

PVA의 환경적 분해

손원근 · 박원호 · 이진원

1. 서론

Poly(vinyl alcohol) (PVA)은 비닐 알코올의 중합체로서 섬유산업의 사이징제, 제지산업의 코팅제, 접착제, 중합촉진제, 플라스틱 산업의 주형 합성제, 의류나 산업용 섬유, 편광 및 포장용 필름, 분리용 필터 및 의료용 재료에 이르기까지 여러 방면에 널리 이용되고 있는 고분자물질이다. 또한 최근 화학공업의 발전으로 더욱 다양하고 화학적으로 안정한 PVA가 생산되고 있다.

PVA는 사이징제로 사용되는 경우, 각종 색소 성분, 조염제와 함께 염색폐수와 제지공정에서 배출되는 폐수 등에 주로 함유되어 있으며, PVA 사용량은

점차 증가하는 추세를 보이고 있다. 폐수에 함유된 PVA 성분은 수용성이면서도 생물학적 분해가 쉽지 않기 때문에 환경오염의 중요한 원인 물질이 될 수



손원근

1983~ 1987 충남대학교 공과대학 재료공학과 (학사)
 1987~ 1993 충남대학교 공과대학 공업화학과 (석사)
 1993~ 1996 충남대학교 공과대학 고분자공학과 (박사)
 1996~ 1997 한국화학연구원 재료실 (Post-Doc.)
 1997~ 1999 충남대학교 국제전임교수
 1999~ 2001 한밭대학교 전임연구원
 2001~ 현재 충남대학교 전임연구교수



박원호

1981~ 1985 서울대학교 공과대학 섬유공학과 (학사)
 1985~ 1987 서울대학교 공과대학 섬유공학과 (석사)
 1987~ 1993 서울대학교 공과대학 섬유공학과 (박사)
 1996~ 1997 미국 University of Massachusetts at Amherst (Post-Doc.)
 1993~ 1999 금오공과대학교 고분자공학과 부교수
 1999~ 현재 충남대학교 공과대학 섬유공학과 부교수



이진원

1983~ 1987 서울대학교 공과대학 화학공학과 (학사)
 1987~ 1989 서울대학교 공과대학 화학공학과 (석사)
 1989~ 1993 Carnegie Mellon University, Dept. of Chemical Engineering (박사)
 1994~ 현재 광운대학교 화학공학과 교수

Environmental Biodegradation of Poly(vinyl alcohol)

충남대학교 신소재연구소 (Won-Keun Son, Advanced Material Research Center, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea) e-mail : wkson@cnu.ac.kr

충남대학교 섬유공학과 (Won-Ho Park, Department of Textile Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea) e-mail : parkwh@cnu.ac.kr

광운대학교 화학공학과 (Jin-Won Lee, Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea) e-mail : jwlee@daisy.kw.ac.kr

있을 뿐만 아니라 중합도가 높을수록 분해에 대한 저항성이 강하여 생분해가 매우 어렵다. 특히, PVA를 함유한 폐수의 하절기 수온이 40 °C 이상으로 상승하면 처리조 내에 산소가 결핍되어 슬러지 미생물의 활성이 저하되거나 원생 생물의 생육환경이 악화되어 생물학적 방법을 통한 PVA의 생분해 및 폐수처리 효율의 심각한 저하를 나타내는 등 많은 문제점을 가지고 있다. PVA의 분해 및 PVA 함유 폐수의 처리에 있어 많이 사용되는 처리방법은 물리적 방법, 화학적 방법, 생물학적 방법, 그리고 3가지 방법을 혼용하는 방법이 있다. PVA 특성상 물리적, 화학적 방법은 처리비용이 많이 들기 때문에 1936년 Nord에 의해 PVA의 분해 미생물이 보고된 이후 생물학적 방법을 사용하여 PVA를 제거하고자 하는 연구가 주류를 이루어 왔다.¹ 따라서 PVA 특성을 고려한 효율적 처리기술 및 PVA 함유 폐수의 특성에 적합한 효과적인 처리기술의 개발은 중요한 과제라고 할 수 있다. 현재까지 폐수 중의 PVA를 제거하기 위한 여러 연구결과들이 발표되고 있으나, PVA 생분해 메커니즘은 아직 정확히 파악되어 있지 않다. 그러므로 본고에서는 PVA를 분해하기 위해 분리된 미생물의 종류에 따른 PVA의 생분해 원리와 PVA의 주위 환경과 분자적 특성에 따른 분해속도 및 거동을 정리하여 보고자 한다.

2. PVA의 생분해

2.1 생분해 메커니즘

수용성 비닐계 고분자 중의 하나로서 PVA는 섬유와 제지산업에서 많이 이용되기 때문에 PVA를 함유한 폐수가 상당히 많은 양이 발생되고 있다. 1936년에 “탈수효소 (dehydratase)”에 의한 세포외적 공격으로 CO₂와 H₂O를 생성하는 식물병원성의 진균류인 *Fusarium lini*의 작용을 확인함으로써 PVA가 궁극적으로 생분해된다는 것을 알게 되었다.¹ 그 이후의 연구들은 미생물 집단을 장기간 각종 폐수 슬러지에 적용시키는 것이 고분자를 효과적으로 제거하는데 중요하다는 사실에 관심을 집중시키게 되었다.^{2,3} 발생기체 분석결과 PVA는 적당한 배양조건 하에서 적절한 미생물에 의해 완전히 분해될 수 있을 것으로 추정되었으며,⁴ 그 후에 특정 미생물들이 PVA를 함유한 배양액의 점도를 급격히 감소시킬 수 있다는 사실이 확인되었다. 그러므로, 적어도 초기 미생물

의 공격은 고분자 사슬을 랜덤하게 절단하는 것으로 생각할 수 있다. 동시에 고분자 주쇄를 따라 가수분해할 수 있는 β -hydroxyketone과 1,3-diketone을 형성하도록 PVA 사슬의 3급 탄소원자가 산화반응을 일으킨다는 것이 입증되었다. 이들 반응은 서로 다른 박테리아 종류의 배양 상층액으로부터 세포외 단백질로 분리되는 특정 산화효소와 탈수소효소에 의해 일어난다. 따라서 PVA 분자쇄에 대한 초기 공격은 수용액에서 세포외적으로 일어나는 것으로 생각된다.^{5,6}

단일 탄소원으로 PVA를 소화할 수 있는 첫 번째 미생물은 토양 시료로부터 분리된 *Pseudomonas* 종으로 확인되었다.^{5,7} 그 이후 연구들도 유사한 분자내 랜덤 절단 메커니즘이 다른 박테리아 종류에 의한 PVA의 분해에 적용된다는 것을 확인하였다. 다양한 *Pseudomonas* 종과 더불어 *Alcaligenes*, *Bacillus* 같은 호기성 박테리아도 PVA가 함유된 환경에서 분리되었다.

2.2 PVA의 생분해에 관한 구조적 특성의 영향

PVA 생분해성에 대한 미세 구조적 특성의 영향에 관한 자료는 극히 적다. 이전의 연구는 분자량, 비누화도 및 head-to-head 단위 (1,2-글리콜 단위)의 함량은 생분해 과정에 거의 영향이 없는 것으로 보고하였다.⁶ 그럼에도 불구하고, 최근 몇몇의 연구의 경우 PVA의 구조적 특성이 PVA 분해효소의 활성, 즉 고분자의 생분해 속도 및 분해 정도에 상당한 영향을 준다고 보고하였다.

2.2.1 중합도와 비누화도

중합도와 비누화도 (가수분해도)는 적어도 잔류 아세틸기를 20% 이하 함유한 시료에 대하여는 PVA의 생분해에 대해 중대한 영향을 주는 것처럼 보이지 않는다.^{5,6} Matsumura와 Toshima는⁸ 90~5,300 사이의 수평균 분자량을 가지는 PVA 시료는 PVA 분해 미생물에 의해 쉽게 분해된다는 사실을 보고하였다. 이 실험은 또한 PVA 분해 효소가 촉매활성을 나타내기 위해서는 적어도 연속된 2~5 비닐 알코올 단량체 단위를 필요로 한다는 사실을 보여주었다. 제지공장의 폐수 슬러지로부터 농축된 PVA 분해 박테리아 배양액 혼합물에서 분자량이 다른 PVA의 분해거동의 두드러진 차이는 보이지 않았다.⁹

한편, PVA의 분자량은 *Pseudomonas sp.* 113P3으로부터 정제된 PVA 탈수소화효소(PVADH-S)의 활성에 영향을 주었다.¹⁰ PVADH-S의 Michaelis 상수 (K_m)는 중합도가 감소함에 따라 감소하였다.

즉 가장 낮은 K_m 값이 약 30의 평균 중합도를 가지는 PVA 시료에서 얻어졌다. 중합도가 더 감소하면 K_m 은 증가한 반면, 최대 반응속도 (V_{max})에는 큰 영향이 없었다.¹¹ 이 결과는 효소활성을 촉진하기 위한 최소한의 PVA 사슬 길이가 필요하다는 사실을 강하게 뒷받침하는 것이다.

비누화도 (DS=72, 88 및 98%)가 다르고 분자량이 6,600~88,000 범위를 가지는 3가지 PVA 시료 (PVA72, PVA88, PVA98) 사이에 생분해 정도에 있어서 두드러진 차이는 없었다.¹¹ 그러나, PVA72가 주입된 배양액의 지수함수적 증가영역은 다른 2가지 시료보다 거의 10일 정도 늦게 시작되었다 (그림 1). 분해속도에 대한 비누화도의 영향은 비록 88% 이하의 비누화도를 가지는 시료를 조사하지 않았지만 이전의 연구결과와 상반되는 것이다.⁶ 대조적으로 최근의 연구는 비누화도가 감소함에 따라 PVA 탈수소화효소의 활성이 현저하게 감소한 반면, 중합도는 중요한 영향을 미치지 않았다.

분자량의 급격한 감소는 사용한 PVA 분해 개체의 상층액에서 2~3 시간 이내에 관찰되었다.¹¹ 이러한 감소는 랜덤형 분해 메커니즘에 기인한 고분자 사슬의 내부절단에 의한 것이다. 이 경우에 분자량과 비누화도 모두 세포의 효소에 의한 PVA의 절단속도나 절단정도에 영향을 주지 못했다. 분자량의 영향은 PVA의 잔류 아세틸기의 세포내 가수분해를 촉진하는 특정 에스테라제에서 관찰되었고, 더 낮은 중합도와 비누화도에서 더 높은 가수분해 속도를 보였다. *Geothricum fermentans* 균류로부터의 NAD의 존형 PVA 탈수소화효소는 또한 낮은 분자량의 PVA에 대해 우선적으로 작용한다는 것이 보고되었다.

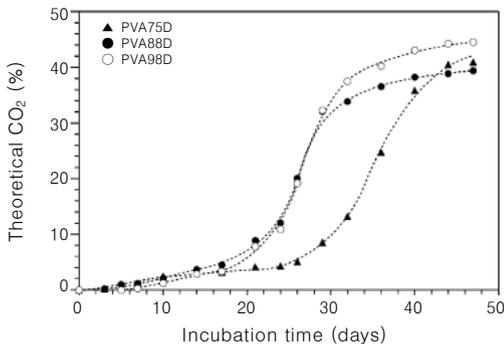


그림 1. Time profiles of mineralization of PVA samples having different degree of hydrolysis in aqueous medium in the presence of acclimated PVA-degrading microorganisms.

50의 중합도가 분해가 일어나지 않는 상한치로 나타났다.

최근에 42,000까지의 분자량을 갖는 PVA 시료를 소화할 수 있는 F2류 박테리아가 PVA 분해 혼합 배양액으로부터 4 종류의 다른 박테리아와 함께 분리되었다 (그림 2).¹² 이 균에 의한 분해거동은 효소 보조인자나 공생의 미생물을 필요로 한다는 사실을 보여준다. 즉 이것은 복잡한 PVA 소화패턴을 의미한다.

PVA 생분해에 대한 분자량의 명백한 효과는 자연환경을 모방한 배양조건에서 실시된 생분해 실험에서 여러 차례 확인되었다. 특히, 토양 매립 시험뿐만 아니라 슬러지와 하천 퇴적 미생물이¹³ 존재하는 혐기성 조건하에서 저분자량 시료의 우선적인 흡수가 관찰되었다.¹⁴

보고된 결과들은 세포의 효소들과 몇몇 세포막 결합 효소에 의해 주로 야기되는 고분자 사슬의 랜덤 절단이 가장 대표적인 PVA 분해 메커니즘인 것으로 확인되었다. 이러한 일반적인 사실은 분자량이 생분해 속도에 대해 중대한 영향을 나타내지 않는다는 것으로 구체화될 수 있다. 그럼에도 불구하고 최근의 연구들은 다른 분해 메커니즘이 저분자량 PVA 시료에서 작용한다고 제안하고 있다. 특히, n -알칸의 β -산화와 유사한 생분해 경로가 40 이하의 중합도를 가지는 PVA 시료에 대해 활성 슬러지 미생물의 존재 하에서 일어나는 것처럼 보인다.¹⁵

2.2.2 주사슬의 입체화학

최근 PVA 분해에 대한 입체규칙성의 영향이 섬유공장의 폐수 처리조로부터 분리된 PVA 분해 박테리아의 존재 하에서 조사되었다.¹⁶ *Pseudomonas* 속에 속하는 이 박테리아는 배양 매체에서 특정 PVA

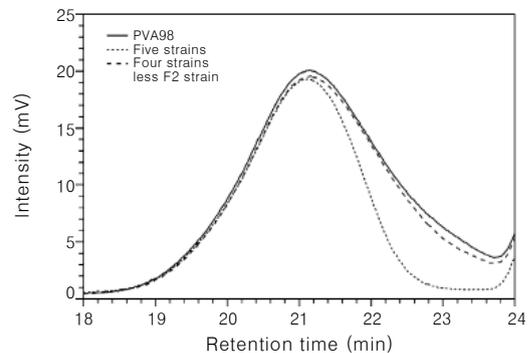


그림 2. SEC chromatograms of 98% hydrolysed PVA in the presence of different bacterial strains isolated from an acclimated PVA degrading mixed culture.

산화효소를 배설한다. 그러나, 효소 추출물의 부가 없이는 합성 고분자를 소화할 수 없었다. 세포 성장 속도와 상층액의 점도는 시판 PVA 시료나 혹은 높은 이소탁틱 PVA를 공급한 배양액에서 비교되었다.¹⁷ 시판 아탁틱 PVA를 함유한 배양액에서 보다 이소탁틱 PVA를 공급한 배양액에서 PVA 양의 더 큰 감소를 보였다. 다른 연구자들은 이소탁틱 배열이 효소반응에 의해 우선적으로 절단된다고 제시하였다. 차이점은 PVA의 1,3-하이드록시기의 산화반응에서 일어나야 한다. 사실, 입체화학적 차이는 β -diketone이 2개의 인접 2차 하이드록시기로부터 형성될 때 사라지게 된다. PVA 생분해에 대한 입체규칙도의 영향은 효소반응에서 일반적으로 일어나듯이 입체화학적 배열에 대한 PVA 산화효소의 민감성에 관련된다. 기질이 분자인식을 위한 비교적 긴 배열을 가져야 하기 때문에 *Pseudomonas sp.* A-41에 의해 만들어진 PVA 산화효소는 입체선택적 거동을 나타내야만 한다고 Fukae 등은¹⁶ 보고하였다. 이러한 결론은 PVA 산화효소가 하이드록시기에 결합한 α -탄소 양쪽에 3개 이상의 탄소원자를 연결하는 배열을 필요로 한다는 이전의 연구결과에 의해 더 확실해 졌다.⁷

탈수소화 반응에 대한 PVA 미세구조의 영향은 PVA를 분해하는 *Pseudomonas sp.* 113P3에 의해 생산되는 특정 PVA 탈수소화효소 (PVADH-S)를 사용하여 조사되었다.¹⁰ 이 효소는 고분자 주체를 따라 β -diketone 블록을 형성하는 PQQ의 존재 하에 고분자 산화를 촉진시켰다. 그러나, PVADH-S는 저분자량 2차 알코올에 대한 활성이 없으며, 따라서 이전에 Shimao 등에 의해 정제된 PVADH와는 다르다. PVADH-S의 V_{max}/K_m 값은 잔류 아세틸기를 12~19% 함유한 PVA 시료에서 증가하였다. 이 값은 K_m 감소와 V_{max} 증가가 동시에 일어나기 때문에 에틸렌-비닐 알코올 블록 공중합체의 경우 더 증가하였다. 따라서 PVADH-S의 기질 친화성은 비닐 알코올 공중합체의 소수성에 의존하며 아세틸기나 혹은 에틸렌 블록의 상대적인 함량에 관계된다고 할 수 있다.¹⁰ 보고된 속도 변수들은 또한 기질의 입체화학에 영향을 받았다. 특히 여러 2,4-pentanediol의 이성질체 중에서 PVA의 이소탁틱 배열에 상응하는 메조형 (meso-form) 만이 분리된 PVADH-S에 의해 기질로 인식되었다. 신디오택틱 이성질체에 대해 측정된 상당히 낮은 V_{max} 의 값들은 분자간 수소결합의 형성에 의해 야기된 낮

은 용해성 때문이다. 최종적으로, 1,3-디올은 1,2-디올보다 더 빠른 속도로 탈수소화되었다.

구조적인 결합 (head-to-head/tail-to-tail)의 함량은 특정 PVA 분해효소의 활성 혹은 생분해 속도에 중요한 영향을 주지는 못하였다.^{5,11}

3. 여러 환경조건에서의 PVA의 생분해

PVA의 환경적 영향은 상대적으로 많은 양의 비닐계 고분자들에 의해 야기되는 폐수오염의 주된 원인지인 섬유와 종이공장에서 광범위하게 사용하는 관계로 우선적으로 연구되었다. 초기 연구는 가정 혹은 비정화된 활성 슬러지에서 수행되었기 때문에 일상적인 폐수처리 과정 하에서의 PVA에 대한 장기간의 정화가 고분자의 효과적인 생화학적 제거를 위해 필요하게 되었다. 한편, 비정화된 가정의 슬러지 미생물에서의 고분자의 흡수는 거의 일어나지 않았다. 그럼에도 불구하고, 발생기체의 측정은 PVA가 특정 미생물류와 적당한 배양조건 하에서 완전히 분해될 수 있다는 것을 보여준다.⁹

많은 연구들은 순수 PVA의 생분해성을 조사할 목적으로 이루어졌지만, 주변 환경에 폐기된 PVA는 블로운 필름이 주류를 이룬다. 이 필름들은 열적으로 변형된 형태이고, 최대 20 중량% 이상의 첨가제를 포함하고 있다. 최근의 한 연구는 열적 가공에 의해 얻어진 PVA 블로운 필름의 분해거동을 가공되지 않은 순수 PVA 시료와 비교하기 위해 다양한 환경 조건에서 실험을 수행하였다. 인공 호기성 퇴비화 (composting), 토양매립, 오수 슬러지와 PVA 분해 미생물을 포함하는 수계 매체 등의 실험 조건들을 선택하였다.¹¹ 필름 시료의 생분해 속도와 정도는 발생기체를 측정함으로써 분석하였는데, 방출된 CO₂의 양으로 분해 정도를 계산하였다.

3.1 퇴비화 조건에서의 PVA의 생분해

퇴비에서 PVA 블로운 필름의 생분해 경향은 재현성 있는 실험환경에서 플라스틱 재료에 대한 분해속도와 정도를 측정하기 위해 도입된 ASTM D 5338~92 시험법으로부터²⁸ 부분적으로 파생된 배양조건 하에서 평가되었다.¹¹ 시험재료를 숙성한 퇴비에 넣고, 상대적인 생분해는 실험기간 동안 CO₂로 전환된 고분자 탄소량의 퍼센트 (%)로 측정된다. 온도범위는 중온성 (mesophilic; 28~37 °C) 과 열온성 (thermophilic; 66~60 °C)이 있으며,

중온성의 온도범위는 옥외 퇴비 공정에서 일어나는 열적 조건을 모방하기 위해 시험용기에서 실시되었다. 도시의 고품 폐기물로부터의 안정화된 퇴비가 미생물 활성 배양 매체로 이용되었다. PVA 필름의 생분해는 48일 동안 7%를 초과하지 못했다. 즉 이 값은 88%의 비누화도를 갖는 PVA로 만들어진 필름 시료에서 얻어졌다.¹¹ 인공 퇴비의 열온성 조건에서 PVA 필름이 보충된 배양액의 CO₂ 생성은 낮지 않은 것보다 적게 발생했다는 것이 매우 흥미롭다. 흔히 이 거동은 퇴비의 열온성 미생물군 (microflora)에 대한 고분자 시료에 의해 발견되는 일종의 유해성 효과에 기인된 것일 수 있다 (그림 3).

적당한 PVA의 생분해는 또한 미생물원으로서 퇴비의 추출물을 사용할 때 관찰되었다.¹⁹ 300일 배양 후 BOD를 측정된 결과, 88%의 비누화도를 갖는 PVA의 생분해 정도 (25%)는 98%의 비누화도를 갖는 PVA의 생분해 정도 (15%)보다 크다는 것을 알았다. 또한 후자의 시료에 대한 생분해 과정은 35일 배양할 때까지 거의 변화가 없는 것이 관찰되었다.

이 결과들은 표준규격 시험 절차에 의해 실시된 선행 연구결과를 뒷받침하였다.²⁰ 채택된 조건 하에서 PVA는 매우 제한된 생분해를 하며, 30일 배양 후 누적 CO₂ 전환의 약 12%에 상응하는 위치에서 평탄영역에 도달하였다. 비교용으로 사용된 녹말 시료는 같은 조건 하에 퇴비 미생물에 의해 광범위하게 생분해 (75%)되었다.

3.2 토양환경에서의 PVA의 생분해

PVA 블로운 필름의 토양 생분해 경향에 관한 정보를 제공하는 토양매립 시험은 보통 혹은 느린 속도로 생분해될 수 있는 고분자 재료의 존재 하에서 실험적 오차를 줄일 목적으로 규정된 과정에 따라 수행된다.²¹

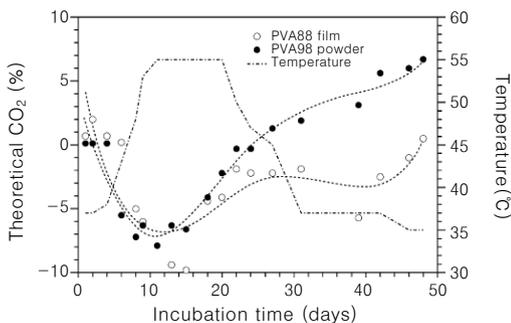


그림 3. Time profiles of mineralization of two different PVA based blown films in a simulated composting test.

PVA 필름은 토양매립의 발생기체 측정에서 74일 동안 한정된 생분해 (8~9%)를 일으켰다 (그림 4). 다른 양의 고분자 필름 또는 분말 시료에 대하여 거의 동일한 결과가 얻어졌으므로 고분자 농도와 물리적 상태는 생분해의 속도와 정도에 영향이 없다.¹¹ 유사한 결과들이 88% 비누화도를 가지는 순수 PVA 시료에 대한 장기 실험 (120일까지 배양)으로부터 얻어졌다.²¹

비누화도에 대한 생분해 속도의 의존성은 토양매립 시험으로 평가되었다. 시험은 각각 88%와 98%의 비누화도를 가지는 2가지의 시판 PVA 시료를 사용해서 필름을 제조하였으며, 실험결과 매우 제한된 PVA 생분해가 관찰되었다. 그러나 2가지 PVA 시료들은 작지만 상당히 다른 거동을 보였다. 즉, 낮은 비누화도를 가지는 시료는 미생물 소화가 더 잘되는 경향을 나타내었다 (그림 5). SEC 분석은 98%의 비누화도를 가지는 PVA 필름에 대한 토양매립 시험을 하기 전후에서 실시되었다. 다분산 지수의 현

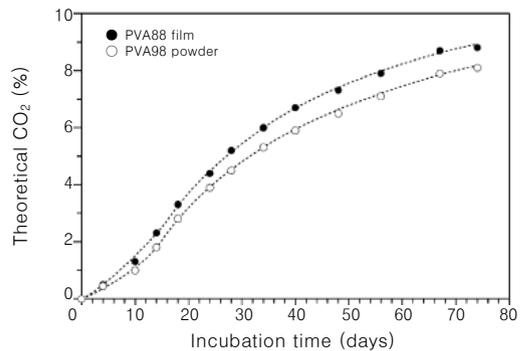


그림 4. Time profiles of mineralization of PVA based blown film and powder in simulated soil burial test.

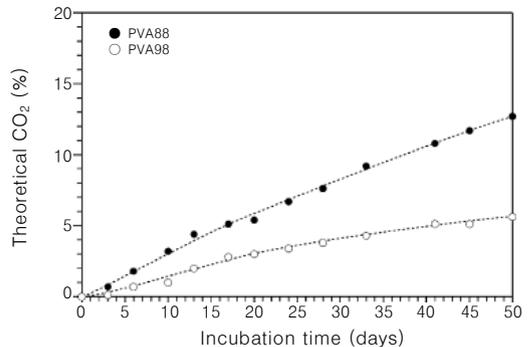


그림 5. Time profiles of mineralization of PVA samples having different degree of hydrolysis in simulated soil burial test.

저한 감소와 더불어 평균분자량에 약간의 증가가 관찰되었다. 이 거동은 짧은 PVA 사슬이 우선적으로 미생물에 의해 소화 흡수되고 또한 저분자량 PVA 성분의 누수에 기인된 것일 수 있다 (그림 6).

완전 비누화된 PVA는 토양환경에서 극히 제한된 생분해 경향을 나타내었다.^{22,25} 특히, 다른 조성 과 기후조건을 갖는 18가지의 천연 토양위치에 매립된 PVA 시트에 대해 실시되었다. 자연적인 기후 조건 하에서 2년 동안 배양한 결과, 매우 제한된 질량 손실 (10% 이하)을 보였다.²⁴ 모든 시험에서 PVA 시료가 비록 높은 미생물 활성을 나타내는 토양에서 배양되었음에도 불구하고 미생물에 의한 콜로니 형성의 흔적은 보이지 않았다. 반면에 PHB/HV와 PCL과 같은 다른 고분자는 같은 토양매립 조건 하에서 토양 미생물들에 의해 광범위하게 공격을 받았다.²⁵ 이 거동은 토양에 특정 PVA 분해 미생물이 거의 분포하지 않는다는 것을 의미한다.²⁶ 실제로, 발생기체 측정에 사용된 고형의 환경시료(토양 및 퇴비)를 액체 배양조로 옮기고 28일 동안 배양한 결과, PVA의 두드러진 분해가 관찰되지 않았다. 이 결과는 PVA를 분해하는 미생물류가 사용된 환경조건에는 없다는 것을 보여준다.

그러나, 토양에 존재하는 미생물군에 의한 PVA의 낮은 생분해 경향을 설명할 때 다른 가능성을 고려해야만 한다. 특히, 토양의 광물과 유기물에 대한 PVA의 비가역적인 흡착이 매우 중요한 역할을 할 수 있다.²⁷ 실제로 고체 기질들과의 강한 상호작용은 토양에서 관찰되는 미생물 다당류와 단백질의 제한된 생분해성을 설명하는 하나의 이유이다.^{28,29} 이를 명확하게 하기 위해 토양에 의한 PVA 흡착을 자세히 조사하였다.³⁰ 결과적으로 이는 PVA와 다른 토양 성분 사이의 상호작용의 본질을 판단할 수

있는 정보를 제공해 주었다. 또한 흡착과정에 대한 비누화도와 분자량과 같은 PVA의 구조적인 변수의 영향이 평가되었다. 자연 토양은 매우 복잡하고 불균일하게 고형물이며, 장소에 따라 다양하며 점토, 실리카, 유기물 및 물을 주로 함유하고 있다. 작업을 단순화하기 위해 우선 흡착과정은 토양 주성분의 모델 화합물로 몬모릴로나이트, 석영모래 및 humic acid (HA)에 대하여 조사되었다. 72.5~98% 범위의 비누화도와 15,000~88,000 범위의 분자량을 갖는 시판 PVA 시료가 흡착-탈착 연구에 사용되었다. 사용 전 모든 시료는 SEC, FT-IR과 NMR 분석을 하였다. 각 시료는 토양 성분에 대한 PVA 흡착속도를 조사하기 위해 PVA 수용액에 현탁시켰다. 평형에서 몬모릴로나이트에 대한 PVA 흡착은 비누화도가 72.5에서 98%로 증가함에 따라 31에서 37 mg/g으로 증가하였다. 88%의 비누화도를 가지며 분자량이 다른 2가지 시료에 대한 평형에서의 PVA 흡착은 수평균분자량이 36,000에서 88,000으로 증가함에 따라 34에서 28 mg/g으로 감소하였다. 더구나, 저분자량 성분의 우선적인 흡착 때문에 용액에 남아있는 PVA의 분자량은 접촉 시간에 따라 증가하였다. 전 토양에 대한 PVA 흡착은 11주 동안 비누화도 98%인 PVA를 1.0 mg/mL의 농도로 함유하는 용액 200 mL에 농장 흡 5 g을 현탁시켜 조사하였다. 등온흡착결과 PVA의 흡착이 처음 2~3시간 동안 주로 일어나며 1주 이내에 진행이 완료되는 것으로 나타났다. 몬모릴로나이트의 경우 저분자량 PVA 성분의 우선적인 흡착이 일어났다. 평형 흡착량 (8 mg/g)은 몬모릴로나이트에서의 같은 실험조건에서 얻어진 값 (36 mg/g) 보다 훨씬 적었다. 그러나, 이 결과는 토양의 점토 함량 (22.5%)과 잘 일치한다. 실제로 여러 토양 성분 중에서 몬모릴로나이트만이 상당한 PVA 흡착을 보였다. 몬모릴로나이트를 물에 현탁했을 때 몬모릴로나이트로부터 방출되는 PVA는 거의 없었는데, 이는 흡착과정이 거의 비가역적이라는 것을 말해준다.

PVA의 호기성 생분해에 대한 몬모릴로나이트에 의한 흡착의 영향은 미생물을 포함하는 배양액에서 조사되었다.¹¹ 비슷한 실험들이 PVA 단독 혹은 몬모릴로나이트에 흡착된 PVA를 포함하는 배양액에서 수행되었다. PVA 단독 혹은 몬모릴로나이트에 흡착된 PVA를 포함하는 조건에서 1개월 배양한 결과, 각각 34와 4%가 광물화 반응에 도달한다는 것을 속도곡선으로 명확히 보여진다 (그림 7). 보

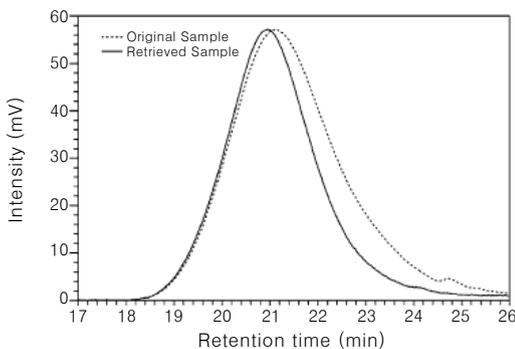


그림 6. SEC chromatograms of 98% hydrolyzed PVA film before and after simulated soil burial test.

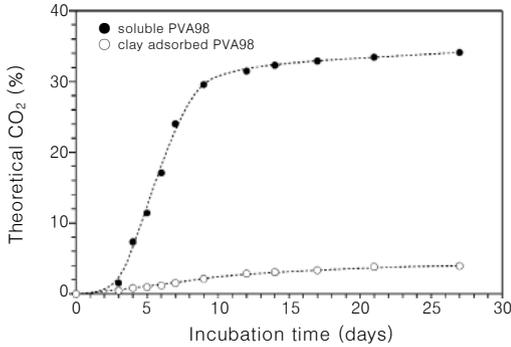


그림 7. Time profiles of mineralization of soluble and clay-adsorbed PVA in an aqueous medium in the presence of acclimated PVA degrading microorganisms.

고된 결과는 무기기질에 대한 PVA 흡착이 적어도 적용된 배양 조건 하에서 생분해 과정을 효과적으로 방해한다는 사실을 보여준다.³⁰

이상의 결과들은 퇴비와 토양매립 시험 조건 하에서 얻어진 PVA의 극히 낮은 생분해 경향은 토양에 존재하는 무기 및 유기물질에 의한 합성고분자의 흡착에 기인한다는 사실을 보여준다. 따라서, 비누화도에 따른 PVA 흡착의 약간의 증가는 흡착과정에서 하이드록시기의 역할이며 99%의 비누화도를 가지는 PVA보다 88%의 비누화도를 가지는 PVA가 좀더 많은 광물화 반응을 일으키게 되는 것이다.

3.3 수용액계에서의 PVA의 호기성 생분해

PVA는 수용성 고분자이기 때문에 많은 연구들이 수용액 매체에서의 PVA의 생분해에 대해 수행되었다. 그러나, 대부분의 경우 PVA 분해 미생물이 존재할 때에만 어느 정도 수준의 생분해에 도달하였다.^{2,3} PVA 블로운 필름의 제한된 생분해 (21일 배양 후 13%)는 도시 하수 슬러지와 함께 집중된 배양액에서 실시된 호기성 생분해 실험에서 관찰되었다.¹¹ 그러나 이 결과는 짧은 배양시간 때문에 결정적인 결과는 될 수 없다. 더 활성이 높고 특화된 미생물 집단이 더 장기간 동안 평가에 사용될 수 있다.

제지 폐수처리 공장으로부터 얻어진 하수 슬러지에서 PVA와 PVA 블로운 필름의 생분해 정도는 셀룰로오스에 상응하는 값에 도달하였는데 그러나, 이는 비교적 긴 배양시간 후에 일어났다 (그림 8).²¹

위의 결과는 제지공장의 폐수에 상당히 많은 양의 PVA에 의해 나타나는 선택적 압력 때문에 제지 공장 하수 슬러지에 존재하는 미생물류가 PVA의

생분해에 특히 활성을 갖는다는 사실을 고려하면 설명될 수 있다. 예상했던 바와 같이 CO₂ 발생 양상과 PVA 농도의 감소 사이의 밀접한 관계가 관찰되었다. 더구나 PVA에 대한 미생물의 새로운 적응능력은 같은 미생물에 의한 셀룰로오스 소화에 근본적인 감소를 가져와, 28일 후 셀룰로오스 시료의 매우 낮은 생분해도 (1.5%)로 나타났다 (그림 9).¹¹ 이 경우에 셀룰로오스 및 PVA 분해활성은 서로 경쟁한다. 그러므로, 특히 고분자 블렌드나 복합재료에 대한 분해의 생화학 및 공대사 과정의 해석에 주의하여야 한다.

보고된 결과는 특정 물질 및 그와 관련된 제품의 생분해성은 보편적인 것으로 받아들여져서는 안된다는 것을 시사한다. 한편, 생분해성은 규격, 시간 및 생분해 시험이 수행되는 다른 조건의 명확한 규격 하에 평가되어야 한다.

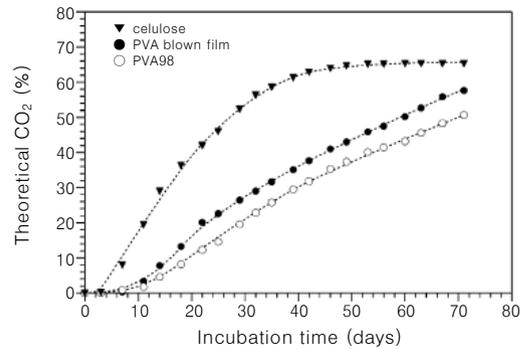


그림 8. Time profiles of mineralization of PVA-based blown films, 98% hydrolyzed PVA (PVA98), and cellulose in an aqueous medium in the presence of paper mill sewage sludge.

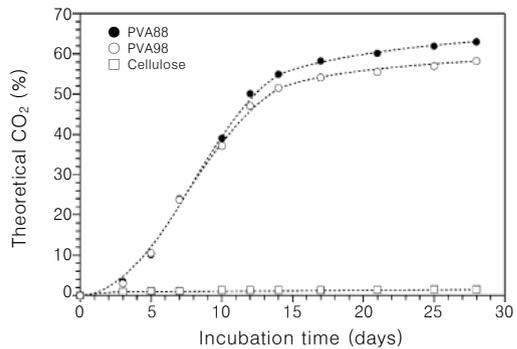


그림 9. Time profiles of mineralization of PVA-based blown films, 98% hydrolyzed PVA (PVA98), and cellulose in an aqueous medium in the presence of selected PVA-degrading microorganisms.

3.4 혐기성 조건에서의 PVA의 생분해

PVA의 혐기성 생분해에 대한 상세한 연구는 하천의 침전물과 도시 폐수의 활성 슬러지로부터 혐기적으로 배양된 미생물을 사용하여 Matsumura 등에¹³ 의해서 수행되었다. 이 연구에서 저분자량 (2,200)과 중간 정도 분자량 (14,000)의 PVA 시료들이 엄격한 혐기성 조건에서 미생물 접종을 받았다. PVA의 생분해 속도와 정도는 생물가스 (CO₂) 방출량을 측정, 혐기성 배양의 TOC 측정, 그리고 고분자의 분자량과 분자량분포의 SEC 평가를 함으로써 결정되었다. 하천 침전물로부터 얻어진 혐기성 미생물 하에서 저분자량 PVA를 주입한 배양액에 의한 CO₂의 생성량은 비교물질로 사용된 D-글루코스에서 얻어진 값과 유사하였다. CO₂ 발생의 속도와 양은 큰 분자량 시료에서 낮은 값을 갖는 것처럼 PVA 분자량에 의해 영향을 받았다.¹³ 생분해도 (%)는 혐기성 배양액의 초기에 대한 실제 TOC 비율로 평가되었고 그 결과는 가스 생성량과 일치하였다. 저분자량 시료의 전 생분해도는 약 75%인 반면에, 고분자량 시료는 같은 배양시간에서 더 낮은 값 (50~60%)을 가졌다. SEC 분석은 저분자량 및 고분자량 성분이 적용된 혐기성 조건 하에서 효과적으로 생분해된다는 것을 보여준다. 그러나, 저분자량 성분은 혐기성 미생물들에 의해 더욱 빠르게 그리고 우선적으로 분해된다는 사실이 명백하게 증명되었다. 더구나, 고분자량 성분은 긴 배양시간 (125일) 후에도 혐기성 배양매체에서 잔류물로 남았다. 이 양상은 활성 슬러지로부터의 혐기성 미생물에서 더 두드러졌다. 이 경우에 고분자량측으로의 SEC 피크의 초기 이동이 TOC 측정에 의해 나타난 것처럼 충분한 광물화 반응 없이 관찰되었다. 비록 6개월 배양 후에도 완전한 분해에 이르지 못했음에도 큰 분자량에서의 점진적인 피크이동이 고분자 농도의 감소와 함께 관찰되었다.²³

보고된 결과를 토대로, 호기성 조건에서 일어나는 것으로 알려진 하이드록시기의 β -diketone으로의 산화에 이은 가수분해에 의한 사슬절단과 같이 혐기성 조건에서의 PVA 생분해 메커니즘도 제시되었다. 그러나, 호기성 조건에서 PVA 사슬의 랜덤 절단은 일반적으로 분자량을 빠르게 감소시키는 원인이었다. 한편, PVA가 혐기성 생분해를 하는 동안 관찰된 큰 분자량으로의 점진적 이동은 또 하나의 다른 생분해 경로가 혐기성 조건 하에서 존재한다는 것을 의미한다. 이 가설은 좀더 자세한 연구를 통

해서 밝혀져야 한다. 그러나, 혐기성 조건에서 PVA의 생분해는 분자량에 의해 영향을 받는다는 것이 분명히 확인되었다.

PVA의 혐기성 생분해는 하천 침전물로 구성된 미생물 접종물에서 수행된 CO₂ 방출과 TOC 감소를 측정함으로써 검토되었다.³¹ Disodium methylene-malonate와 비닐 알코올의 블록 공중합체의 생분해성도 혐기성 생분해 조건에서 조사되었다. 60%의 PVA 생분해는 4개월 배양 후 TOC 감소로 평가되어 malonate-type 공중합체보다 약간 큰 값을 보였다. 앞의 결과에 따라 공중합체의 생분해 성향은 비닐 알코올 반복단위의 분율과 더불어 증가했다.

위의 결과와 다르게 PVA는 ISO와 ASTM 표준 시험 절차에 따른 침강 슬러지를 사용한 혐기성 시험에서 77일 동안 단지 0~12% 정도의 분해를 나타내었다.³²

4. 맺음말

생분해될 수 있는 비닐계 고분자로서 PVA의 성질은 집중적으로 평가되어 왔다. 그럼에도 불구하고 자연환경에서 특정 PVA 분해 미생물의 발생은 드물고 대부분의 경우에 PVA가 오염된 환경과 밀접히 관련되어 있다. 흔히 자연의 미생물 모집단에서 저분자량 생체 이물질에 대해 관찰되듯이 선택적인 환경순화가 요구된다.

PVA 분해 미생물의 대부분은 *Pseudomonas*, *Alcaligenes*와 *Bacillus* 속에 속하는 호기성 박테리아로 확인되었다. 비록 복잡한 교차주입 (cross-feeding) 과정을 나타내는 공생회합이 PVA 생분해의 일반적인 특징이라 하더라도 몇몇 종들은 PVA를 분해하고 소화한다.

한편, PVA의 균분해에 대한 연구는 드물고, 대부분 *Phanerochaete cryosporium*와 같은 리그니놀성류의 활성을 다루었다. 특히, 농업용의 PVA 일회용품목의 생산에 대한 관심이 증가하는 것을 고려하면 보다 많은 정보가 이 영역에서 절실히 필요하게 될 것이다. 대상 환경인 토양은 균과 방선균에 의해 광범위하게 집단화되어 있고, 이는 유기물질의 생화학적 순환에 있어서 중요한 역할을 한다.

PVA의 주된 생분해 메커니즘은 고분자 사슬의 랜덤 내부절단으로 설명된다. 초기단계는 1,3-diketone 및 β -hydroxylketone를 형성하는 산화효소

와 탈수소화효소에 의해 조절되는 1,3-하이드록시기의 산화반응이다. 산화된 생성물은 특정 β -diketone 가수분해효소에 의해 C-C 결합이 절단되어 카르복시 및 메틸케톤 말단기를 형성한다.

PVA 사슬의 효소에 의한 랜덤 내부절단은 적어도 80~100% 범위의 비누화도를 갖는 경우에는 고분자의 중합도와 비누화도와 같은 구조적 특성에 크게 영향을 받지 않는 것으로 보인다. 그러나, 특정 PVA 탈수소화효소의 활성에 대한 고분자 기질의 소수성 (예, 잔류 아세틸기의 함량)의 영향은 명확히 입증되었다. PVA 산화효소와 같은 다른 PVA 사슬절단 효소의 활성은 고분자의 미세구조에 대한 의존성을 나타내었다.

최근의 연구는 리그닌분해 효소에 의한 라디칼 반응에 의해 촉진되는 다른 분해 메커니즘들이 PVA의 미생물 대사에 수반된다는 가설을 뒷받침하고 있다. 미생물 생태학과 환경적인 영향의 관점에서 이러한 물질대사를 완전히 이해하는 것은 더 많은 시간과 노력이 필요하다.

PVA의 궁극적인 생물학적 영향평가는 PVA가 접하는 환경의 종류에 크게 의존한다. 따라서, 비록 이들 환경이 PVA가 오염된 폐수와 슬러지와 관련된 박테리아 종류가 포함되어 있다 하더라도 수계 환경에서 높은 생분해도가 관측되었다. 한편, 어느 정도의 미생물 공격은 토양과 퇴비 환경에서 여러 차례 확인되었다. 토양과 퇴비에서 PVA 분해 미생물이 없거나 미량 존재하는 경우, PVA 시료의 물리적 상태, 고형 환경의 유기 및 무기 화합물과 PVA와의 강한 상호작용 같은 연구결과에 대해서 다른 가설이 시험적으로 제시되었다. 이들 결과 모두 효소에 의한 PVA의 사슬절단이 제한되며, 보고된 환경조건에서 얻어진 낮은 분해능을 설명하고 있다. 마지막으로 토양과 퇴비에서 저분자량 성분의 우선적인 공격에 대한 관찰결과를 통해서 가장 흔한 랜덤 내부절단 이외의 다른 생분해 메커니즘이 제시될 수도 있을 것이다.

참고문헌

1. F. F. Nord, *Naturwiss*, **24**, 763 (1936).
2. J. J. Porter and E. H. Snider, *Book Pap, Natl. Tech. Conf. AATCC*, 427 (1974).
3. J. J. Porter and E. H. Snider, *J. Water. Pollut. Control. Fed.*, **48**, 2198 (1976).
4. J. P. Casey and D. G. Manly, *Proceedings of the Third International Biodegradation Symposium. Appl. Sc.*, Barking, England, 819 (1975).
5. Y. Watanabe, M. Morita, N. Hamada, and Y. Tsujisaka, *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 2447 (1975).
6. T. Suzuki, Y. Ichihara, M. Yamada, and K. Tonomura, *Agric. Biol. Chem.*, **37**, 747 (1973).
7. K. Sakai, N. Hamada, and Y. Watanabe, *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 989 (1986).
8. R. M. Ottenbrite, S. J. Huang, and K. Park, *Hydrogels and Biodegradable Polymers for Bioapplications*, pp.767-772, Wiley, New York (1992).
9. R. Solaro, A. Corti, and E. Chiellini, *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 873 (2000).
10. T. Hatanaka, T. Kawahara, N. Asahi, and M. Tsuji, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **59**, 1229 (1995).
11. E. Chiellini, A. Corti, and R. Solaro, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 305 (1999).
12. A. Corti, R. Solaro, and E. Chiellini, *Polym. Degrad. Stab.*, **75**, 447 (2002).
13. S. Matsumura, H. Kurita, and H. Shimokobe, *Biotechnol. Lett.*, **15**, 749 (1993).
14. A. Takasu, K. Aoi, M. Tsuchiya, and M. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1171 (1999).
15. H. Haschke, I. Tomka, and A. Keilbach, *Monatsh. Chem.*, **129**, 365 (1998).
16. R. Fukae, T. Fuji, M. Takeo, T. Yamamoto, T. Sato, Y. Maeda, and O. Sangen, *Polym. J.*, **26**, 1381 (1994).
17. T. Yamamoto, S. Yoda, O. Sangen, R. Fukae, and M. Kamachi, *Polym. J.*, **21**, 1053 (1989).
18. ASTM, American Society for Testing and Materials, "D5338-92 Test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions", Environmentally degradable plastics, ASTM, 51-59 (1993).
19. C. David, C. De Kesel, F. Lefebvre F, and M. Weiland, *Angew. Makromol. Chem.*, **216**, 21 (1994).
20. Y. Doi and K. Fukuda, *Biodegradable Plastics and Polymers*, p. 601, Elsevier, Amsterdam (1994).
21. R. Solaro, A. Corti, and E. Chiellini, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **6**, 203 (1998).
22. L. Chen, S. H. Imam, S. H. Gordon, and R. V. Greene, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **5**, 111 (1997).
23. L. R. Krupp and W. J. Jewell, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 193 (1992).
24. Y. Doi and K. Fukuda, *Biodegradable Plastics and Polymers*, p. 298, Elsevier, Amsterdam (1994).
25. Y. Doi and K. Fukuda, *Biodegradable Plastics and*

- Polymers*, p. 92, Elsevier, Amsterdam (1994).
26. Y. Tokiwa and A. Iwamoto, *Proceedings of the Annual Meeting 92 of the Fermentation and Bioengineering Society*, 158 (1992).
 27. A. Corti, "Studio sulla biodegradazione di materiali plastici e loro analoghi strutturali a basso peso molecolare", PhD Thesis, University of Pisa (1998).
 28. F. E. Allison, *Soil Sci.*, **106**, 136 (1968).
 29. L. A. Pinck, R. S. Dyal, and F. E. Allison, *Soil. Sci.*, **78**, 109 (1954).
 30. E. Chiellini, A. Corti, B. Politi, and R. Solaro, *J. Polym. Environ.*, **8**, 67 (2000).
 31. S. Matsumura and T. Tanaka, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **2**, 89 (1994).
 32. S. Gartiser, M. Wallrabenstein, and G. Stiene, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **6**, 159 (1998).