

페타이어 분말의 *Acidithiobacillus* 종에 의한 탈황 메커니즘

박세호 · 이민지 · 김동학 · 이재열 · 양선아* · 방대석† · 지광환†

금오공과대학교 화학소재융합학부, *계명대학교 식품보건학부
(2015년 4월 22일 접수, 2015년 5월 27일 수정, 2015년 5월 28일 채택)

Desulfurization Mechanism of Waste Tire Rubber by *Acidithiobacillus* Species

Se-Ho Park, Minji Lee, Donghak Kim, Jae-Yeul Lee, Seun-Ah Yang*, Daesuk Bang†, and Kwang-Hwan Jhee†

School of Science and Engineering of Chemical Materials, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

*Faculty of Food Science and Public Health, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received April 22, 2015; Revised May 27, 2015; Accepted May 28, 2015)

초록: 페타이어(WTR)는 안정한 가교결합을 하고 있어 자연 상태에서 변형되기 어려워 환경 문제를 일으킨다. 이에 우리는 *Acidithiobacillus* 종을 이용하여 페타이어의 분말 크기에 따른 생물학적 탈황 메커니즘을 연구하였다. 본 연구에서는 FTIR-ATR과 XPS를 사용하여 탈황 전후의 페타이어 표면의 화학구조 및 화학적 결합을 측정하였다. FTIR-ATR 분석 결과, C=C 결합(1540 cm^{-1})에서의 값이 탈황 후 감소하였으며, XPS 분석으로, 탈황된 페타이어(DWTR)의 표면에서 S-O, S-S, S-C 결합이 감소함을 확인하였다. 또한 DTNB 정량법과 황산 이온의 양을 측정함으로써 WTR과 DWTR의 탈황을 확인하였다. 결론적으로 *Acidithiobacillus* 종들은 WTR 표면의 가교결합인 S-S 결합을 파괴하여 sulfoxide, sulfone, SO_4^{2-} 이온의 형태로 변화시킴을 확인하였다.

Abstract: Waste tire rubber (WTR) is hard to transform naturally because of the stable crosslinked structure of rubber material, resulting in environmental problems. Here, we investigated the biological desulfurization mechanism of WTR by *Acidithiobacillus* strains (*Acidithiobacillus thiooxidans* and *Acidithiobacillus ferrooxidans*) by the size of crushed WTR. The surface chemical groups of desulfurized waste tire rubber (DWTR) were analyzed by FTIR-ATR and XPS. FTIR-ATR data exhibited C=C bonds (1540 cm^{-1}) decreased after desulfurization. XPS data showed S-O, S-S and S-C bonds were remarkably decreased on the surface of DWTR. Also, we confirmed desulfurization between WTR and DWTR by DTNB assay and SO_4^{2-} ion measurement. Taken together, *Acidithiobacillus* species break the crosslinked disulfide bonding on the surface of WTR, resulting in sulfoxide, sulfone, and sulfate ions.

Keywords: desulfurization, waste tire rubber, *Acidithiobacillus* species, sulfide bond.

서 론

자동차 산업의 발전에 따라 자동차 부품 중 하나인 타이어 폐기물 또한 증가하고 있으며, 이에 페타이어의 재활용 및 처리가 절실하다. 페타이어의 재활용이 부진한 이유는 고무탄성에 의해 분말로의 파쇄가 용이하지 않으며 매트릭스와의 결합력이 좋지 않아 강도가 낮은 복합물이 제조된다는 단점을 지니고 있기 때문이다.¹ 이러한 페타이어 분말의 특성을 향상시키기 위해서는 페타이어 분쇄방법, 고무분말의 표면처리, 탈황 기술 등에 대한 연구가 필요하다.² 타이어 제조 공정 중 가황은 타이어의 탄성, 신장률, 고무의 형태를 유지하

기 위하여 필요하지만 사용 후 페타이어 분말을 성형함에 있어서 페타이어 재활용에 어려움을 주는 요인이다.

가황된 고분자로부터 황을 제거하는 방법에는 화학적, 물리적, 그리고 생물학적 방법 등이 있다. 화학적 방법은 고무의 sulfide 결합을 파괴함으로써 고분자 사슬은 유지하되 황을 제거하는 방법이다.³ 생물학적 방법은 고분자의 S-S 결합을 파괴함으로써 에너지 대사를 하는 미생물을 이용하는 것이다.^{2,4} 미생물 중에 S-S 결합을 이용하여 대사를 하는 종으로는 *Acidithiobacillus* 종이 있으며, 이들은 보통 황이 많은 온천수에서 자란다.^{4,5} *Acidithiobacillus* 종을 포함한 몇 가지 박테리아는 sulfides(S^2), sulfur(S)을 산화시켜 대사하며, sulfur를 sulfate ion(SO_4^{2-})으로 산화시키며 고무 표면의 sulfur 결합을 파괴한다.⁵

따라서 본 연구에서는 *Acidithiobacillus* 종을 이용하여 친환경적이며 저렴한 비용으로 페타이어 분말을 재활용할 수

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dsbang@kumoh.ac.kr; khjhee@kumoh.ac.kr
©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

있는 방안을 마련하고자 한다. 본 연구에서 사용한 미생물은 *Acidithiobacillus* 균주 중, *Acidithiobacillus thiooxidans*(*A. thiooxidans*)와 *Acidithiobacillus ferrooxidans*(*A. ferrooxidans*)이며 두 균주간 페타이어 분말의 분쇄에 따른 탈황률과 탈황 메커니즘을 비교 분석하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에 사용한 시약은 sulfhydryl group을 검출하는 5,5'-dithio-bis(2-nitrobenzoic acid)(Sigma-Aldrich, USA), sulfate ion(SO_4^{2-})과 결합하여 침전시키는 barium chloride(Duksan, Korea), 미생물 성장에 필요한 배양액 제조에 사용한 potassium dihydrogen phosphate(Junsei, Japan), ammonium sulfate(Junsei, Japan), magnesium sulfate heptahydrate(Junsei, Japan), ferrous sulfate heptahydrate(Duksan, Korea), calcium chloride dehydrate powder(Daejung, Korea), magnesium chloride hexahydrate(Junsei, Japan), manganese chloride dihydrate(Junsei, Japan), cobalt chloride hexahydrate(Duksan, Korea), zinc chloride(Junsei, Japan), ammonium molybdate(Fisher Scientific, USA), copper chloride dihydrate(Duksan, Korea)이다.

미생물. 본 연구에 사용한 미생물은 *Acidithiobacillus thiooxidans*(KCTC 4515, Korea), *Acidithiobacillus ferrooxidans*(KCTC 4516, Korea)이며, 미생물자원센터(<http://kctc.kribb.re.kr>)에서 분양받아 사용하였다.

페타이어 분말의 크기 측정. 페타이어 분말의 크기를 확인하기 위하여 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6500F, JEOL)을 사용하였다. 이온 증착기(Ion sputter, E-1020, HITACHI)를 이용하여 아르곤 가스 존재 하에서 백금 코팅하여 교류전압(ACC voltage) 15 kV에서 100배율로 관찰하였다.

미생물의 성장 곡선 측정. 박테리아(*A. thiooxidans*와 *A. ferrooxidans*)의 배양은 190 mL의 배지에 10 mL의 균체를 접종하여 30 °C로 유지된 진탕 배양기(Shaking incubator, SH-802F, LABOTECH)에서 수행하였다.⁶⁻⁹ 사용한 배양액의 조성은 Table 1과 같다. *A. thiooxidans*의 경우는 pH가 3.0, *A. ferrooxidans*의 경우는 pH를 2.0으로 맞추어 배양하였다. 미생물의 성장 곡선은 분광광도계(UV-visible spectrophotometer, Agilent 8453, Agilent Technologies)를 사용하여 *A. thiooxidans*는 600 nm에서,^{6,7} *A. ferrooxidans*는 500 nm에서의¹⁰ 흡광도를 측정하였다. 이는 *A. thiooxidans*는 균체의 색깔이 하얗고, *A. ferrooxidans*는 균체의 색깔이 붉은 빛을 띠기 때문이다.

페타이어 분말의 탈황 처리. 75 g의 페타이어 분말을 500 mL의 배지를 함유한 1 L shaking flask에 넣고 고압멸균기(Autoclave, AC-02, JEIOTECH)에서 살균하였다. 그 후, 850 mg/L의 균 농도의 액상 배양액 20 mL를 첨가하였다. 14

Table 1. Nutrients of *Acidithiobacillus* Species

Component	Concentration (g/L)	
	<i>A. thiooxidans</i>	<i>A. ferrooxidans</i>
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.2	0.132
KH ₂ PO ₄	3.0	0.027
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.5	-
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.01	20.0
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.25	0.147
MgCl ₂ ·6H ₂ O	-	0.053
MnCl ₂ ·2H ₂ O	-	0.062
ZnCl ₂	-	0.068
CoCl ₂ ·6H ₂ O	-	0.064
H ₃ BO ₃	-	0.031
Na ₂ MoO ₄	-	0.010
CuCl ₂ ·2H ₂ O	-	0.067

일후 미생물처리된 페타이어 분말 시료들을 감압하여 회수하였으며, 증류수로 3회 세척한 후 70 °C 오븐에서 24시간 건조하였다.

페타이어 분말의 탈황 측정. FTIR-ATR: 본 연구에서는 시료의 표면에서의 분자결합 및 탈황률을 측정하기 위해 적외선 분광 분석기(FTIR-ATR, Hyperion, Bruker Optics)를 이용하였다.¹¹⁻¹³ 각 페타이어 분말은 KBr 필름을 제작하여 300~3500 cm⁻¹ 범위에서 측정하였다.

X-ray Photoelectron Spectroscopy: 페타이어 분말 시료 표면의 C, O 결합, 그리고 S-S 결합 유무 및 탈황을 확인하기 위해 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, K-Alpha, ThermoFisher)을 이용하였다.^{12,14,15} 본 연구에서는 100~600 eV 범위에서 XPS 조사 스캔을 3회 수행하여 *A. thiooxidans*와 *A. ferrooxidans*의 페타이어 분말의 탈황을 분석하였다.

Contact Angle: 미생물처리 후 시료의 표면 특성 변화, 특히 친수성과 소수성의 변화를 확인하기 위해 접촉각 측정기(Contact angle, Phoenix 300, SEO Co. Ltd.)를 이용하였다.^{12,16} 본 실험에서는 탈황하지 않은 페타이어 분말(80 mesh)과 탈황된 페타이어 분말(80 mesh)을 polypropylene(PP)와 7:3 비로 배합한 후 압축 성형(compression molding, heating press controller, KUKJE scientific instrument)을 이용하여 sheet 형태로 제조하고 sheet 표면 위에 증류물방울을 떨어뜨려 1초당 5회 측정이 되도록 프로그램 설정 후 10초간 측정하였다.

페타이어 분말 표면의 Sulfhydryl Group(R-SH) 확인. 5,5'-dithio-bis(2-nitrobenzoic acid)(DTNB)는 화합물의 sulfhydryl group간 친핵 반응에 의하여 발색하는 시약으로, 페타이어 분말 표면의 sulfhydryl group의 유무를 확인하기 위하여 사용하였다. 실험 방법은 WTR과 DWTR 100 mg을 1.5 mL

tube에 넣고, 2 mM의 DTNB와 50 mM sodium acetate를 증류수에 섞어 제조한 DTNB 시약 1 mL를 섞은 후, 37 °C heating block(HB-48P, Daehan Scientific)에서 2시간 반응시켰다. 원심분리기(Centrifugal separator, Combi-514R, Hanil science industrial Co. Ltd.)를 이용하여(10000 rpm, 5 min) 분리한 상등액 200 µL를 큐벳에 넣고 UV-visible spectrophotometer (412 nm)를 이용하여 측정하였다.

Sulfate Ion(SO₄²⁻) 측정. 페타이어 분말 탈황 후 남은 배

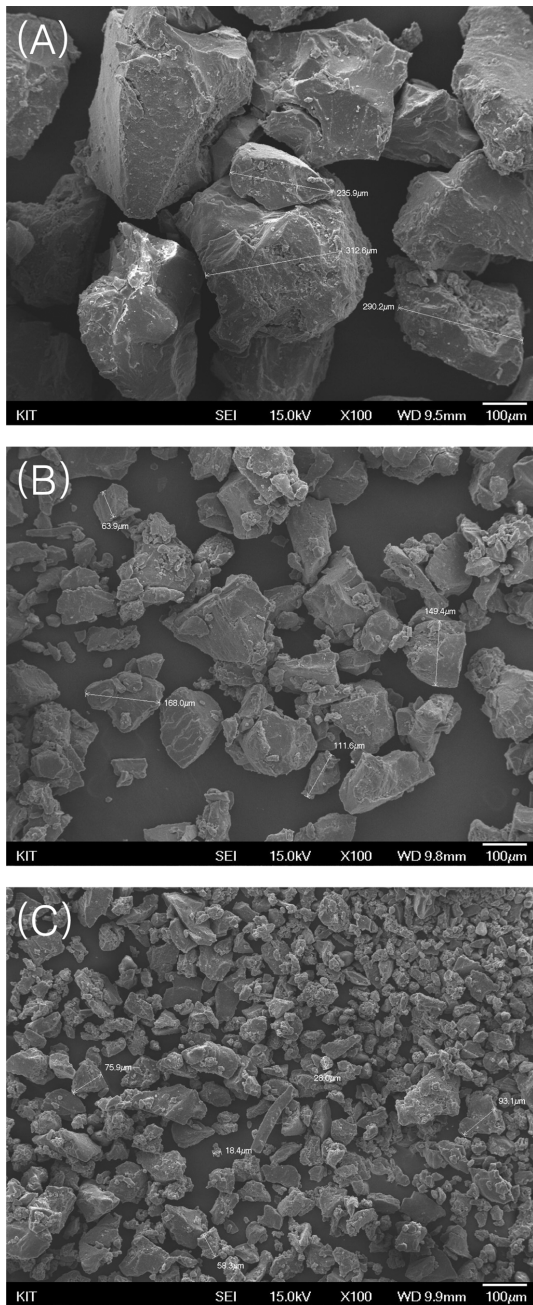
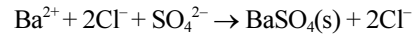


Figure 1. SEM images of *WTRs used in this study: (A) 40 mesh; (B) 80 mesh; (C) 140 mesh. *WTRs: waste tire rubbers.

지의 SO₄²⁻ ion의 양을 확인하기 위해 barium chloride(BaCl₂)를 이용하여 sedimentation assay를 수행하였다. SO₄²⁻를 고체 상태인 BaSO₄로 얻는 원리는 다음과 같다.



미생물처리 후 배양액 5 mL와 BaCl₂(200 mg/mL) 2 mL를 섞어 37 °C incubator에서 1시간 반응시킨 후, 원심분리기로 침전된 물질을 포집하였다(4000 rpm, 30 min). 상등액을 제거하고 오븐(Oven, OF-21E, JEIOTECH)에 70 °C, 10시간 건조한다. 건조 후 침전물의 질량을 측정하였다.

결과 및 토론

페타이어 분말의 크기. 페타이어 분말의 크기를 확인하기 위해 FE-SEM을 사용하였다(Figure 1). 실험에 사용한 페타이어 분말의 크기는 40 mesh가 236~313 µm, 80 mesh는 112~168 µm, 140 mesh는 18~29 µm임을 확인하였다.

미생물의 성장 곡선. *A. thiooxidans*, *A. ferrooxidans*의 성장 곡선을 Figure 2에 나타내었다. 850 mg/L의 균 농도의 균체 20 mL를 500 mL의 배지에 접종하였다. *A. thiooxidans*는 12.5~22.5시간, *A. ferrooxidans*는 15~22.5시간에서 지수증식기를 보였고 후에 정지기를 유지함을 확인하였다.^{6-9,17} 본 연구에서는 미생물의 성장이 가장 활발하고 균체수가 많은 17.5시간 배양액(*A. thiooxidans*), 20시간 배양액(*A. ferrooxidans*)을 사용하였다.

페타이어 분말 표면의 화학구조 측정. 미생물 처리 전후에 대한 페타이어 분말의 FTIR-ATR의 결과를 Figure 3(A)(*A. thiooxidans*), Figure 3(B)(*A. ferrooxidans*)에 나타내었다. *A. thiooxidans*는 C-H 신축 및 진동(2846, 2918 cm⁻¹)과 -CH₂

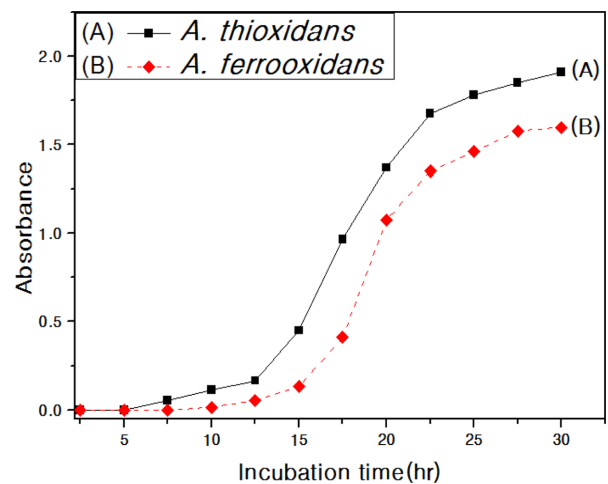


Figure 2. Growth curves of *Acidithiobacillus* species: (A) *A. thiooxidans*; (B) *A. ferrooxidans*.

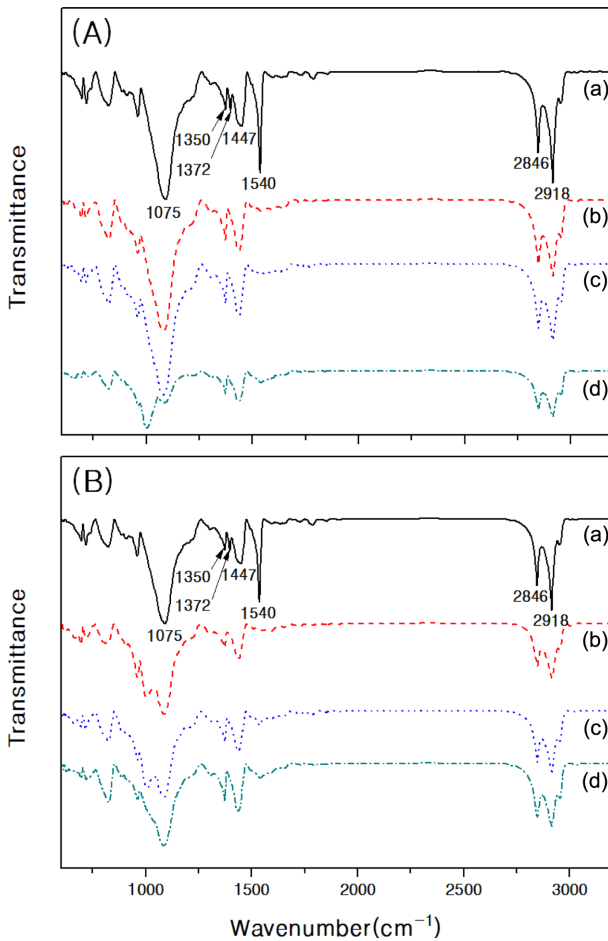


Figure 3. (A) FTIR-ATR spectra of *A. thiooxidans* desulfurization; (B) FTIR-ATR spectra of *A. ferrooxidans* desulfurization: (a) control; (b) *DWTR 40 mesh; (c) DWTR 80 mesh; (d) DWTR 140 mesh. Control: WTR 80 mesh. *DWTR: desulfurized waste tire rubber.

band($1447, 1372 \text{ cm}^{-1}$)가 분말의 분쇄에 따라 감소함을 확인할 수 있는데, 이는 *A. thiooxidans*의 미생물 대사에 의해 고분자의 골격이 파괴되었다고 사료된다. 하지만, *A. ferrooxidans*의 경우, C-H bond의 변화가 크기에 따라 미미함을 확인하였다. 그리고 C=C conjugated double bond(1540 cm^{-1})에서는 탈황 후 두 균주가 동일한 경향으로 band가 감소함을 보였다.^{12,18} 이는, 미생물 대사 과정 중, 고분자체를 이루고 있는 C=C bond가 부분적으로 파괴된다는 것을 의미한다. 마지막으로, sulfone 결합($1075, 1375 \text{ cm}^{-1}$)과 sulfoxide 결합(1075 cm^{-1})에서 *A. thiooxidans*와 *A. ferrooxidans*가 동일하게 WTR에 비해 감소하는 것을 확인하였다. 이는, 페타이어 분말 표면의 S-S 결합이 미생물 대사에 의해 산화되어 각각 sulfoxide(R-SO-R'), sulfone(R-SO₂-R') 결합으로 변화함을 의미한다.

페타이어 분말의 결합 상태 측정. 미생물처리 전후 페타이어 분말 표면의 C, O, S의 결합 상태를 측정하기 위하여 XPS

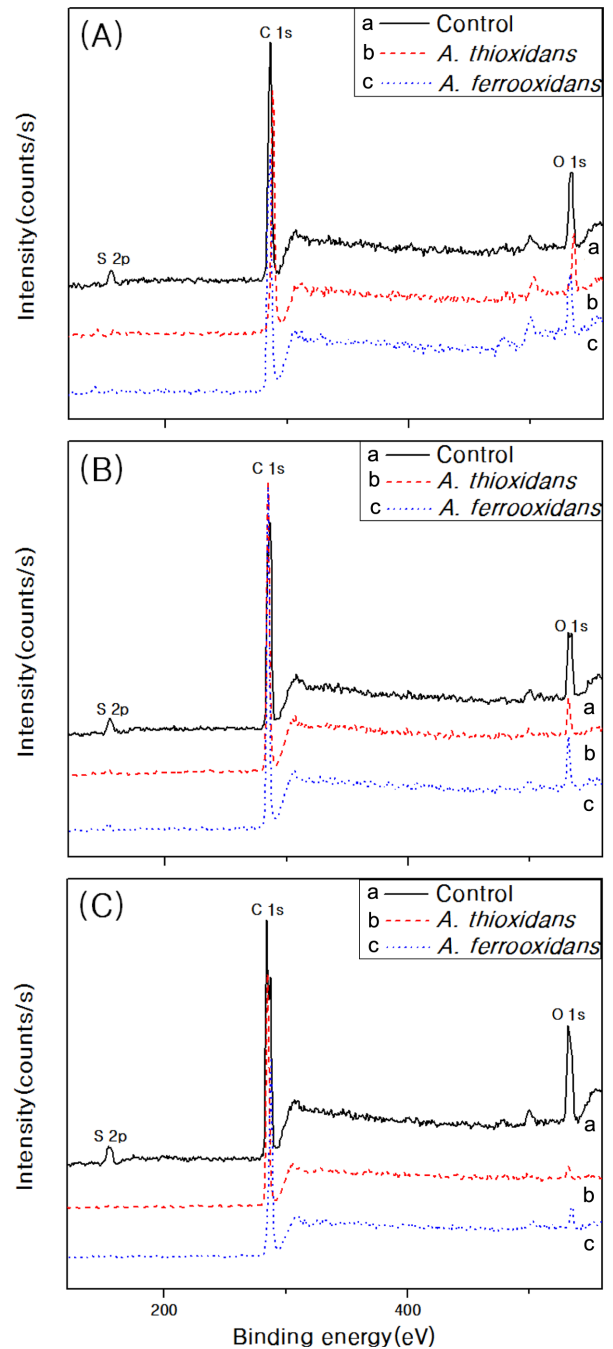


Figure 4. XPS spectra of *Acidithiobacillus* species desulfurization: (A) DWTR 40 mesh; (B) DWTR 80 mesh; (C) DWTR 140 mesh.

를 사용하였고, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 탈황 과정을 거친 페타이어 분말의 C 1s 피크는 페타이어 분말의 크기가 감소함에 따라 탈황하지 않은 페타이어 분말보다 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 고분자의 주요 골격이 *Acidithiobacillus* 종에 의해 파괴되며 페타이어 분말의 크기가 작음에 따라 미생물이 작용할 수 있는 표면적이 증가하기 때문으로

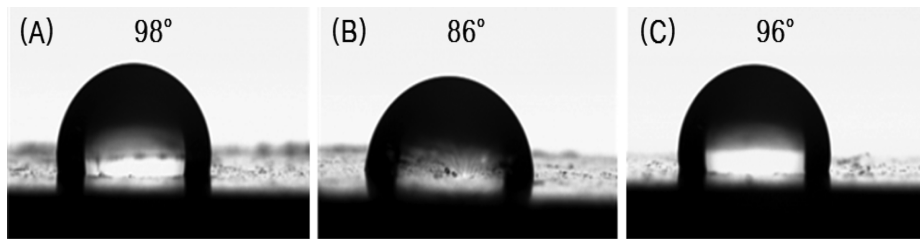


Figure 5. Contact angle data of WTR and DWTR treated by *Acidithiobacillus* species: (A) control; (B) composite of *PP and DWTR of *A. thiooxidans*; (C) composite of PP and DWTR of *A. ferrooxidans*. *PP: polypropylene.

사료된다. 탈황 후 O 1s 피크의 변화 또한 C 1s 피크의 결과와 유사함을 확인할 수 있었는데, 이는 페타이어 분말 표면의 S-S 결합이 산화되어 sulfoxide(R-SO-R'), sulfone(R-SO₂-R')의 형태로 변화했음을 나타낸다. S 2p 피크에서의 C-S, S-S, S-O 결합은 각각 162, 164, 165 eV에서 나타난다.^{13,19-21} 탈황 후 페타이어 분말의 162, 164, 165 eV에서의 피크가 탈황하지 않은 페타이어 분말보다 감소함을 보여주었는데, 이는 상호결합 되어 있는 S-S 결합이 산화되어 sulfoxide, sulfone의 형태로 변화하며 sulfate ion(SO₄²⁻)으로 산화, 분해되기 때문으로 사료된다. C 1s, O 1s, S 2p 피크의 공통된 경향은 페타이어 분말의 크기가 작아짐에 따라 미생물에 의해 분해되는 S-S 결합의 파괴가 비례적으로 증가한다는 점이다. 이는, 페타이어 분말의 표면적이 증가함으로써 미생물이 대사 작용을 할 수 있는 표면적 또한 증가하기 때문으로 사료된다.

미생물처리 후 페타이어 분말의 표면 변화 측정. 미생물 탈황 후 페타이어 분말 표면의 특성을 확인하기 위해 contact angle을 사용하였다. WTR의 경우, 98°를 나타낸 반면에

DWTR의 경우, *A. thiooxidans*는 86°, *A. ferrooxidans*는 96°로 나타났다(Figure 5). 이는, *Acidithiobacillus* 균의 미생물 탈황 과정에서 산소를 포함한 극성 결합, 그리고 부분적으로는 sulfhydryl group이 형성되어 친수성이 향상되기 때문으로 사료된다.¹⁶

미생물처리 후 페타이어 분말의 Sulfhydryl Group 측정.

DTNB 시약과 페타이어 분말 표면의 sulfhydryl group간 반응 메커니즘은 Figure 6에 나타내었다. 페타이어 분말 표면의 sulfhydryl group이 DTNB 분자와 친핵반응을 일으킴으로써

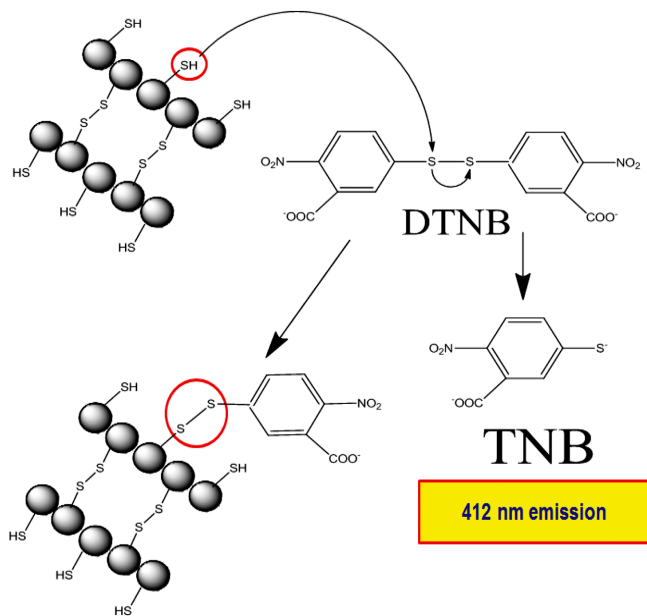


Figure 6. Reaction mechanism between sulfhydryl group of WTR and *DTNB. *DTNB: 5,5'-Dithio-bis(2-nitrobenzoic acid), TNB: 2-nitro-5-thiobenzoate.

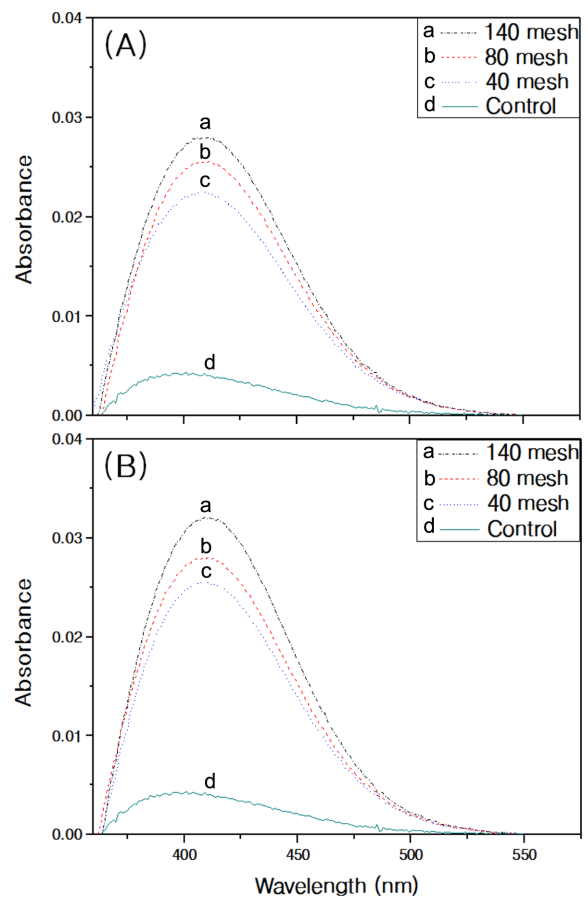


Figure 7. DTNB results of DWTR according to the DWTR's size by UV-visible spectrophotometer: (A) *A. thiooxidans*; (B) *A. ferrooxidans*.

TNB 분자가 생성된다. 이 때, 발생하는 TNB 분자의 발색 반응은 UV-visible spectrophotometer(412 nm)로 측정 가능하다.

페타이어 분말의 DTNB 시약 반응 결과는 페타이어 분말 크기가 작아짐에 따라 DTNB 시약간 반응이 증가함을 확인할 수 있었다(Figure 7). 그리고 두 *Acidithiobacillus* 균주에 따라 동일한 경향성을 보이는데, 이는 *Acidithiobacillus* 중의 미생물 대사 과정이 유사하기 때문으로 판단된다.¹⁷

Sulfate Ion(SO₄²⁻)의 양 측정. 미생물처리 후의 배양액을 BaCl₂ 수용액과 반응시킨 침전반응 결과, control(미생물 미처리 배지)과 비교 시, 페타이어 분말(140 mesh)의 침전물이 다

른 페타이어 분말(40, 80 mesh)보다 많음을 확인하였다. 140 mesh의 경우, *A. thiooxidans* 사용 시 3.1배, *A. ferrooxidans*는 3.5배 증가함을 확인하였다(Figure 8). 이는 *Acidithiobacillus* 균주의 대사 작용에 의해 페타이어 분말의 S-S 결합이 파괴되어 SO₄²⁻ ion이 배지 내로 유입되었음을 의미하며, 페타이어 분말의 크기가 작아짐에 따라 미생물과 반응하는 표면적이 넓어지므로 sulfate ion의 양 또한 증가하였다고 사료된다.¹²

미생물 탈황 메커니즘. 페타이어 분말 표면의 S-S 결합이 *Acidithiobacillus* 종에 의해 산화되어 sulfoxide, sulfone 결합을 형성하며, sulfate ion(SO₄²⁻)으로 변화함을 Figure 9에 나타내었다. *A. thiooxidans*의 경우, 탈황 후 분말 표면의 ethenylene chain(-CH=CH-)을 부분적으로 파괴하지만, *A. ferrooxidans*는 ethenylene chain을 파괴하지 않음을 FTIR-ATR spectra의 C-H 신축과 진동 밴드 그리고 XPS의 C 1s 피크를 통하여 확인하였다.

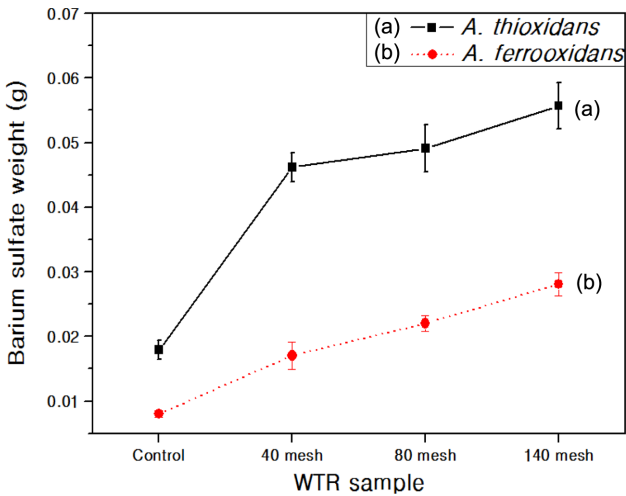


Figure 8. Sulfate ion (SO₄²⁻) measurement using excess barium chloride (BaCl₂) solution according to DWTR's size: (a) *A. thiooxidans*; (b) *A. ferrooxidans*.

결론

페타이어 분말의 탈황 기술은 친환경적 업사이클링에 필요하다. 본 연구에서는 미생물학적 탈황 기술을 이용하여 페타이어 분말의 탈황률 및 탈황 메커니즘을 규명하고, 이의 이용 가능성을 제시하고자 하였다. 페타이어 분말로부터의 탈가교를 시행하기 위하여 *A. thiooxidans*, *A. ferrooxidans*를 사용하였으며, FTIR-ATR, XPS, DTNB assay, BaCl₂ 침전법을 이용하여 페타이어 분말의 탈황 메커니즘을 증명하였고 접촉 각 측정을 통하여 페타이어 분말 표면 변화를 확인하였다.

이전 연구에서 *Thiobacillus perometabolis*(*T. perometabolis*)

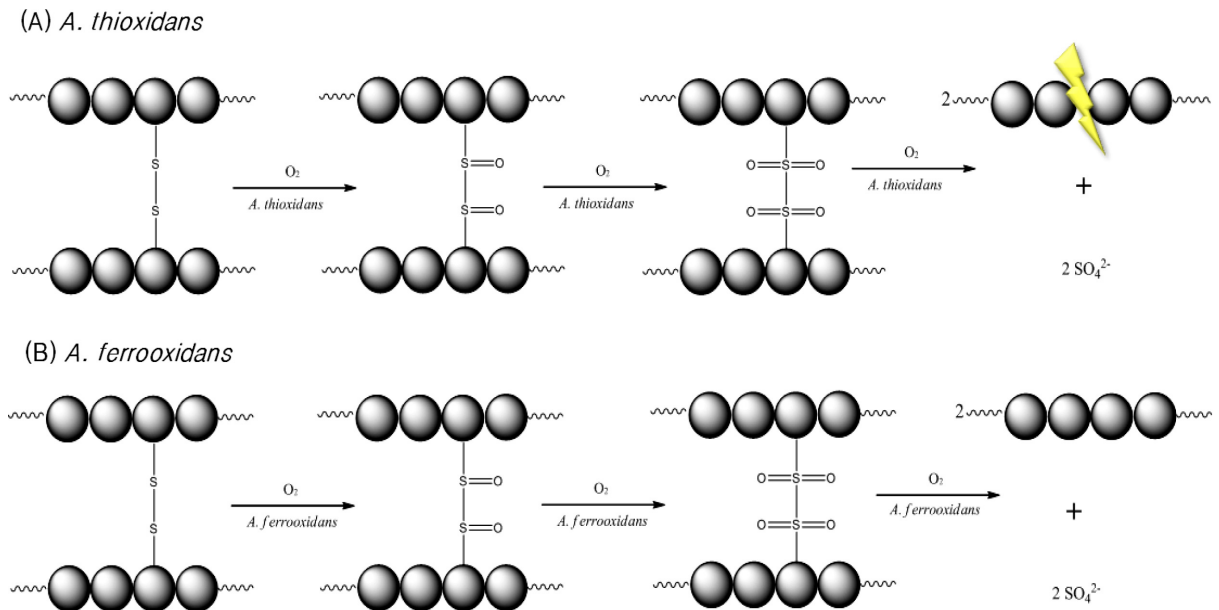


Figure 9. Proposed desulfurization mechanism of *Acidithiobacillus* species: (A) *A. thiooxidans*; (B) *A. ferrooxidans*.

를 이용한 페타이어 분말의 탈황에 관한 연구가 보고된 바 있으며, *T. perometabolis* 종을 사용한 경우, 20일 탈황 후 16.8%, 30일 탈황 후 34.8%의 탈황률을 보였다.^{1,3} 본 연구에서는 14일 미생물 탈황 후 *A. thiooxidans*와 *A. ferrooxidans*의 탈황률을 조사하였고 페타이어 분말(80 mesh)의 경우, *A. thiooxidans*는 88.5%, *A. ferrooxidans*는 85.6%의 탈황률을 가짐을 FTIR-ATR(1540 cm⁻¹)로 확인 가능하였다. 이는 *T. perometabolis*보다 *A. thiooxidans*, *A. ferrooxidans*의 탈황 효율이 좋으며 동일한 반응 시간에 비해 *A. thiooxidans*는 81.1%, *A. ferrooxidans*는 80.4%의 높은 탈황률을 가짐을 의미한다.

추후 *A. thiooxidans*와 *A. ferrooxidans*의 균의 양, 배양 시간에 따른 페타이어 분말의 탈황률을 측정하고 *A. thiooxidans*와 *A. ferrooxidans*을 이용하여 페타이어 분말의 물성 변화를 연구하고자 한다.

감사의 글: 본 연구는 금오공과대학교 지역혁신창의인력양성사업에 의하여 연구된 논문이므로 이에 감사합니다.

참 고 문 헌

1. J. Y. Park, H. S. No, J. K. Kim, and Y. I. Jo, *J. Korean Inst. Rubber Ind.*, **32**, 325 (1997).
2. T. S. Hwang, S. G. Lee, and K. S. Cha, *Polym. Korea*, **25**, 774 (2001).
3. H. S. No, J. Y. Park, Y. I. Jo, and J. K. Kim, *Korea J. Biotechnol. Bioeng.*, **12**, 390 (1997).
4. K. Bredberg, J. Persson, M. Christiansson, B. Stenberg, and O. Holst, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **55**, 43 (2001).
5. S. Sato, Y. Honda, M. Kuwahara, H. Kishimoto, N. Yagi, K. Muraoka, and T. Watanabe, *Biomacromolecules*, **5**, 511 (2004).
6. J. K. Kim and J. W. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1543 (1999).
7. J. L. C. Barron and D. R. Lueking, *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**, 2801 (1990).
8. J. Starosvetsky, U. Zukerman, and R. H. Armon, *J. Microbiol. Meth.*, **92**, 178 (2013).
9. A. Gurung and R. Chakraborty, *Can. J. Microbiol.*, **55**, 1040 (2009).
10. O. H. Tuovinen and D. P. Kelly, *Arch. Mikrobiol.*, **88**, 285 (1973).
11. S. Y. Shin and S. C. Kang, *Korean J. Environ. Agric.*, **25**, 124 (2006).
12. C. Yao, S. Zhao, Y. Wang, B. Wang, M. Wei, and M. Hu, *Polym. Degrad. Stabil.*, **98**, 1724 (2013).
13. Y. Li, S. Zhao, and Y. Wang, *J. Polym. Environ.*, **20**, 372 (2012).
14. A. Linos and A. Steinbuchel, *Int. Biodeter. Biodegr.*, **83**, 145 (2013).
15. R. Pietrzak and H. Wachowska, *Fuel Process. Technol.*, **87**, 1021 (2006).
16. G. Jiang, S. Zhao, W. Li, J. Luo, Y. Wang, Q. Zhou, and C. Zhang, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 2344 (2011).
17. B. Adhikari, D. De, and S. Maiti, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 909 (2000).
18. G. Jiang, S. Zhao, J. Luo, Y. Wang, W. Yu, and C. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 2768 (2010).
19. Y. Li, S. Zhao, and Y. Wang, *J. Polym. Res.*, **19**, 9864 (2012).
20. M. Hu, S. Zhao, C. Li, B. Wang, C. Yao, and Y. Wang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **107**, 91 (2014).
21. Y. Li, S. Zhao, and W. Yang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 1662 (2011).