

# 고분자의 생분해

류 강 은 · 김 영 백

## 1. 배경 및 생분해성의 정의

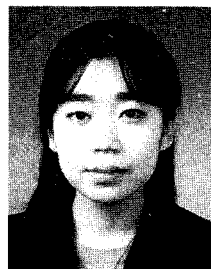
고분자의 생분해라고 하면 많은 독자들이 생소한 느낌을 받을 것으로 생각된다. 고분자는 일반적으로 내구성이 뛰어나고 그러한 내구성이 고분자의 장점 중 하나로만 여겨져 왔기 때문이다. 고분자가 뛰어난 내구성을 가지고 있는 것은 소재로서는 바람직한 일이지만, 좋은 내구성을 가진 고분자는 폐기된 후 분해되지 않아 환경 보호론자들의 비난의 대상이 되고 있다.

고분자의 생산량은 연간 수십억 톤에 이르며,<sup>1</sup> 이 중에서 3분의 1정도가 제품 수명이 짧은 포장재나 일회용품 생산에 사용되고 있다. 포장재와 일회용품은 대부분 현란하게 인쇄되어 있어 이들로부터 발생한 쓰레기는 쉽게 눈에 떨 뿐만 아니라 용도에 따라 회수하여 적절히 처리할 수 없는 지역에 버려진다. 그 결과 산, 강, 바다와 같이 오염물질로부터 보호되어야 할 지역에서 발견되는 쓰레기는 고분자 물질인 경우가 많으며, 그에 따라 마치 합성 고분자 쓰레기가 모든 고형 쓰레기 문제를 일으키는 것처럼 인식되고 있다.

눈에 쉽게 띄이질 않아 일반 사람들의 주의를 크게 끌지 않는 고분자 쓰레기의 문제도 간과할 수 없다. 대표적인 예로 자동차 타이어와 가전 제품의 외장으로부터 발생하는 폐플라스틱을 들 수 있다. 자동차 타이어는 이미 오래전부터 가장 골치 아픈 문제로 알려져 있다. 폐가전제품의 경우에도 우리나라에서 매년 버려지는 개인용 컴퓨터만 100만대 정도에 이를 정도로 양이 엄청나다. 100만대에 이르는 폐개인용 컴퓨터의 부품 재활용율이 2%에 불과하므로 케이스를 비롯한 폐고분자의 재활용율은 그 이하일 것으로 판단된다.

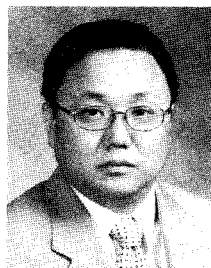
1980년대의 보고에 의하면 매년 고분자 쓰레기로 인하여 희생되는 바다 포유류가 백만 마리가 넘고, 대양에 버려진 고분자 쓰레기는 특정 심연에 쌓이고 있어 장기적으로 이들이 지구에 미칠 영향이 크게 우려된다.<sup>2-4</sup> 바다를 오염시키는 대표적인 고분자 물질은 파손되어 떨어져 나온 그물이며, 많은 바다 생물들이 떨어져 나온 고분자에 몸이 감기거나 떠다니는 고분자 폐기물을 먹이로 오인하고 삼켜 희생된다.

농촌에서의 플라스틱 쓰레기에 의한 피해도 점점 심각해 지고 있다. 해마다 농업에 사용된 플라스틱이 회수되



류강은

1998 충남대학교 미생물학과  
1998~ 충남대학교 대학원 미생물학과  
현재 석사과정



김영백

1981 서강대학교 섬유공학과  
1983 한국과학기술원 화학과(이학사)  
1983~ (주)제철화학 중앙연구소  
1986  
1991 University of Massachusetts at Amherst(박사)  
1991~ The Pennsylvania State University(Post-Doc.)  
1993 배재대학교 신소재공학부 고분  
현재 자학과 부교수

### Biodegradation of Polymers

충남대학교 미생물학과(Kang Eun Ryu, Department of Microbiology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

배재대학교 신소재공학부 고분자학과(YoungBaek Kim, Polymer Sci. & Eng. Dept., Paichai University, 439-6 Doma-2-dong, Seo-ku, Daejeon 302-735, Korea)

지 않고 땅에 묻혀 그 양이 점점 많아지고 있다. 논이나 밭에 묻힌 고분자 조각은 수분, 산소 통과에 영향을 주어 지력을 약화시킬 것이며, 특히 뿌리의 성장에 직접적으로 영향을 줄 것이다. 최근 북한에 제공되었다가 폐사한 소의 내장에서 비닐이나 새끼줄 등이 발견된 것도 땅속에 묻혀버린 분해되지 않는 물질들이 일으키는 문제의 좋은 예이다.

일반적으로 고분자 쓰레기 문제를 고형 쓰레기(플라스틱)에 국한하여 인식하는 경향이 있으나, 눈에 띄지는 않지만 분해되지 않는 수용성 고분자에 의한 환경오염도 역시 심각하게 우려된다. 수용성 고분자는 물에 녹아 있는 상태로 버려지므로 회수하기 어려울 뿐만 아니라 대부분 사용 즉시 자연 환경에 버려지므로 어떤 면으로는 고형 고분자 쓰레기보다 더 심각한 문제를 일으킬 수도 있다. 다행히 수용성 고분자의 경우, 플라스틱에 비하여 생분해되는 경우가 더 많지만 사용량이 증가함에 따라 머지 않은 장래에 이들로 인한 환경오염 문제가 야기될 것으로 예상된다.

1980년대 말 미국의 환경 보호론자들이 중심으로한 세계 각국의 환경 보호단체들이 고분자 쓰레기를 문제 삼았다. 이들은 고분자 쓰레기가 고형 쓰레기의 주범이며, 고분자는 썩지 않아 매립지의 수명을 단축시킴으로써 고분자 쓰레기로 인하여 매립지로 사용할 수 있는 공간이 곧 부족해질 것이라고 주장하였다. 분해성이 없는 고분자를 생산하던 기업들은 이러한 비난에 당황하였으며 분해성 고분자 무용론을 들고 나오기도 하였다. 그 대표적인 회사가 일회용 기저귀를 생산하는 회사들이었다. 미국의 경우 일회용 기저귀 및 유사한 제품이 가장 골치 아픈 고형 쓰레기로 취급되고 있다.

이러한 우려와 비난으로 인하여 여러 국가에서 고분자 쓰레기 발생을 최소화하기 위한 방안을 마련하게 되었는데, 대부분의 경우 일회용 제품의 사용제한, 고분자 쓰레기의 분리수거 및 재활용, 그리고 분해성 재료의 사용 등을 골격으로 하고 있다.

일회용품의 사용제한은 어느 정도 고분자 쓰레기의 양을 줄이는 효과를 거둘 수는 있는 방법이지만, 일회용품만이 고분자에 의한 쓰레기 문제를 발생시킨다고 생각하는 것은 문제가 있다. 이미 언급한 바와 같이 일회용품이 아닌 각종 가전제품과 생활용품도 이미 각 가정에 포화된 현 상태에서는 이들로부터 발생하는 어떠한 폐기품도 고분자 쓰레기의 발생과 직결되기 때문이다.

고분자의 재활용 효율은 쓰레기 분리 수거의 효율에 따라 결정된다. 고분자를 재사용할 만한 상태로 회수할 수 있는 정도, 재생에 따른 품질의 저하, 시민들의 자발적 참여 정도 등을 고려할 때, 고분자 쓰레기의 최대 재활용율은 30% 정도에 머무를 것으로 기대하고 있다. 쓰레기 분리 수거의 효율이 극대화 되고 나면 재활용에 의한 고

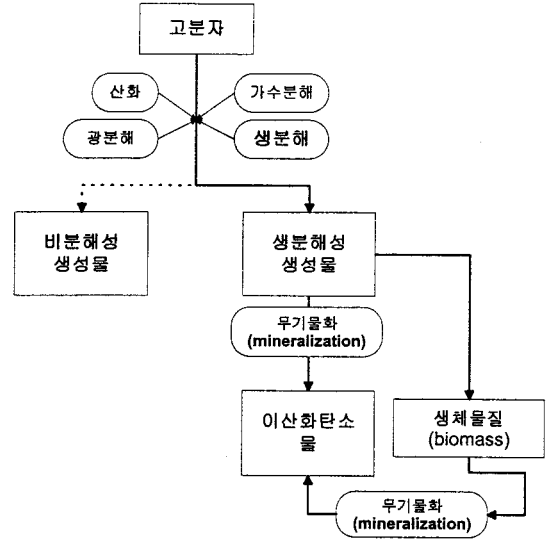


그림 1. Degradation pathways of polymers.

분자 쓰레기 최소화는 한계에 도달하게 될 것이다. 따라서 궁극적으로 고분자 쓰레기에 의한 문제의 해결을 위해서는 고분자의 사용을 아예 금지하여 쓰레기 발생 원인을 제거하거나, 수명을 다한 고분자 제품이 자연적 혹은 인위적으로 분해되도록 하는 것이 바람직하다.

많은 과학자들에 의하여 여러 가지 과정을 통하여 분해되는 고분자가 개발되었다. 이미 알려진 몇 가지 고분자의 분해과정을 그림 1에 그려놓았다. 그림 1에서 보는 바와 같이 고분자의 초기 분해는 여러 가지 과정을 통하여 일어날 수 있다. 일차적으로 분해되어 생성되는 물질이 여전히 분자량이 큰 난분해성 물질이면(그림 1에서 점선 경로) 더 이상 분해되지 않고 지구상에 잔존하게 되지만, 생성되는 물질의 분자량이 충분히 작으면 미생물에 의하여 더욱 분해되어 이산화탄소, 물 및 생체 물질(biomass)로 변환된다. 이러한 과정을 무기물화(mineralization)라고 한다. 생성된 생체 물질은 다시 분해되어 이산화탄소, 물 및 다른 미생물의 생체 물질로 변화되는 과정을 되풀이하게 된다. 깊이 생각해 보지 않더라도 이산화탄소, 물 및 생체 물질로 변환되는 고분자는 그렇지 않은 고분자에 비하여 지구 환경에 미칠 부담이 훨씬 적을 것이다.

그림 1의 어떠한 과정을 통하여 분해가 일어나든지 분해 생성물의 분자량이 충분히 작고(포화탄화수소의 경우 탄소의 수가 20개 정도 이하), 분해 생성물이 자연계에 유해하지 않다면 자연계에는 이들을 무기물화하는 미생물이 존재할 것으로 간주할 수 있다.

이제 고분자의 생분해를 어떻게 정의할 것인가 생각해 보자.

일반적으로 그림 1의 실선으로 연결된 과정을 통한 모

든 분해를 생분해성이라고 생각하는 편이다. 현재 고분자의 생분해성에 대한 ISO 표준을 설정하기 위하여 활동중인 위원회에서도 **그림 1**의 실선으로 나타낸 모든 분해를 생분해라고 정의하려는 경향이 있다.<sup>5</sup> ISO 472의 분해성 플라스틱에 대한 정의를 보면 분해성 플라스틱을 생분해성 플라스틱과 분해성(붕괴성) 플라스틱으로 분류하였다. 생분해성 플라스틱은 “자연계의 박테리아, 곰팡이, 조류와 같은 미생물의 작용에 의하여 더 낮은 분자량을 가진 조각이 생성되면서 분해되는 플라스틱”이며 분해성 플라스틱은 “특정한 조건에서 화학적 구조가 상당히 변화하여 일부 성질을 잃어버리는……”으로 되어 있다. 이러한 생분해 고분자에 대한 정의는 미생물이 고분자의 분해에 있어서 어느 단계에 작용해야 하는지, 분해는 어느 수준까지 일어나야 하는지, 얼마나 빨리 분해되어야 하는지 등에 대한 구체적인 내용은 담지 않고 있다. 물론 이에 관한 세부적인 사항은 생분해성 평가 방법에서 구체적으로 결정되었지만, ISO규정에서는 생분해의 의미를 최대한 광범위하게 해석하려는 경향을 띠고 있다. 이는 생물체의 작용에 의한 변화(생분해)에 대한 간단 명료한 기준을 설정하는 것이 본질적으로 어려운 일이기도 하지만, ISO 표준의 내용에 따라 기업간, 국가간의 이해관계가 복잡하게 얽혀 있고, 가능한 모든 종류의 지구 환경오염을 줄일 수 있는 고분자의 출현을 촉진하기 위한 것으로 생각된다.

그러나 생분해성에 대한 이러한 정의는 지나치게 광범위하여 특히 학술적인 면에서는 여러 가지 혼돈을 불러올 수 있다. 이와 같이 넓은 의미를 부여한 정의에 따르면, 이미 언급한 바와 같이 어떠한 물질이든지 분자량이 작으면 자연계에서 생물체에 의하여 분해(무기물화)될 수 있으므로 어떤 고분자가 생물체의 작용이 없이도 충분히 낮은 분자량물질로 분해되지만 하면 그 고분자에서 생분해가 일어나는 것처럼 되어 버린다. 예를 들어 다른 화합물의 영향이 없이 물과 고분자 사이의 반응에 의하여 가수분해되는 폴리락타이드의 경우, 분해생성물이 무기물화될 수 있으므로 생분해가 일어났다고 할 수 있다는 것이다. 그러나 엄밀한 의미에서 폴리락타이드는 분자량 감소에 미생물이 작용하지 않았으므로 생분해되었다고 하지 않고, 가수분해되었다고 하는 것이 적절할 것이다.

이러한 혼돈을 피하기 위하여 고분자의 생분해성은 생분해되는 고분자와 생분해되지 않는 고분자와의 차이점에 관점을 두고 정의해야 한다. 엄밀하게 고분자의 생분해에 대한 정의를 내려본다면 “생물체가 어떤 고분자의 분자량이 낮아지는 반응(분해)을 촉진하는 원인을 제공하되, 그 원인이 다른 무생물적인 방법으로 얻어낼 수 없는 경우”라고 할 수 있다. 우리가 일반적으로 기대할 수 있는 고분자의 생분해는 각종 야생 생물에 의한 분해이다. 곤충이 고분자를 갉아먹고 무기물화해버리거나, 미생

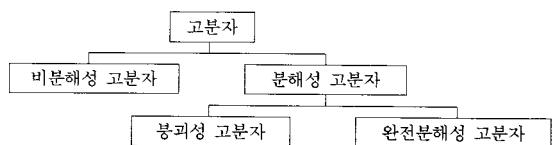
물이 효소를 내어 고분자를 분해시킬 수 있으며, 이들에 의하여 생성되는 부산물 중 일부를 무기물화할 수 있을 것이다. 그러나 현재까지의 대부분의 고분자 생분해에 관한 연구는 미생물의 효소에 의한 분해에 대한 것이며, 사실 현재로서는 효소에 의한 고분자의 분해만이 알려져 있을 뿐이다.

일반적으로 인체 내에서 분해되는 고분자를 생분해성 고분자라고 인식하는 경향이 있으나 그 분해가 인체 외에서도 동일하게 일어난다면 위의 정의에 따라 이들은 생분해성 고분자가 아니다. 사실 이러한 고분자들을 생분해성이라고 하기 어려운 점이 있어서 별도로 생체 소멸성(bioerodible) 고분자라고 부르기도 한다.

일부 기업에서는 고분자의 분해 메카니즘, 생성물의 종류와는 관계없이 자신들의 제품이 조금이라도 자연계에서 분해되기만 하면 생분해성 고분자라고 선전함으로써 일반 사람들이 고분자의 정확한 생분해성이 무엇인지를 제대로 인식하지 못하는 결과를 불러왔다. 이러한 대표적인 예가 전분과 폴리에틸렌의 블렌드였다. 실제로 전분 충전 폴리오레핀에 대한 연구가 활발하던 1980년대 말, 필자가 만났던 한 미국 회사의 연구자는 폴리에틸렌에 30%의 전분이 포함되면 폴리에틸렌도 분해되는 것으로 믿고 있었다. 그러나 이러한 블렌드는 자연계에서 전분만이 분해되어 없어질 뿐, 폴리에틸렌은 그대로 남아 있다는 사실이 밝혀져 더 이상 시장 형성을 하지 못하고 있다. 그러나 국내에서는 아직도 일부 이러한 고분자를 생분해성 고분자로 소비자에게 소개하는 경우가 있는 것으로 알고 있다.

자연과 조화되어 생성되고 완전 분해되어 이산화탄소, 물, 생체 물질 등으로 변환되는 과정을 생물지화학적 순환이라고 한다. 따라서 **그림 1**의 점선으로 연결된 것과 같이 궁극적으로 완전한 분해가 일어나지 않는 고분자를 붕괴성 고분자로, 초기 분해가 어떠한 과정을 통하여 일어나든지 완벽하게 궁극적으로 이산화탄소, 물, 생체 물질 등으로 변환되는 과정을 생물지화학적 순환 고분자 혹은 완전분해성 고분자라고 하는 것이 바람직할 것이다. 일반적으로 생분해되는 고분자는 완전분해성 고분자이며, 본 투고에서의 정의대로 한다면 생분해성 고분자는 완전분해성 고분자의 한 종류이다.

이러한 기준에 의한 고분자의 분류를 **그림 2**에 나타내었다.



**그림 2.** Classification of polymers based on the degradability.

## 2. 고분자 생분해성의 필요성과 문제점

어떠한 물질이든지 생물지화학적으로 순환되지 않는다면 생태계에 영향을 주게 되며, 자연계에 잔존하는 이들에 의한 영향은 심각할 수 밖에 없다. 따라서 완전분해되지 않는 고분자는 환경 오염에 증대한 원인이 될 수 있다.

이미 언급한 바와 같이 생분해되는 고분자 중에서 완전 분해성 고분자가 아닌 예는 보고된 것이 없으나, 그림 1에 표시된 생분해와 가수분해를 제외한 다른 메카니즘에 의한 분해의 경우 완전분해가 되는지는 확실하게 알려져 있지 않다. 광분해, 산화 등을 통한 고분자의 분해는 적용에 있어 무시할 수 없는 문제를 안고 있다. 광분해가 최대한 일어나기 위해서는 버려진 쓰레기가 분해가 일어날 수 있는 한 태양 광선에 잘 노출되어 있어야 하는데, 강, 산, 바다 등에 버려지거나 매립지에 묻힌 광분해성 고분자에는 빛이 닿을 수 없기 때문에 최대한 분해되기는 어렵다. 또한 최대한 광분해되어 생성된 일차 생성물은 분자량이 큰데, 그 이후 이들이 어떻게 변화되는지에 대하여 알려진 바 없다. 산화제를 사용하는 경우에는 산화제가 새로운 오염원을 제공하며, 광분해의 경우와 마찬가지로 산화를 통하여 일어나는 분해도 어디까지 진행되는지 정확히 알려져 있지 않다.

이에 비하여 미생물은 지구상에 매우 널리 퍼져있고, 그 종류가 매우 다양하여 생분해되는 재료는 어디에 버려지든지 미생물에 의하여 분해될 것으로 기대할 수 있다. 따라서 특히 바다, 강, 산 등에 버려진 회수할 수 없는 고분자 쓰레기들이 자연적으로 소멸되기를 기대할 수 있는 가장 이상적인 방법은 생분해라고 할 수 있다.

고분자가 생분해되면 환경에 오히려 해가 될 것이라는 주장도 있다. 생분해성 고분자가 환경 오염을 일으키지 않는다는 생각으로 사용자들이 고분자 쓰레기를 아무렇게나 처리할 수 있으며, 분해성 고분자는 현재 고분자 쓰레기의 양을 줄이기 위하여 행하고 있는 고분자 재활용에 방해될 것이 명백할 뿐만 아니라, 생분해되는 고분자가 대량으로 버려지면 그 고분자를 분해하여 생존하는 미생물이 그 지역에서 번성하게 됨으로써 생태계의 불균형이 발생할 수 있다는 것 등이 이들의 주장이다.

이러한 주장도 일리가 없는 것은 아니지만 아직 밝혀지지 않은 문제일 뿐만 아니라, 이러한 문제가 발생하더라도 적절히 대비하여 해결할 수 있을 것으로 보인다. 그러나 어떠한 경우이든지, 회수할 수 없는 쓰레기의 원인이 되는 제품에는 생분해성 고분자를 사용하는 것이 바람직할 것이다. 그러한 제품에는 각종 일회용품, 일회용 문구류, 전화카드, 신용카드 등 우리 주변에서 얼마든지 찾아볼 수 있다.

생분해성 고분자가 내구성을 요하는 제품의 생산에도 필요할 것인가? 이에 대한 의견은 엇갈릴 수 있겠으나

이미 언급한 바와 같이 생활 수준의 향상으로 각종 전자 제품을 비롯하여 고분자 외장을 가진 제품이 가정마다 포화되어 있어, 막대한 양의 폐기품이 발생하고 있는 현실에서 한번쯤 그 대책을 생각해 볼 수는 있을 것이다. 어떠한 상품이던 영구한 내구성을 가진다면 이상적이겠지만 사실 그러한 제품은 거의 없으며, 우리의 생활과 밀접한 제품 중에서 수명이 20년 이상일 것으로 기대되는 것은 많지 않다. 더구나 빠른 기술의 발달로 인하여 신제품의 수명이 점차 짧아지고 있어, 소비자들이 제품을 사용하는 기간이 점점 짧아지고 있는 실정이다. 이러한 제품으로부터 발생하는 쓰레기 문제를 해결할 수 있는 가장 이상적인 방안은 제품에 따라 예상되는 수명이 지나면 미리 설계된 과정에 따라 변질, 분해되어 없어지도록 고안된 재료를 사용하는 것이다. 제품을 제조한 재료에 마치 시한 폭탄과 같이 일정 시간이 지나면 변질을 일으키는 장치를 마련하거나, 외부에서 주어지는 자극을 신호로 하여 분해가 일어날 수 있도록 할 수 있다면 수명이 긴 제품의 생산에도(설계된) 분해성 고분자를 사용할 수 있을 것이다.

분해성 고분자에 대한 연구는 상당히 수행되었으나, 이들의 상업성에는 아직도 큰 문제가 있다. 분해되는 고분자는 (1) 성질은 우수하지만 가격이 높은 종류와 (2) 가격은 저렴하지만 성질이 우수하지 못한 종류의 두 가지 중 하나에 속한다. 뒤에서 설명할 미생물 폴리에스터가 대표적인 (1)의 예이며, 전분이나 셀룰로오스 유도체 등이 (2)의 예이다. 분해성 고분자가 개척해 나갈 시장은 향후 일반 고분자의 가격 동향과 세계 각국의 난분해성 쓰레기 처리 정책에 따라 좌우될 것이다.

## 3. 고분자의 생분해

자연계의 생물에 의하여 합성된 고분자들은 아주 오랜 시간동안 지구상에 존재하였기 때문에 이들을 분해할 수 있는 효소를 생산하는 미생물이 출현할 수 있는 충분한 시간이 있었으나, 합성 고분자는 지구상에 처음 나타난 것이 수 십년에 지나지 않아 미생물들이 이러한 고분자를 분해할 수 있는 체계를 갖출 충분한 시간이 없었으므로 분해되는 경우가 많지 않다.

앞서 설명한 바와 같이 고분자의 생분해는 고분자의 초기 분자량 감소가 미생물의 작용에 의하여 일어나는 분해이며 이러한 생분해는 미생물에 의하여 분비되는 효소를 촉매로 하여 산화, 가수분해 등의 반응이 일어나 진행된다.

효소에 의한 고분자의 가수분해는 두 단계로 진행된다. 우선 미생물이 체외로 분비한 효소가 고분자에 결합하고, 그 다음에 효소가 가수분해를 촉진시키는 것이다. 이때 효소가 고분자를 공격하는 위치에 따라 *exo* 형태 및 *endo*

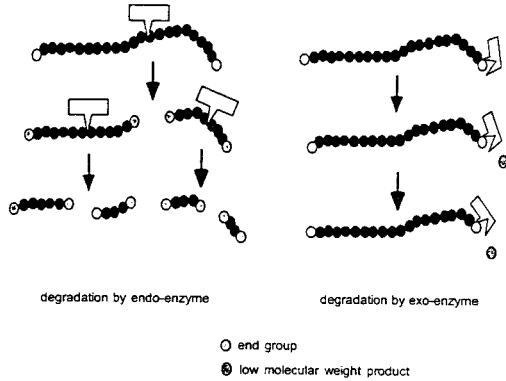


그림 3. Degradation of polymers by *exo*- and *endo*-enzymes.

형태의 두 가지 형태가 있다(그림 3). *Exo*형태의 경우에는 효소가 고분자 사슬의 말단을 공격하는데, 고분자 사슬의 양쪽 말단이 다른 화학구조를 가진 경우 한 쪽을 선호하는 경우도 있다. 이와는 달리 *endo*형태의 효소는 고분자의 아무 위치나 공격하여 고분자를 분해한다. 이러한 메카니즘의 결과로, *exo*효소에 의한 분해에서는 분자량이 작은 단량체, 이단량체 등의 분해 산물이 얻어진다. 반면 *endo*효소에 의한 분해에서는 단량체, 이량체 등의 저분자량 물질의 발생이 더 지연된다. 고분자에 따라 두 가지 형태의 효소가 모두 작용하여 매우 빠른 분해가 일어나기도 한다.

### 3.1 생분해성에 대한 고분자의 일반적인 성향

고분자의 특성에 따라 생분해성이 다를 것은 당연할 것이다. 어떠한 고분자가 더 잘 분해될 것인지는 직관적으로 예측할 수도 있으며 보고된 많은 결과들이 이러한 예측과 잘 일치한다. 그러한 일반적인 성향을 정리해 보면 다음과 같다.

- (1) 천연 고분자는 분해성을 가진 경우가 많다.
- (2) 가수분해가 일어날 수 있는 에스터, 아마이드, 우레탄 등으로 결합된 고분자는 생분해되기 쉽다.
- (3) 친수성 고분자가 소수성 고분자보다 생분해되기 쉽다.
- (4) 결사슬을 가진 고분자는 그렇지 않은 고분자에 비하여 생분해되기 어렵다.
- (5) 결정성이 낮은 고분자가 생분해되기 더 쉽다.
- (6) 분자량이 낮을수록 생분해되기 쉽다
- (7) 사슬의 유동성이 좋을수록(유리전이온도가 낮을수록) 분해성이 좋다.

천연 고분자는 분해성을 가지지만 합성 고분자는 분해성을 가지지 못하는 것은 이미 언급하였다. 이때 천연 고분자에 천연 고무나 울칠과 같은 예는 포함되지 않는다. 우리가 사용하는 천연 고무는 인위적으로 가교된 상태이며 울칠은 천연 상태에서는 단량체로만 존재한다. 에스터, 아마이드, 우레탄 등은 가수분해될 수 있는 물질이며

폴리에틸렌과 같이 쉽게 분해되기 어려운 결합만을 가진 경우에 비하여 더 쉽게 분해될 것은 당연하다고 할 수 있다. 분해되는 것으로 알려진 분자량이 낮은 포화탄화수소의 경우 미생물에 의하여 알코올, 카복실산 등 여러 형태로 변화된 후에 소화될 것이므로 분해과정이 훨씬 복잡하게 된다. 가수분해는 효소와 수분이 고분자 분자와 더 많이 접촉할 수 있으면 더 잘 일어날 것이므로 더 높은 친수성을 가진 고분자가 더 쉽게 생분해될 것이다. 분자량이 낮은 고분자는 분자량이 높은 고분자에 비하여 더 많은 말단기를 가지고 있으므로 특히 *exo*효소에 의한 분해가 빨리 일어날 것이며, 결정성이 낮은 고분자, 더 낮은 유리전이온도를 가진 고분자 등과 자유부피가 더 많아 수분이나 효소와 더 쉽게 접촉할 것이므로 더 쉽게 가수분해된다.

친수성이 높지 않아 물에 용해되지 않거나 전혀 팽윤되지 않는 생분해성 고분자의 생분해는 불균일한 상태에서 진행하게 된다. 이러한 경우 고분자 분해 효소도 분자량이 크므로 효소가 고분자의 내부로 침투할 수 없으며, 그 결과 효소는 고분자의 표면에만 영향을 주게 된다. 따라서 친수성이 낮은 고분자의 분해는 고분자의 표면으로부터 진행되며 분해 생성물의 분자량이 작으면 물에 녹아나가 버리게 된다. 따라서 효소에 의한 고분자의 분해는 시료의 무게 감소를 동반하지만 남아 있는 고분자의 분자량은 그다지 변화하지 않게 된다.

이와는 달리 단순히 물 분자의 공격에 의하여 가수분해되는 고분자의 경우에는 가수분해가 고분자 시료의 표면은 물론 물 분자가 고분자 시료의 내부로 침투하여 고분자의 내부에서도 분해가 일어날 수 있다. 내부에서 생성된 분해 산물이 확산하여 시료의 표면으로부터 떨어져 나가는 데에는 상당한 시간이 소요될 것이므로 효소에 의한 생분해에서와는 달리 분자량이 낮은 분자가 시료 내에 존재하게 된다. 따라서 남아 있는 시료의 분자량을 측정하면 원래의 분자량보다 낮은 분자량을 얻게 된다. 즉, 화학적인 분해가 일어나면 생분해가 일어나는 경우에 비하여 시료의 무게는 더 천천히 감소하지만 분자량은 더 빨리 감소하게 된다.

### 3.2 천연 고분자 및 그 유도체

천연 고분자들은 본질적으로 생분해성을 가지고 있다. 여러 가지의 다른 기능을 가진 수 많은 종류의 천연 고분자가 존재하지만 이들 중에서 상업적으로 관심을 끄는 고분자는 몇가지 되지 않는다.

#### 3.2.1 폴리사카라이드(사카라이드)

탄수화물은 지구상에서 가장 풍부한 생체 분자이다. 광합성에 의하여 매년 천억톤의 이산화탄소와 물이 셀룰로오스와 다른 식물성 물질로 변환된다. 폴리사카라이드는 글리칸이라고 불리기도 하는데, 사카라이드 단위체의 종류, 사슬의 길이, 반복기를 연결하는 O-글라이코시딕 결

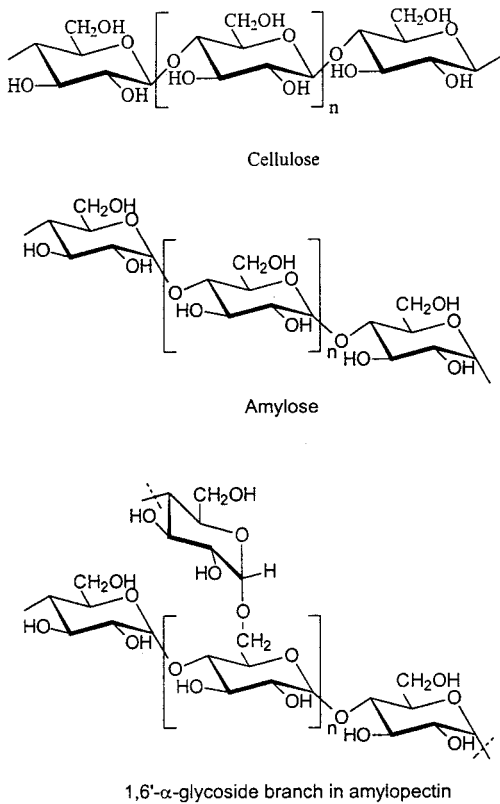


그림 4. Cellulose, amylose and amylopectin.

합의 형태, 가지친 정도에 따라 다른 폴리사카라이드가 존재한다. 사카라이드 단량체의 종류가 다양하고 여러 가지 방식으로 O-글리코사이드가 결합되어 있어 매우 다양한 폴리사카라이드가 존재한다. 폴리사카라이드는 미생물, 식물, 조류 및 해초류와 동물 등에서 얻어지며 그 근원에 따라 여러 종류로 분류된다. 가장 널리 알려져 있는 셀룰로오스, 전분 및 키틴/키토산에 대하여 살펴보자. 셀룰로오스, 아밀로오스 및 아밀로펙틴의 구조가 그림 4에 그려져 있다.

### 3.2.2 셀룰로오스

셀룰로오스는 식물 세포 벽을 이루고 있는 물질로 결정성과 분자량이 매우 높아서 단단하며 용해성이 낮다. 함유하고 있는 하이드록실기 때문에 매우 강한 수소결합을 하고 있으며, 수소결합으로 인하여 셀룰로오스는 용융되지 않고 일반적인 용매에 용해되지 않아 자연적인 실험 형태로 사용할 수 밖에 없다. 산업적으로 사용되는 셀룰로오스 플라스틱은 수소 결합을 제거하기 위하여 하이드록실기에 다른 물질을 결합시킨 유도체들이며, 이들은 일반적인 처리가 가능하다. 셀룰로오스 유도체들은 치환 정도에 따라 다른 성질과 다른 생분해성을 가진다. 셀룰로오스를 분해하는 효소를 셀룰라제라고 하며, 셀룰로오스의

효소에 의한 분해는 셀룰라제들 사이의 상승효과에 의해 영향을 받는다. 셀룰라제는 호기성 부생생물, 혐기성 반추세균 및 혐기성 고온포자형성 세균을 포함한 섬유소분해 미생물에 의하여 생성되며 식물을 분해하는데 중요한 역할을 한다. 아밀라제와 마찬가지로 셀룰라제도 *endo* 활성을 가진 종류와 *exo* 활성을 가진 두 종류가 존재한다. 효소에 의한 분해는 셀룰로오스의 성질에 크게 의존하는데, 화학적이나 물리적인 처리를 통하여 셀룰로오스의 결정성을 파괴시키고, 분자량을 낮춤으로써 효소가 결합할 수 있는 표면적을 증가시키면 분해율이 높아진다.

### 3.2.3 전분

전분은 자연계에 매우 풍부한 부분 결정성 폴리사카라이드이다. 식물의 탄소 저장 물질이며 선형인 아밀로오스와 가지친 아밀로펙틴의 두 가지 형태로 존재하며 그 양은 식물의 종류에 따라 다르다.<sup>6</sup> 아밀라제로 알려진 전분 분해 효소는 많은 미생물들에 의하여 생성되며, 그 종류에 따라 분해하는 전분이 다르다. 아밀라제는 두 가지의 방식으로 작용한다. *endo* ( $\alpha$  아밀라제)는 (1-4) 결합만을 가수분해하며 아밀로오스를 무작위로 공격하여 최종적으로는 글루코오스와  $\alpha$  말토오스를 생성한다. *exo* ( $\alpha$  아밀라제)도 (1-4) 결합만을 가수분해하지만 환원되지 않는 말단에만 작용하여 글루코오스를 생성한다.  $\alpha$  아밀라제와  $\beta$  아밀라제 모두 (1-6) 결합을 분해할 수 없으므로 가지를 가지고 있는 아밀로펙틴의 가수분해 생성물에는 분해되지 않는 (1-6) 결합을 가진 가지친 텍스트린이 포함되어 있다. 아밀로펙틴의 1 $\rightarrow$ 6가지 결합이 글루코시다제의 의하여 분해가 되더라도 아밀로펙틴이 아밀로오스보다 분해가 잘 되지 않는 것은 가지친 구조때문이다. 글리코시다제는 폴리사카라이드 사슬에 들어 있는 O-글라이코실, N-글라이코실 혹은 O-글라이코실결합을 분해할 수 있는 효소이며 종류에 따라 다른 위치를 공격한다.<sup>7,8</sup> 포스포릴라제는 아밀로오스 분자의 환원되지 않는 말단으로부터  $\alpha$ -D-글루코오스-1-포스페이트의 포스포로스가 분해되어 나오는 반응을 촉진한다.

셀룰로오스와 마찬가지로 전분의 생분해 역시 고분자의 결정성과 효소가 결합할 수 있는 표면적에 많이 영향을 받는다.

최근 전분 유도체를 주성분으로 하는 열가소성 물질이 소개되었는데, 이들은 수분이 있는 조건에서 쉽게 분해되며, 그 성질도 일반적인 플라스틱에 비할 정도이다.<sup>9</sup>

### 3.2.4 키틴 및 키토산

D-글루코사민의 N-아세틸아미드로 구성된 키틴과 키틴을 가수분해하여 아세틸기를 제거하여 얻어지는 키토산은 효소에 의한 분해만이 일어난다. 키틴은 곤충과 갑각류의 각질을 구성하고 있다. 이들은 주로 리소자임에 의하여 분해가 일어나며,<sup>10,11</sup> 상온에서 효소가 들어 있지 않는 중성 수용액에 노출된 키틴이나 키토산은 거의 분해

되지 않는다.<sup>12</sup> 쥐의 피하에 삽입된 키토산, 키틴 및 탈아세틸 유도체의 분해 실험에서 키토산은 거의 생분해되지 않았으나 키틴 및 탈아세틸화 유도체는 체내의 어느 부위에나 존재하는 리소자임에 의하여 생분해되는 것으로 보고 되었다.

### 3.2.5 미생물 폴리에스터

많은 종류의 미생물들은 세포 내 저장물질로 폴리(3-하이드록시알카노에이트) (PHA)를 생산하여 체내에 보관한다. PHA는 폴리프로피오네이트를 주사슬로 하고 3위치에 치환기를 함유한 구조를 가지고 있는데(그림 5), 모든 단량체가 R 배열을 한 아이소택틱 고분자라는 것이 가장 큰 특징이다. 실험실에서 합성된 S 배열을 일부 함유한 폴리(3-하이드록시뷰티레이트)는 분해가 되지 않아 생분해성에 택티시티가 매우 중요한 것으로 알려져 있다.<sup>13</sup> 자연계에 가장 풍부하게 존재하는 PHA는 R기가 메틸인 폴리(3-하이드록시뷰티레이트) (PHB)이며 실험실에서 인위적으로 매우 다양한 종류의 R기를 함유한 PHA가 미생물로부터 생합성되었다. 또한 4-하이드록시뷰티레이트와 3-하이드록시뷰티레이트를 공단량체로 하는 고분자도 생합성되었으며 특히 3-하이드록시뷰티레이트와 3-하이드록시발러레이트의 공중합체(PHBV)는 우수한 성질을 가지고 있어서 산업계의 큰 관심을 끌고 있다.

세포 내에 저장물질로 축적된 PHA의 분해는 세포 내에 존재하는 가수분해 효소에 의하여 분해된다. PHA를 분해하는 효소에는 세포 내부에 저장된 고분자를 분해하는 효소와 미생물의 체외에 존재하는 PHA를 분해하도록 외부로 분비되는 효소가 있다. 또 효소가 분해를 일으키는 위치에 따라, 탄소 골격의 끝부분부터 잘라내는 *exo* 형태와 탄소 골격의 중간 중간을 무작위적으로 잘라내는 *endo* 형태의 효소가 존재한다. 다양한 종류의 미생물들은 PHA를 생합성하기도 하지만, PHA를 분해할 수 있는 PHA 분해효소를 분비하기도 한다. 분비된 효소는 자신이 합성한 PHA를 분해할 수도 있고 다른 미생물들에 의해서 합성된 PHA를 분해하기도 한다.

PHA의 생분해에 대한 연구는 대부분 PHB를 대상으로 주로 하였다. 다른 고분자의 경우와 마찬가지로 고분자의 결정성이 분해 속도에 큰 영향을 미친다. 그림 6(a)는 3-하이드록시뷰티레이트와 3-하이드록시발러레이트를 1:1의 비율로 함유한 PHBV 필름의 분해되기 전 표면을 찍은 전자현미경 사진이며, 그림 6(b)는 동일한 고분자를 토양에서 72시간, 그림 6(c)는 약 1주일동안 분해시킨 후의 표면을 찍은 사진이다. 이 사진들은 초기에 분해된 부분의 분해 속도가 초기에 분해되지 않은 부분의 분해보다 더 빠름을 보여주는데, 그 이유는 분해되지 않은 부분은 결정성이 높은 부분일 뿐만 아니라 분해가 일어남에 따라 분해되는 부분의 표면적이 더 넓어짐으로써 분해가 빨라지는 효과가 있기 때문이다. 최근 PHB이외

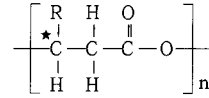
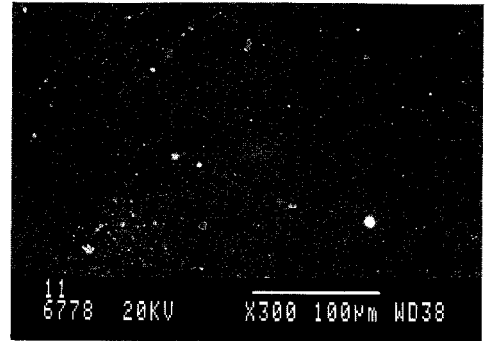
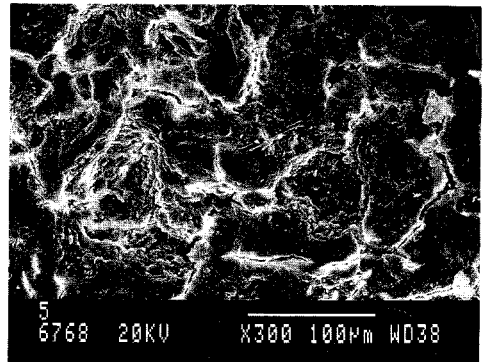


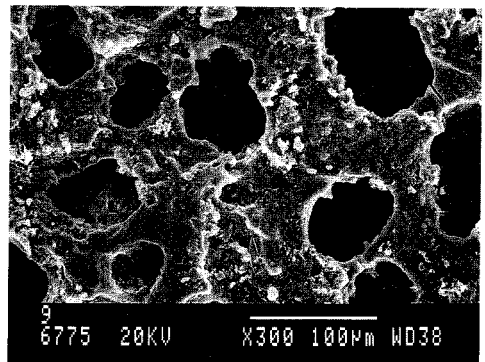
그림 5. The structure of poly(3-hydroxyalkanoate).



(a)



(b)



(c)

그림 6. Films of PHBV containing 50% of 3HV units degraded in soil: (a) 0 h, (b) 3 days, (c) 7 days.

의 더 긴 알킬 끝자리를 가진 PHA에 대한 분해성 연구도 수행되었다.<sup>14</sup> R기가 길어짐에 따라 친수성의 감소로 생분해되는 속도가 더 낮아진다. 그러나 다른 여러 가지

활성기를 함유한 고분자의 생분해성에 대한 연구는 알려진 것이 없다.

### 3.3 합성 고분자의 생분해

#### 3.3.1 폴리올레핀

분자량이 큰 폴리올레핀이 미생물에 의하여 분해된다고 보고된 예는 없다. 다만 파라핀이나 분자량이 매우 낮은 폴리에틸렌이 몇 가지 미생물에 의하여 소화될 수 있는 것으로 보고되었다.<sup>15</sup> 따라서 폴리에틸렌과 같은 폴리올레핀의 중간 중간에 광분해, 가수분해 등에 의하여 분해될 수 있는 활성기를 투입하거나 폴리올레핀을 산화시켜 생분해가 일어날 수 있을 정도로 충분히 낮은 분자량을 가진 분해 산물이 생성되도록 할 수 있다면, 분해되는 폴리에틸렌을 제조할 수 있을 것이다. 그러나 이러한 분해는 본 투고에서 다루고자 하는 고분자의 생분해에 포함되지 않으므로 구체적으로 논하지 않고자 한다.

전분과 혼합된 폴리에틸렌은 전분만이 생분해되고 폴리에틸렌은 분해되지 않는 것으로 밝혀졌다. 자연계에서 폴리에틸렌이 산화를 통하여 변화된다는 보고도 있었으나,<sup>16</sup> 최종적으로 완전 분해된다는 증거가 제시된 경우는 전혀 없다. <sup>14</sup>C를 함유한 폴리에틸렌의 respirometer에서의 분해를 연구한 한 보고서에서 폴리에틸렌이 미생물에 의하여 생분해되는 증거가 얻어지기도 하였으나 그러한 분해는 매우 미약한 것으로 생각된다.<sup>17</sup> 폴리스타이렌과 공중합체들은 미생물에 의하여 조금은 공격받을 수 있는 것으로 보고된 바 있다.<sup>18</sup> 리그닌에 그래프트된 폴리스타이렌은 리그닌을 소화하여 자랄 수 있는 곰팡이에 의하여 공격받는 것으로 보고되었다.<sup>19</sup> 이때 리그닌을 분해시키는 과산화효소(peroxidase enzyme)가 폴리스타이렌의 주가지와 고리를 공격하는 것으로 추정하고 있다.

폴리올레핀 중에서 예외적으로 우수한 생분해성을 가지는 고분자는 폴리(비닐 알콜)이다. 폴리(비닐 알콜)은 다른 폴리올레핀에 비하여 친수성이 월등히 높아 물에 용해되며 수분이 많은 환경에서 쉽게 생분해된다. 폴리(비닐 알콜)은 우선 다이케톤으로 산화되고 탄소-탄소 결합이 끊어지면서 진행되는 두 단계의 효소반응에 의하여 분해된다.<sup>20</sup>

#### 3.3.2 폴리에테르

폴리에테르는 폴리올레핀에 비하여 친수성이 높으며 일부 폴리에테르는 물에 용해되기도 한다. 폴리(에틸렌 글리콜)은 20,000달톤까지의 분자량을 가진 폴리(에틸렌 글리콜)을 단일 탄소원으로 하여 살 수 있는 bacterioides를 비롯하여 매우 많은 종류의 미생물에 의하여 분해되는 것으로 알려졌다.<sup>20,21</sup>

폴리(에틸렌 글리콜)의 분해에는 체외 고분자 분해효소가 관여하는 것으로 믿어지지만 이러한 분해효소를 한번도 분리한 적은 없다. Bacterioides는 폴리(프로필렌 글리콜)은 분해하지 못하는데, 이는 고분자 분해효소가

구조에 민감한 특성을 가지고 있음을 보여준다.

#### 3.3.3 폴리에스터

여러 가지 합성 폴리에스터가 미생물에 의하여 분해된다.<sup>22</sup> 일반적으로 지방족 폴리에스터가 방향족 폴리에스터보다 더 쉽게 생분해된다. 폴리(알파-하이드록시에시드)는 체내에서 쉽게 분해되지만 효소가 작용하지 않는다.<sup>23-25</sup> 그러나 일부 지방족 폴리에스터들은 비특정 곰팡이의 리파아제에 의하여 가수분해되는 것으로 보고되었다.<sup>20</sup>

바이오놀레 (Bionole)라고 알려져 있는 지방족 다이올과 다이에시드로부터 얻어진 폴리에스터는 1930년대 Carothers에 의하여 처음 합성된 고분자이지만 분자량이 낮고 성질이 좋지 않아 관심을 끌지 못하였으나 일본의 소화 고분자에 의하여 다시 생분해성 고분자로 개발되었다. 이 고분자는 단량체의 구조 및 노출된 환경에 따라 변화하는 생분해성을 나타낸다.<sup>26</sup>

폴리카프로락톤의 경우 곰팡이에 의한 생분해가 집중적으로 연구되었는데 전자 현미경을 통한 관찰에서 폴리카프로락톤의 비결정성 부위가 더 잘 분해됨이 밝혀졌다.<sup>27</sup> 체내에서의 폴리카프로락톤의 분해는 단순한 가수분해이며 가수분해된 산물은 세포에 의하여 흡수된 후 분해되는 것으로 밝혀졌다.<sup>28</sup>

#### 3.3.4 폴리아마이드

상업적으로 생산되는 폴리아마이드(나일론)는 생분해되지 않지만, 많은 종류의 치환된 폴리아마이드나 분자량이 낮은 폴리아마이드는 그 고분자의 친수성에 비례하는 속도로 가수분해된다.<sup>22</sup> 이때 여러 가지의 프로티아제가 분해에 관여함이 밝혀졌다.

비특정 단백질 분해효소에 의하여 공격받을 수 있는 폴리아마이드 결합을 가진 고분자를 개발하기 위한 노력이 경주되었는데, 폴리(아마이드-에스터), 폴리(아마이드-우레탄), 폴리(에스터-우레탄) 등이 미생물의 체외 단백질 분해효소인 서브틸리신에 의하여 가수분해됨이 밝혀졌다.<sup>29</sup> 합성된 단백질 유사물질들도 단백질 분해효소에 의하여 분해될 수 있다. 예를 들어 폴리(L-글루탐산)은 *exo*와 *endo* 프로티아제에 의하여 분해된다.<sup>30</sup> 가교되거나 치환기를 함유한 폴리(L-글루탐산)은 파파야 열매에 함유된 효소인 파파인에 의하여 분해가 촉진되는데 그 분해 속도는 가교도에 따라 결정된다.<sup>31</sup> 여러 가지 수용성  $\alpha$  아미노산 공중합체의 생체 내에서의 *endo* 펩티다제에 의한 분해가 연구되었으며 그 결과 공중합체의 조성과 결합의 종류에 따라 분해성이 달라짐이 관찰되었다.<sup>32</sup> 새로운 수용성 생분해성 고분자로 관심을 끌고 있는 폴리(아스파틱산)은 합성 방법에 따라 달라지는 구조를 가지고 있다. 즉, 합성 방법에 따라 가치가 형성되며 가치친 정도에 따라 다른 생분해성을 보인다.<sup>33</sup> 아스파틱산을 가열하여 합성된 폴리(아스파틱산)의 생분해에는 *exo*와 *endo* 펩티다제가 모두 관여하는 것으로 보고되었다.<sup>34</sup>



#### 4. 생분해 측정 방법

플라스틱의 생분해를 측정할 수 있는 방법에는 여러 가지가 존재하지만 본질적으로 표준화에 어려움을 가지고 있다. 수용성 플라스틱은 주로 생물학적 산소요구량(BOD), 탄산가스 생산량 테스트 등에 의하여 그 분해성이 평가된다. 비수용성 플라스틱은 그 분해성의 평가방법이 어렵고 아직 완전히 정립되지 않은 상태에 있다. 현재까지 이용되고 있는 방법으로는 효소, 미생물, 산소 소모량의 측정 그리고 토양에 의한 분해성 평가방법 등이 있다. 효소에 의한 분해성 평가방법은 아밀라제, 셀룰라제, 그리고 프로티아제 등 가수분해 효소의 작용결과 효소처리 전과 후의 무게 손실 변화, 표면상의 변화, 분자량의 변화 등을 측정하는 방법이다. 미생물에 의한 분해성 평가에서는 곰팡이나, *bacillus* 등의 미생물을 이용하여 플라스틱을 분해시키는데, 이 때 수반되는 증량감소, 현미경 관찰, 분자량 감소, 그리고 물질 저하 등을 분석하여 평가하며 플라스틱 재료의 분해성을 일차적으로 평가하는 데 좋다. 산소 소모량의 측정 방법은 respirometer를 사용하여 고분자와 균주를 같이 배양시켜 균주가 고분자를 탄소원으로 사용하면서 소모하는 산소의 양을 측정하여 생분해도를 측정하는 방법이다. 토양에 의한 평가방법은 토양 중에 시료를 매립하고 일정 기간이 경과한 후에 시료를 회수하여 시료의 질량 변화, 물성 변화, 시료 표면의 토양 미생물 생육여부를 관찰하여 분해정도를 평가하는 방법이다. 특정 미생물이나 효소를 이용하는 방법이 그 평가 기간은 짧은 장점이 있으나 실제의 자연 환경을 반영하고 있다고 보기는 어려운 반면, 토양매립의 경우 시료를 실제의 자연 환경에 노출시키므로 자연환경에서의 분해정도를 비교적 정확히 평가하는 장점이 있다.<sup>35</sup> 토양 매립 방법에는 야외 토양 층에 매물시험, 바닷속에 침지시험, 그리고 일정한 토양을 혼합하여 항온실에서 유지하는 시험 등이 존재한다. 미국의 ASTM, 일본의 MITI에도 생분해성 평가에 대한 여러 가지 표준 시험 방법이 마련되어 있으며<sup>36</sup> ISO에서의 생분해성 플라스틱의 분해성 측정 방법에 대한 표준화 작업은 현재 진행 중에 있다.

#### 참 고 문 헌

1. A. M. Thayer, *Chem. Eng. News*, Jan. 30 (1989).
2. M. Bean, *Mar. Poll. Bull.*, **18**, 357 (1987).
3. R. Leaversuch, *Mod. Plast.*, Aug., 52 (1987).
4. A. Pruter, *Mar. Poll. Bull.*, **18**, 305 (1987).
5. H. Sawada, *Polymer Degradation and Stability*, **59**, 365 (1998).
6. J-C. Huang, A. S. Shetty, and M-S. Wang, *Adv. Polym. Technol.*, **10**, 23 (1990).

7. K. Park, W. Shalaby, and H. Park, "Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery", Technomics, Lancaster, 1993.
8. W. Shalaby and K. Park, "Chemical Modification of Proteins and Polysaccharides and Its Effect on Enzyme-Catalyzed Degradation", in "Biomedical Polymers", S. Shalaby, ed., p. 213-258, Munich, Hanser Publishers, 1994.
9. P. J. Hocking, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C32**, 35 (1992).
10. C. Yomota, T. Komura, and T. Kimura, *Yakugaku Zasshi*, **110**, 442 (1990).
11. K. Y. Lee and W. H. Park, *Biomaterials*, **16**, 1211 (1995).
12. K. Tomihata and Y. Ikada, *Biomaterials*, **18**, 567 (1997).
13. J. E. Kemnitzer, S. P. McCarthy, and R. A. Gross, *Macromolecules*, **25**, 5927 (1992).
14. D. S. Sivia, W. A. Hamilton, and G. S. Smith, *Physica*, **B173**, 21 (1991).
15. T. F. Cooke, *J. Polym. Eng.*, **9**, 171 (1990).
16. E. Chiellini, F. Cioni, R. Solaro, G. Vallini, G. A. Corti, and A. Pera, *J. Environ. Polym. Degradation*, **1**, 167 (1993).
17. A. C. Albertsson, *Eur. Pol. J.*, **16**, 623 (1990).
18. M. D. Faber, *Enzyme Microb. Technol.*, **1**, 226 (1979).
19. O. Milstein, R. Gersonde, A. Hutlemann, M-J. Chen, and J. Meister, *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**, 3225 (1992).
20. R. W. Lenz, *Adv. Polym. Sci.*, **107**, 1 (1993).
21. D. F. Dwyer and J. M. Tiedje, *Appl. Environ. Microbiol.*, **53**, 852 (1986).
22. T. F. Cooke, *J. Polym. Eng.*, **9**, 171 (1990).
23. T. St Pierre and E. Chiellini, *J. Bioact. Compatible Polym.*, **1**, 467 (1987).
24. T. St Pierre and E. Chiellini, *J. Bioact. Compatible Polym.*, **2**, 4 (1987).
25. T. St Pierre and E. Chiellini, *J. Bioact. Compatible Polym., J. Bioact. Compatible Polym.*, **2**, 238 (1987).
26. T. Fujimaki, *高分子*, **45**, 141 (1996).
27. W. Cook, J. A. Cameron, J. P. Bell, and S. J. Huang, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **19**, 159 (1989).
28. S. C. Woodward, P. S. Brewer, F. Moatmed, A. Schindler, and C. G. Pitt, *Journal of Biomedical Materials Research*, **19**, 437 (1985).
29. S. J. Huang, M. S. Roby, C. A. Macri, and J. A. Cameron, in "Biodegradable Polymers and Plastics", M. Vert, J. Feijen, A. Albertsson, G. Scott, and E. Chielline, eds., p. 147-157, Redwood Press, 1992.
30. S. Yoshioka, K. Lwaki, Y. Hayashi, Y. Aso, Y. Takeda, and M. Uchiyama, *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 4951 (1988).
31. V. Skarada, F. Rypacek, and M. Ilavsky, *J. Bioact. Compatible Polym.*, **8**, 24 (1993).
32. T. Hayashi, Y. Iizuka, M. Oya, and M. Iwatsuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 222 (1991).
33. S. Roweton, S. J. Huang, and G. Swift, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **5**, 175 (1997).
34. D. D. Alfred et al., *J. Environ. Polym. Degrad.*, **2**, 225(1994).
35. T. M. Aminabhavi and R. H. Balundge, *Polym-Plast. Technol. Eng.*, **29**, 235 (1990).
36. ASTM D5209-92 (1992); ASTM D5210-91 (1991); ASTM D5247-91 (1991); ASTM D5271-92 (1992); ASTM D5338-92 (1992); ASTM D5929-96 (1996); ASTM D 5526-94 (1994); ASTM D 5511-94 (1994); JIS K6950-1994 (1994).