

表面電荷密度를 이용한 銅·크롬·砒素系 防腐防虫劑의 定着에 關한 研究*¹

金榮淑*²

Evaluation of Copper-Chromium-Arsenic Preservatives Fixation on Wood by Measuring the Density of Surface Electric Charge*¹

Yeong Suk Kim*²

SUMMARY

This study was attempted to propose a method evaluating fixation of active ingredients in Copper-Chromium-Arsenic preservatives treatment.

Fixated amount of active ingredients on wood was obtained by measuring the density of surface electric charge based on ζ -potential.

Data accumulated from density of surface electric charge showed that the fixated amount of preservatives on wood increased linearly as concentration of treating solution increased, which indicated quantitative reactions in fixation of preservatives.

1. 緒 論

木材에 防腐防虫處理를 行할 경우에는, 一般의 藥劑를 適當한 溶媒에 溶解시켜서 使用하는 경우가 많다.¹⁾ 不均一한 木材構造에 對하여 藥劑溶液이 浸透하면 材中에서는 吸着 내지는 定着反應이 進行한다.^{2)~6)} 따라서 木材가 溶液中에 높이게 되면 材中の 셀룰로스, 리그닌 및 헤미셀룰로스 등의 木材組成分의 化學構造나 界面狀態 등이 反應에 많은 影響을 주기 때문에 이 反應에서의 律速因子의 檢討는 重要하다고 본다.

이러한 點에서 著者는 木材內에서의 水溶性 木材防腐防虫劑의 定着性을 研究하는 手段으로 流動電位를 導入하여 木材와 溶液의 界面에

서의 界面動電現象을 分明히 했다.⁷⁾⁸⁾ 또 銅·크롬·砒素系 藥劑를 對象으로 材中에서의 定着反應을 處理材의 流動電位를 통하여 考察하여 藥劑의 種類, 濃度 및 定着期間 등의 상이에 따라 材中에서의 界面動電現象이 相違하다는 것을 밝힌 바 있다.

本報에서는, 既報에⁷⁾⁸⁾ 報告한 無處理 및 處理木材의 ζ -電位로부터 木材表面의 電荷密度를 求하여 이 表面電荷密度⁹⁾¹⁰⁾와 木材內에서의 定着量과의 關係에 對하여 檢討했다.

2. 材料 및 方法

2.1. 試料의 調整

*1. 接受 1990年 2月 2日 Received February 2, 1990.

*2. 國民大學校 林業大學 College of Forestry, Kookmin University, 861-1, Chongnung-dong, Songbuk-gu, Seoul 702 Korea

2.1.1. 供試藥劑

供試藥劑는 銅·크롬·砒素系藥劑中에서 1型, 2型 및 3型을 使用했다. 1型 및 3型은 鹽類型이고, 2型은 酸化物型이다. 各藥劑의 組成을 Table 1.에 나타낸다.

Table 1. Composition of perservatives.(%)

CCA 1-type			CCA 2-type			CCA 3-type		
CuSO ₄ ·5H ₂ O	35.0	18.9 ¹⁾	CuO	14.8	19.6*	CuSO ₄	25.4	18.5 ¹⁾
K ₂ Cr ₂ O ₇	45.0	51.8 ²⁾	CrO ₃	26.6	35.3*	K ₂ Cr ₂ O ₇	47.7	47.5 ²⁾
As ₂ O ₅ ·2H ₂ O	20.0	29.3 ³⁾	As ₂ O ₅	34.0	45.1*	As ₂ O ₅ ·2H ₂ O	26.9	34.0 ³⁾
			H ₂ O	24.6	—			

Remarks: 1. CCA 1-type: B. S., 4072, CCA 1-type, Tanalith C type.
 CCA 2-type: A.W.P.A., CCA B-type, Celcure K-33 type.
 CCA 3-type: A.W.P.A., CCA C-type, Wolman CCA type.
 2. 1) as CuO, 2) as CrO₃, 3) as As₂O₅.
 3. * as anhydride.

2.1.2. 供試木材

삼나무邊材(Cryptomeria japonica D. Don)를 가지고 試驗體는 10×10×10mm로 調整하였다. 抽出物의 影響⁷⁾을 除去하기 위해 藥劑處理에 앞서 알코올·벤젠으로 6時間동안 抽出하여 乾燥한 다음 藥劑處理에 使用했다.

2.1.3. 藥劑處理

藥劑處理는 木材防腐劑의 性能試驗方法通則(JIS A 9301)에 準한 減壓處理法에 의거했다.

藥劑의 濃度는 1型 및 2型에 對해서는 0.375, 0.75, 1.5, 3 및 6%로 하고, 3型에 對해서는 0.55, 1.1, 2.2, 4.4 및 6.6%로 했다.

藥液吸收率은 180~200%로 하였고 處理後 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 및 30日間 室內에서 風乾한 다음 流動電位測定에 使用했다.

2.2. 流動電位測定

流動電位測定에 있어서는 既報⁷⁾에 나타난 方法에 따라 行했고, ζ -電位는 Helmholtz-Smoluchowski式⁷⁾에 의해 求했다.

流動電位の 測定은 無處理 및 藥劑處理試驗體를 粉碎하여 試料를 150mesh以上으로 調整한 後 約 60mg을 採取하여 30ml의 물에 5分間

浸漬한 後 濾過하여 測定했다.⁷⁾ 測定水는 pH 5.5, 電氣傳導率이 1~1.5·10⁻⁶Ω⁻¹·cm⁻¹의 再留水를 使用했다.

2.3. 木材腐朽菌에 對한 效力性

2.3.1. 供試腐朽菌

供試腐朽菌은 셀룰로스分解菌으로서 Tyromyces palustris(BERK. et QURT) MURR.(日本 林試 0507), 리그닌分解菌으로서 Coriolus versicolor(L. ex FR) QUEL.(日本 林試 1030)을 使用했다.

2.3.2. 供試木材

供試木材는 2.1에서 調整한 無處理 및 處理試驗體를 對象으로 하였다.

2.3.3. 培養基調製 및 腐朽操作

2.3.3.1. 培養基調製

培養基는 培養瓶에 미리 잘 세척하여 둔 海砂(試藥 1級) 約 300g을 넣어서 乾熱殺菌하고 海砂의 表面을 平滑하게 한 다음, 殺菌한 培養液 約 90ml를 加했다. 培養瓶은 밑바닥面積이 約 100cm²로 全容積이 800ml의 圓筒型 廣口유리容器를 使用하고 또 培養液의 組成은 Table 2.와 같이 調劑하였다.

2.3.3.2. 供試菌의 培養

供試菌의 培養은 培養基表面의 거의 中心付近에 菌糸가 만연한 接種用木片 1枚를 雜菌이 들어가지 않도록 넣고 溫度 26±2℃ 相對濕度 70% 以上인 곳에서 10日間 培養하여 菌叢이 培養基中에 충분히 번식한 후에 腐朽試驗에 사

Table 2. Composition of culture medium(%)

Species Composition	Corirolellus palustris	Coriolus versicolor
glucose	4	4
malt extractives	1	2
peptone	0.2	0.4
distilled water	94.8	93.6

용했다. 接種用木片은 寒天培養基上에서 供試菌을 接種하여 溫度 26±2℃에서 培養하여 生育이 活潑한 菌糸層을 이루었을 때 그 위에 미리 60±2℃에서 48時間 殺菌하여 吸水시켜둔 너도밤나무木片(10×10×1mm)를 얹어서 5日間 培養하여 木片의 表面에 供試菌이 충분히 繁殖한 것을 사용했다.

2.3.3.3. 腐朽操作

殺菌한 供試木材는 2.3.3.2의 方法으로 培養한 供試菌叢위에 유리棒(直徑 約 3mm)을 놓고, 그위에 纖維方向을 垂直으로 하여 얹었다. 試驗體는 한개의 培養瓶당 3個씩 놓고 溫度 26±2℃, 相對濕度 約 90%에서 90日間 腐朽시켰다. 腐朽期間이 終了한 후 試驗體를 꺼내어 表面의 菌糸를 조심스럽게 제거하고 全乾시켜서 腐朽材의 重量을 秤量했다.

2.3.3.4. 重量減少率의 算出

供試試驗體의 重量減少率은 (1)式에 의하여 구했다.

$$\text{重量減少率}(\%) = \frac{|(W_1 - W_2)/W_1|}{1} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 W₁은 健全材의 重量(g)이고, W₂는 2.3.3.3.의 操作에 의해 얻어진 腐朽材의 重量(g)이다.

3. 結果 및 考察

3.1. 處理木材의 表面電荷密度

木材를 銅·크롬·砒素系藥劑水溶液으로 處理할 경우, 水溶液中에 存在하는 電解質은 各組成分에 기인하는 이온이 여러 種類에 이른다. 本研究에서의 銅·크롬·砒素系藥劑의 水溶液中의 電解質은 Dahlgren 등³⁾의 分類에 根據하여 CCA-1型 및 CCA-3型에 對해서는

AsO₄⁻, AsO₄³⁻, Cr₂O₇²⁻, CrO₄⁻, SO₄⁻, SO₄²⁻로 하고 CCA-2型에서는 AsO₄³⁻, AsO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, CrO₄²⁻, CrO₄⁻로서 考察하였다.

σ-電位로부터 表面電荷密度는 式(2)¹⁰⁾에 의해 求했다.

$$\sigma = \pm(xTD/2\pi) \left[\sum n_j \{ \exp(-Z_j e \sigma / xT) - 1 \} \right] \quad (2)$$

(2)식에서 σ는 表面電荷密度(esu/cm²), x는 Boltzmann 定數, T는 絶對溫度, D는 誘電率, n은 溶液의 單位容積當 陽이온數(j) 또는 陰이온(j)數(n), Z_j.e는 陽이온 또는 陰이온의 價數(Z_j) x 電子電荷(e)이다.

CCA-1型~CCA-3型으로 處理한 後 30日이 經過했을 때의 σ-電位로부터 處理材의 表面電荷密度를 求하여, σ-電位 및 藥劑濃度와의 關係에 對하여 檢討한 結果를 Fig. 1 및 2에 나타낸다.

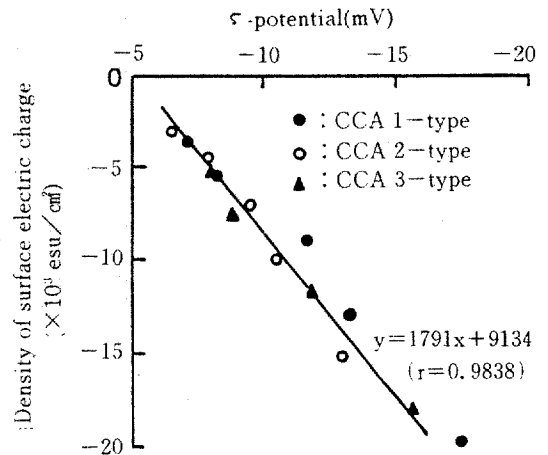


Fig. 1. Relation between the σ-potential and density of surface electric charge of wood treated with preservatives.

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 σ-電位가 작아짐에 따라 表面電荷密度는 작아지는 경향을 보였고 處理材의 σ-電位와 表面電荷密度와는 直線관계가 成立되는 結果를 보여주었다. 또 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 處理濃度の 增加에 따라 處理材의 表面電荷密度는 작아지는 경향

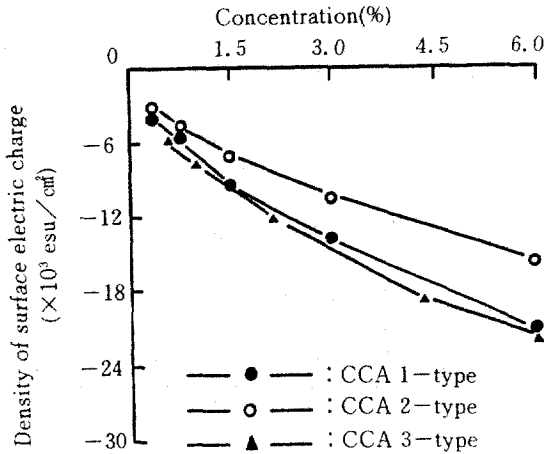


Fig. 2. Relation between the concentration of treating solution and the density of surface electric charge of wood treated with preservatives.

을 보였다. CCA-1型 및 CCA-3型의 경우에는, CCA-2型에 比較해서 그 減少가 더 심한 것을 나타내어 藥劑濃度가 增加함에 따라 藥劑組成分에 起因하는 陰電荷가 많아지는 경향을 보였다.

이같은 結果는 CCA-1型 및 CCA-3型이 鹽類型이기 때문에 HSO_4^- 및 SO_4^{2-} 등이 포함되어 있고 또 CCA-2型에 비하여 定着劑로서의 크롬의 含有率이 1.2~1.8倍 많기 때문에 銅 및 비소의 定着反應에 이용되지 않은 過剩의 크롬이 材中에 그대로 存在하여 表面의 陰電荷가 많아진 것으로 考察된다.

3.2. 藥劑成分의 定着

藥劑處理材의 表面電荷密度에서 無處理材의 表面電荷密度를 제외한 값을 藥劑成分에 의한 電荷密度로 보고, 木材에 對한 藥劑의 定着量이라고 假定하여 檢討하였다. 藥劑處理木材의 表面電荷密度(esu/cm²)에 對해 電子 1個의 電氣量 및 이온價數로 나눈 값이 單位面積當 이온數이다. 이온을 球狀으로 假定하여 單位面積當 藥劑의 이온數로부터 이온 1個가 점유하는 體積을 구하여, 單位面積當 定着된 藥劑量을

算出했다.

藥劑處理濃度와 木材 1m³當 各成分의 定着量의 關係를 Fig. 3~7에 나타낸다.

Fig. 3~5에 나타낸 바와 같이 處理濃度의 增加에 따라 銅 및 砒素의 定着量은 增加했고, CCA-2型의 경우에는 CCA-1型 및 CCA-3

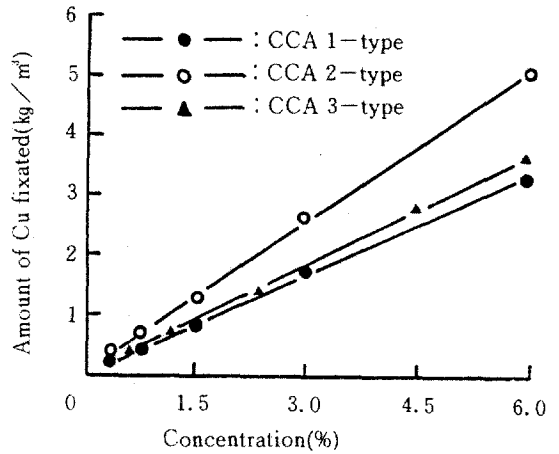


Fig. 3. Relation between the concentration of treating solution and the amount of copper fixated to wood.

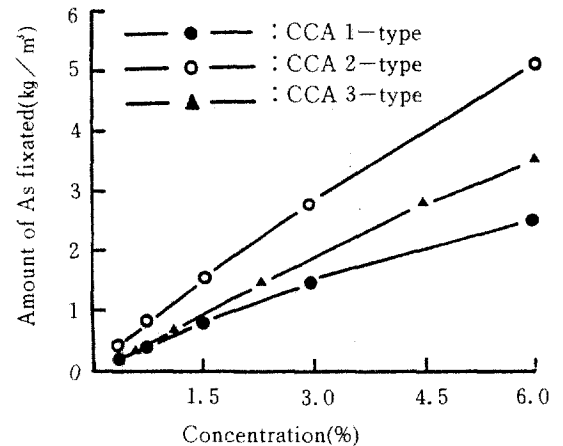


Fig. 4. Relation between the concentration of treating solution and the amount of arsenic fixated to wood.

型에 比較해서 定着量이 많은 結果를 나타냈다. 이에 反해서 定着劑로서의 크롬은 CCA-1型 및 CCA-3型이 CCA-2型에 比較해서 定着된 量이 많은 것을 나타내어 銅 및 砒素의 定着에 利用되지 않은 量 以上の 過剩의 크롬이

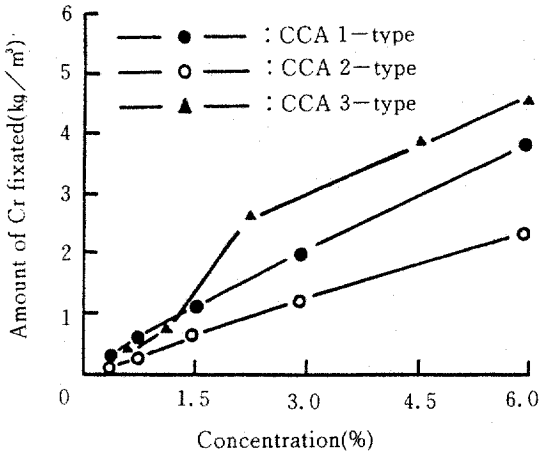


Fig. 5. Relation between the concentration of treating solution and the amount of chromium fixated to wood.

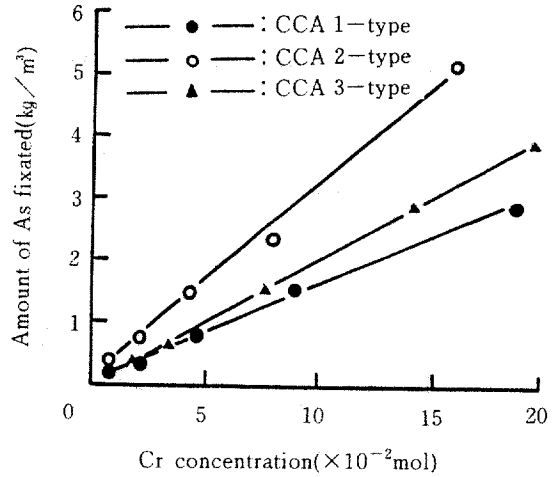


Fig. 7. Relation between the concentration of chromium and the amount of arsenic fixated to wood.

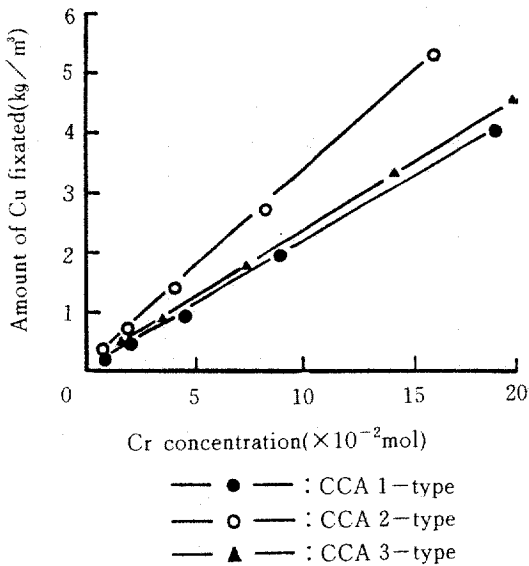


Fig. 6. Relation between the concentration of chromium and the amount of copper fixated to wood.

存在한다는 것을 示唆하는 結果를 보였다.

이 結果는 CCA-2型의 경우, 銅 및 砒素의 定着量이 많음에도 불구하고 크롬의 量이 적은 것에 對應하는 結果이다.

藥劑中의 크롬濃도와 銅 및 砒素의 定着量과의 關係는 Fig. 6 및 7에 나타낸 바와 같이, 各藥劑 모두 크롬의 增加와 함께 銅 및 砒素의 定着量은 增加했다. 또한, 크롬의 濃도가 同量일

때에도 CCA-1型 및 CCA-3型에서는 CCA-2型에 비해 銅 및 砒素定着量이 눈에 띄게 적은 사실이 밝혀졌다.

이와 같은 結果는 同濃度の 藥劑를 處理하여도 藥劑組成分의 差에 따라 有效成分의 定着이 相違함을 나타내는 것으로 考察된다.

더우기, Fig. 3~7에서 거의 直線關係가 얻어진 것은 定着反應이 定量的으로 進行됨을 나타내는 重要한 結果로써 無處理材와 藥劑處理材의 表面電荷密度 測定의 有用함을 示唆하는 것이라고 생각된다.

3.3. 定着量과 木材腐朽菌에 對하는 抗菌效力

藥劑의 定着狀態가 木材腐朽菌에 對하는 抗菌效力에 미치는 影響을 알아보기 위해 2種의 木材腐朽菌을 가지고 防腐效力試驗을 行하였다. 結果, 藥劑濃度 및 處理材의 表面電荷密度로부터 얻어진 藥劑成分의 定着量과 腐朽效力值와의 關係를 Fig. 8~10에 나타낸다.

Fig. 8에 제시한 바와 같이 CCA-1型 및 CCA-3型의 경우, CCA-2型에 比하여 낮은 效力值를 나타내고, 또 濃度の 增加에 따라 效力值가 增大됨이 밝혀졌다.

一般的으로 銅과 砒素는 防菌防虫效力을 갖

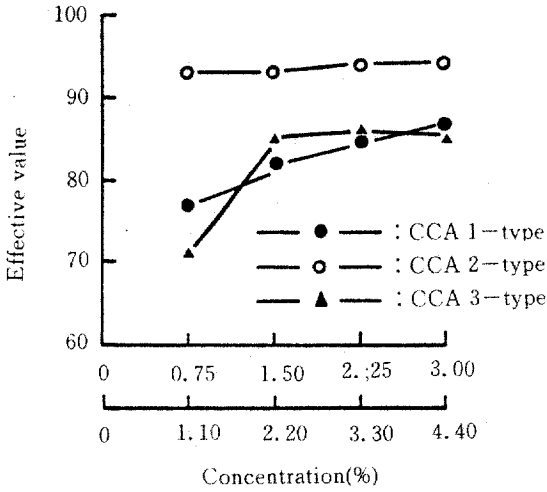


Fig. 8. Relation between the concentration of treating solution and the effective value against *Coriolellus palustris*.

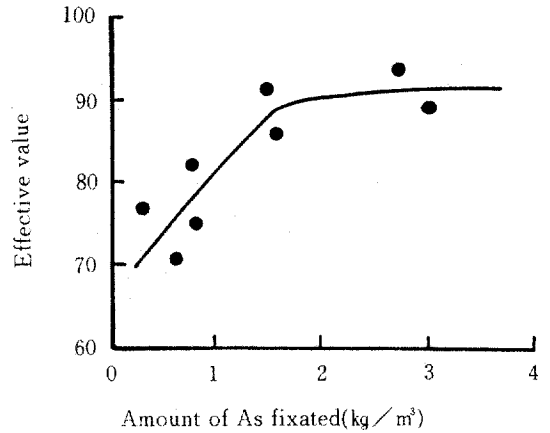


Fig. 10. Relation between the amount of arsenic fixated to wood and the effective value against *Coriolellus palustris*.

本報에서도 鹽類形 藥劑와 酸化物形 藥劑에서 防腐效力에 差를 보여 上記의 論文과 類似한 結果를 보였다.

또, 銅 및 砒素定着量과 效力値의 關係는 Fig. 9 및 10에 나타내는 바와 같이 銅 및 砒素의 量이 增加하면 效力値는 增加하였고, 銅은 約 1.8kg/m³, 砒素의 경우에는 約 1.7kg/m³ 以上이 되면 效力値가 거의 一定해짐이 認定되었다. 이러한 結果는 材中에 定着된 最終浸漬物로 생각되는 鹽基性砒酸銅이 防腐效力의 主體인 것을 나타내는 것으로 推察된다.

4. 結 論

水溶性木材防腐防虫劑의 定着狀態를 界面電氣化學的으로 解明하여 定量的으로 考察하기 위해 無處理材와 銅·크롬·砒素系 藥劑에 의한 處理木材의 ζ -電位로부터 表面電荷密度를 求하여 表面電荷密度와 藥劑의 定着性과의 關係에 對하여 檢討하였다.

얻어진 結果는 다음과 같다.

1. 藥劑處理材의 ζ -電位로부터 表面電荷密度를 計算하여 定着量을 求한 結果, 藥劑濃度の 增加에 따라 表面電荷密度는 ζ -電位와 같은 樣態로 減少하였고, 定着量은 거의 直線

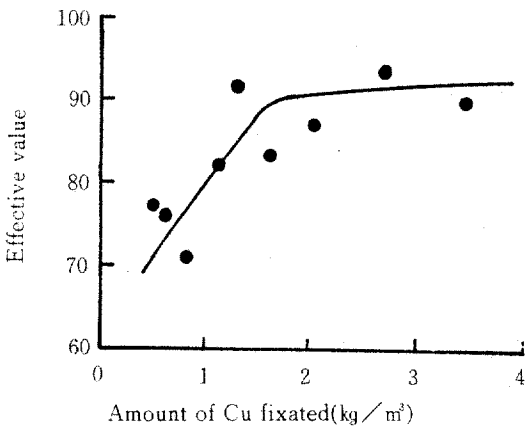


Fig. 9. Relation between the amount of copper fixated to wood and the effective value against *Coriolellus palustris*.

고 크롬은 銅과 砒素의 定着劑로서의 役割을 하는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ Fig. 3~4에 나타낸 無處理材와 處理材의 表面電荷密度로부터 얻은 各 藥劑에서의 銅과 砒素의 定着量과 Fig. 8에 보여준 藥劑別 防腐效力의 結果에서 보면, 銅과 砒素의 定着量이 比較的 많은 CCA-2形이 效力値가 높은 것으로 나타났다.

Smith 및 Williams,¹²⁾ Henry와 Jeroski¹³⁾ 및 Häger¹²⁾ 등은 銅·크롬·砒素系 藥劑가 各 組成分 및 混合比率에 따라 腐朽菌에 對한 效力이 相違하다는 것을 報告한 바 있다.

的으로 增加했다. 이 結果는 定着反應이 定量的으로 進行함을 示唆하는 重要한 結果라고 考察했다. CCA-2型은 CCA-1型 및 CCA-3型에 比較해서 單位容積當 銅 및 砒素定着量이 매우 많고, 크롬의 경우에는 CCA-1型 및 CCA-3型에서 많은 定着량을 나타내 CCA-1型 및 CCA-3型的 경우에는 定着劑로서의 크롬량이 過剩으로 存在함이 認定되었다.

2. 處理材의 ζ -電位로부터 求한 有效成分의 定着量과 실제 木材腐朽菌에 對하는 效力性과의 關係를 明確히 하기 위하여 木材腐朽菌(리그닌分解菌 및 셀룰로스分解菌)에 對한 抗菌效力에 對하여 檢討한 結果 木材腐朽菌에 對하는 防腐效力値는 藥劑濃度 및 藥劑成分의 定着量의 增加와 함께 높아졌으나 CCA-1型 및 CCA-3型은 CCA-2型에 비해 效力値가 낮은 것이 밝혀져, 處理材의 ζ -電位로부터 求한 有效成分의 定着量이 많은 藥劑일수록 좋은 效力性を 보인다는 것이 밝혀졌다.

이같은 結果들로부터 木材防腐防虫劑의 定着性を 評價하는 一方法으로서 藥劑處理材의 表面電荷密度를 測定하는 것의 有用성이 높은 것으로 評價되었다.

參考文獻

1. 日本防菌防黴學會, 1986, 防菌防黴 핸드ブシケ, 技報堂: 376
2. 井土嘉幸, 1972, 木材의劣化と防止法, 森北出版: 92~105.
3. Dahlgren, S.-E., Hartford, W.H. 1972. Kinetics and Mechanism of Fixation of Cu-Cr-As Wood Preservative. (Pt. I. pH Behaviour and General Aspects on Fixation) *Holzforchung*, 26, 62.
4. Dahlgren, S.-E., 1975, Kinetic and Mechanism of Faxation of Cu-Cr-As wood Preservatives (Pt VI. The Length of the primary Precipitation Fixation Period) *Holzforchung*, 29, 130.
5. Pizzi, A., 1982. The Chemistry and kinetic Behaviour of Cu-Cr-As / B wood Preservatives, Part 4: Fixation of CCA to Wood., *J. Polym, Science, Chem. Ed.*, 20, 739. *J. Polym, Sci. Chem. Ed.*, 20, 707
6. N. Ermusch, A. kalninsch, I. Andersome, 1980, The Influence of the Chromium Component in water-Borne Wood Preservatives and its Fixation in wood: *Holz als Roh-and Werkstoff*, 38, 175-180.
7. 金榮淑, 井土嘉幸, 黒田健一, 1985, 木材防腐防虫劑の界面電氣化學的研究(第1報): *日本防菌防黴*, 13, 9, 389-394.
8. 金榮淑, 黒田健一, 井土嘉幸, 1985. 木材防腐防虫劑の界面電氣化學的研究(第2報): *日本防菌防黴*, 13, 10, 445-451.
9. 須澤利郎, 1980. *日本纖維學會誌*, 36, 461-467.
10. 北原文雄, 渡邊 昌, 1972, 界面動電現象, 共立出版, 280.
11. 日本木材保存協會, 1985, 木材保存學, 文教出版, 127.
12. D.N.R. Smith and A. I. Williams, 1973. The Effect of Composition on the Effectiveness and Fixation of Copper-Chrome-Arsenic and Copper-Chrome Preservatives, *wood Science and Tochnology* 7, 60-76.
13. W. T. Henry, E. M. Jeroski, 1967. Relationship of Arsenic Concentration to the leachability of Chromated Copper Arsenate formulations. *Proc. Amer. Wood Preserv. Ass.*, 63, 187-192.
14. B. Häger, 1969, Leaching tests on copper-chromium-Arsenic Preservatives. *Forest Prod. J.*, 19, 21-26.