분, 자외선에 대한 안정성 흡습성	수술용 봉합사, 수술용 슝, 접골 이음쇄, 가제, 유화제, 인공장기(폐, 피부, 신장) 일회용 의료기, 부인 위생용품, 항의혈성 생체 고분자막(혈액, 체액 등의 여과와 투석)
의 약 품	서방성(controlled release), 무독성	약물전달수단(인체내 D. D. S)
식 품	기체차단효과 광학활성, 압전성	식품포장재료, 특수 포장재료
화 장 품	자외선 차단효과	압전소자, 광학이성체 분리용 칼럼 충전제. 자외선 차단용 화장품 소재
공 업 용	생분해성 PET, PP와 유사성	폴리에스터와 폴리프로필렌의 대체용

또한, PHB는 인체에 무독성이며 생체조직과 융화성이 있어 수술용 봉합사, 수술용 슝, 접골

이음쇄 등의 의료용품에 사용되어 질 수 있으며, 서방성을 이용한 약물전달수단(D. D. S), 압

전성을 이용한 압전소자, 광학활성을 이용한 이성체 분리용 칼럼 충전제, 무독성을 이용한 식품 포장재료 등 기존의 합성플라스틱이 갖지 못한 다양한 분야에 대한 응용 가능성도 지닌 천연 폴리에스터이다.

6. PHB계 고분자의 생분해성

미생물에 의해서 생산된 PHB는 다시 자연계에서 미생물에 의해 탄산가스와 물로 완전히 분해되는데 Doi 등은 토양에서 분리한 A. fecalis라는 균주에서 정제해낸 PHB Depolymerase를 이용하여 미생물 폴리에스터의 생분해 속도를 조사하였는데 4HB 공중합체를 포함한 PHB/4HB

공중합체 필름이 가장 분해속도가 빨랐으며, 그 다음이 순수 PHB 필름이었고, 3HV를 포함하는 PHB/PHV 공중합체가 가장 분해속도가 늦음을 확인하였다. 토양내에서 PHB의 분해 기작은 토양 미생물이 분비하는 Depolymerase나 Esterase 등의 효소의 작용에 의해서 뿐만 아니라 가수분해 작용에 의해서도 분해가 일어남이 확인되었는데 두께 70 μ m의 폴리에스터 필름의 경우, 가수분해 작용은 P(3HB)와 3HV 공중합체가 약 100일정도 지난후 분자량의 저하가 일어나기 시작한 반면, 4HB 공중합체는 20-30일 정도로 지난후에 분자량의 저하를 보이기 시작하여 4HB의 함량이 증가할수록 생분해속도가 빨라짐을 확인하였다.

표 4. PHB의 생분해성

Environment	Period for dissolution of a 1mm thick film(weeks)	Average rate of surface corrosion per weeks(μ m)	Period for 100% weight loss of 50 μ m thick packaging films(weeks)
Anaerobic sewage	6	100	0.5
Estuarine sediment	40	10	5
Aerobic sewage	60	7	7
Soil at 25 $^{\circ}$ C	75	5	10
Sea water at 15 $^{\circ}$ C	350	1	50

필자의 연구소에서도 PHB계 고분자로 bottle을 성형, 토양내에서 매몰실험을 해본 결과, 3주 경과 후부터 bottle 표면에 미생물이 번식하기 시작하면서 bottle의 일부가 분해되어 형태가 사라지기 시작하였고 3개월 경과 후에는 형체가 완전히 분해된 것을 확인할 수 있었다.

7. 개발 동향 및 산업화 추세

생분해성 고분자로서 PHB의 응용가능성이 가장 먼저 인식한 영국의 I. C. I.사는 70년대 후반부터 연구에 착수하여 80년대 초 PHB 단일중합체 개발을 완료하고, 80년대 중반에는 물성이 더욱 개량된 PHB/PHV 공중합체를 개발하여 현재 "Biopol"이라는 상품명으로 시판중에 있다. 매년 생산량을 증대시켜 유럽 및 일본 등지의 고분자 가공 전문업체들과 다양한 용도 개발을 하고 있는 것으로 알려져 있으며 독일과 일본에서는 Biopol을 이용한 화장품 용기, 일회용 생활용품 등이 현재 시판되고 있다.

ICI는 1995년부터 연간 5,00MT 규모의 생산을 목표로 현재 생산 설비의 증설을 추진하고 있는 것으로 알려져 있으며, 이러한 규모로 생산될시 현재의 가격보다 1/10로 낮아져 더 넓은 범위에서 이용될 수 있을 것으로 전망되고 있다. ICI사의 생산공정은 현재 Alcaligenes

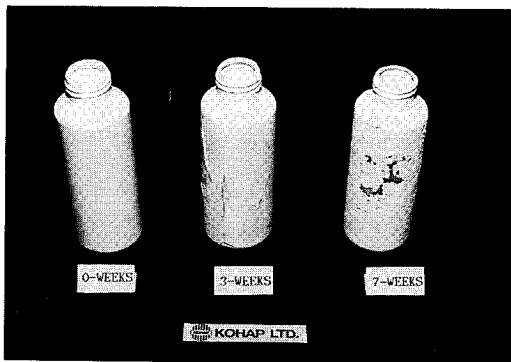


그림 4. PHB계 고분자 bottle의 분해도(토양, 25 $^{\circ}$ C).

eutrophus를 생산 균주로, 포도당 및 propionic acid를 기질로하여 Biopol을 생산하고 있으며 고생산성 균주 탐색 및 용도개발을 위하여 여러 대학과 공동으로 연구 수행중인 것으로 알려져 있다.

오스트리아의 btF(biotechnologische Forschungs gesellschaft)사는 *Alcaligenes lactus*의 변이종을 이용하여 pilot 규모에서 일부 생산하였으나 최근 특허 및 회사운영상의 문제로 인하여 생산이 중단된 것으로 알려져 있다.

한편 일본의 경우도 PHB계 고분자 개발 및 용도개발이 활발히 이루어지고 있으며 일부 회사에서는 상품화하여 시판하고 있다. 새로운 고분자 개발로서는 동경공대의 Doi교수(현재 동경기술 연구소) 등에 의하여 개발된 공중합체(3HB/4HB)가 주목되고 있다. 국가적으로도 일본 통상성, 수산청이 주도가 되어 연구를 추진하고 있으며 산업계도 약 100여개사의 관련 기업들이 조합을 결성하여 생분해도 기준시험 방법 설정, 공동 용도 개발 등의 활발한 연구를 추진하고 있다.

이외에도 미국, 유럽 등의 많은 대학, 연구소에서 새로운 구조의 PHB계 고분자 합성, 새로운 생산균주의 탐색, 유전자 재조합균을 이용한 생산, 식물체를 이용한 생산 등에 관한 연구가 이루어지고 있으며 매년 보고건수가 급격히 증가하고 있다.

한편 국내에서도 최근 새롭게 관심이 고조되어 많은 대학과 기업체들이 연구를 하고 있으며, 주로 *Alcaligenes* 및 *Methylobacterium*균에 의한 PHB 및 PHB/HV 수지 생산의 기초 연구 단계이다. 그러나 일부 기업체에서는 PHB, PHB/HV 이외에 새로운 물성을 갖는 PHV가 개발되어 용도개발을 추진중이며 1993년 말부터는 국내에 수지를 일부 시판할 계획인 것으로 알려져 있다.

8. 향후 개발 과제 및 전망

난분해성 합성 플라스틱에 의한 환경오염 방지와 기존의 석유 화학 제품의 대체 물질이라는 면에서 최근 크게 관심을 모으고 있는 PHB계 고분자는 실용화에 있어 아직 많은 문제점이 남아 있다. 현재의 생산 기술 수준과 제한된 용도로서는 대량생산 체제를 갖추는 것이 아직 경제성이 없어 일부 한정된 용도로만 공급되고 있으며, 그 가격 또한 기존 합성 플라스틱에 비하여 매우 높은 실정이다. 그러나 유럽과 일본을 중심으로 현재 넓은 범위에서 용도개발이 이루어지고 있어 수지의 수요가 확대될시 현재의 가격보다 크게 낮아질 수 있을 것으로 기대되고 있다. 또한 고생산성 균주의 개발, 새로운 저가원료의 탐색, 고농도 배양기술, 새로운 물성의 공중합체 생산균주 탐색 등의 기술개발이 대체할 수 있는 시기는 예상외로 빨라질 수 있을 것이다.

한편 국내의 연구 개발 방향도 용도 범위가 한정되어 있는 PHB 단일중합체 및 외국기업의 기본 특허와 관련있는 PHB/HV 공중합체 위주의 수지개발보다는 새로운 구조 및 물성을 갖는 공중합체의 개발과 다양한 분야에서의 용도 개발이 요구된다.

참고문헌

1. *Biotechnology*, **6b**, 136 (1988).
2. D. Byrom, *TIBTECH.*, **5**, 461 (1987).
3. Y. Doi, *Bioindustry*, **5**, 5 (1988).
4. *Plastic Science*, August, 5 (1990).
5. *Plastic Science*, September 7 (1990).
6. *Plastic Science*, January, 144 (1991).
7. International Symposium on Bacterial Polyhydroxyalkanoates ISBP '92.
8. 윤성철, 미생물과 산업, **18**, 47 (1992).
9. 고분자의 개발과 응용, 제1회 생분해성 고분자 연구회 심포지움, 1991.
10. 대한민국 특허청, 특허공보 제 2346호, 207-210 (1991).