

# 酸性 條件下에서 Sitka spruce의 氣象 劣化 加速에 關한 研究 \*1

金在珍·金奎赫\*2

## Study of the Accelerated Weathering of Sitka spruce under Acidic Conditions \*1

Jae-Jin Kim · Gyu-Hyeok Kim \*2

### ABSTRACT

Weathering of wood in a region of acid rain was performed by the test which thin veneers of Sitka spruce were exposed to outdoor weathering for a total of 18 weeks, with a daily soaking for 30 minutes in acidified water in the pH range 2~5.6.

The weathering measured by weight loss and loss in maximum failure load in tension was accelerated by the increase in the acidity of acidified water and in the period of outdoor exposure. It was also shown that the weathering was accelerated even with low acidic conditions in the case of long exposure period, although the weathering was rapidly accelerated with high acidic conditions. When compared the degree of weight loss with that of loss in failure load by weathering, the latter was much greater.

From the results of this research, it could be concluded that at pH 4.0 or below of precipitation, the acceleration of weathering of exterior wood would become serious problems, which would be caused deterioration in performance of exterior wood.

*Keywords* : Sitka spruce, weathering, acidified water, weight loss, loss in failure load

### 1. 緒 論

인류의 건강문제 뿐만 아니라 농작물의 피해, 수중 생태계의 파괴, 산림의 황폐화를 야기하는 酸性 雨가 건축물과 옥외의 석재 및 금속 조형물의 부식을 가속한다는 사실은 이미 잘 알려진 사실이다. 그러나 산성우가 옥외에 노출되어 사용되는 목재의 氣象劣化 가속에 미치는 영향에 관한 연구는 외국의 경우<sup>1,2)</sup>에도 최근에야 시작되었고 국내의 경

우는 이에 대한 연구가 전무하다. 자연상태, 즉 정상 강우지역에서는 기상열화에 의한 목재표면의 浸蝕이 매우 천천히 발생된다. 목재표면의 침식 정도는 木材比重의 차이 때문에 樹種에 따라 상이하지만<sup>3)</sup> 일반적으로 1년간 針葉樹는 0.05~0.1mm, 그리고 闊葉樹는 0.02~0.05mm라고 한다<sup>4)</sup>. 그러나 산성우 지역에서는 紫外線에 의해 光劣化된 목재 表層의 리그닌 分解產物이 강우에 의해 씻겨져 내려간 후 표층에 잔존하는 多糖類 분자들이 산성우

\*1. 接受 1993年 4月 10日 Received April 10, 1993

\*2. 高麗大學校 自然資源大學, College of Natural Resources, Korea University, Seoul 136-701, Korea

의 酸加水分解에 의해 급속히 제거되기 때문에 목재표면의 침식이 비산성우 지역에 비하여 가속되리라 사료된다. 지역과 계절에 따른 차이는 다소 있지만 현재 우리나라의 강우도 산성우이며, 특히 우리와 인접하고 있는 중국 동북부 지역의 급속한 산업화에 따라 발생하는 대기 오염물질이 偏西風에 의해 우리나라로 이동되면서 그 영향을 우리가 직접 받는다는 사실을 고려해 볼때 산성우에 의한 옥외용 목재의 피해에 대한 연구는 시급하다고 본다.

따라서 본 연구는 인공 酸性水의 산도와 옥외 노출기간이 목재표면의 침식에 미치는 영향을 목재의 重量減少率과 縱引張強度試驗시 최대 破壞荷重 감소율에 의해 파악하여, 산성우의 산도 및 노출기간과 기상열화 속도간의 상호관계를 제시하고자 수행되었다.

원칙적으로 본 연구는 자연적인 산성우 지역에서 옥외 노출시험에 의해서 실시되어야 하나, 이러한 시험은 산성우의 산도가 지역 및 계절에 따라서 큰 편차를 보이기 때문에 대규모의 장기간 연구에 의해서만 가능하다. 그래서 본 연구에서는 인공적으로 조제된 산성수에 목재시편을 매일 일정기간 浸漬후 옥외에 노출시키는 促進실험에 의해 행하여졌음을 미리 밝혀둔다.

## 2. 材料 및 方法

### 2.1 목재시편의 채취 및 준비

두께가 0.8mm인 Sitka spruce [*Picea sitchensis* (Bong.) Carr.]의 번재부에서 절삭된 quarter-sliced 단판에서 2×15cm (방사방향×수축방향) 크기의 시편 320개를 제조하였다. 모든 시편을 평형함수율 13 퍼센트 조건하에서 항량에 도달할 때까지 조습시킨 후, 시편의 원중량을 0.0001g까지 측정하였다. 그리고 나서 deflection법을 사용하여 1차로 94.79g의 하중적용에 따른 시편의 중앙부 처짐을 0.001mm까지 측정하고 다시 143.32g의 2차하중이 1차하중에 첨가되었을때 발생된 중앙부 처짐을 0.001mm까지 측정하여 動的 彈性係數 (Ed)를 다음 공식에 의해 계산하였다.

$$Ed = \frac{P_2 \times L^3}{48 \times I_1 \times (d_2 - d_1)} \quad (\text{kg/cm}^2)$$

여기서, P<sub>2</sub>=2차로 첨가된 하중(gram)

L=span(cm)

I<sub>1</sub>=moment of inertia(cm<sup>3</sup>)

d<sub>2</sub>=1차 및 2차하중의 복합하중 적용에 의한 중앙부 처짐(cm)

d<sub>1</sub>=1차하중의 적용에 의한 중앙부 처짐(cm)

준비된 시편들을 동적 탄성계수의 분포가 그룹별로 비슷하게 20개씩의 시편을 16개의 그룹에 배치하였다. 1개 그룹은 시편의 원래 강도를 측정하기 위한 무처리 그룹이고, 15개 그룹 [산성수의 산도(5)×노출기간(3)]은 산성수 침식과 옥외노출이 반복되는 열화시험용 그룹이다. 산성우의 기준 산도인 pH 5.6의 산성수에 침지처리된 그룹을 본 실험에서 대조군으로 사용하였다.

### 2.2 인공 酸性水의 조제

황산과 질산을 7:3(v/v)으로 섞은 혼합산을 일반 수돗물 (pH=약 6.8)에 적량 첨가하면서 pH 2.0, 3.0, 4.0, 4.5, 5.6의 인공 산성수를 만들어 사용하였다.

### 2.3 열화시험

본 연구에서는 측정 가능한 기상열화(목재표면의 침식)의 정도를 얻는데 장기간이 소요되는 자연열화 시험법의 단점을 해결하는 방안으로 Evans<sup>5)</sup>가 제시한 목재의 薄板을 사용한 자연열화 시험법이 사용되었다.

시편을 10×15cm 크기의 유리판 위에 4개씩 놓고 시편의 양끝을 耐酸性 재료로 만들어진 clip을 사용하여 고정시켰다. 시편이 부착된 유리판은 주 6일 (월요일부터 토요일까지) 매일 오전중에 산성수에 30분간 침지시킨 후에 옥외에 노출시켰다. 그리고 산성수의 산도를 매일 침지처리 전에 재조정하였으며, 노출중 유리판에 부착된 시편의 앞뒷면을 1주일 단위로 맞바꿔주면서 시편의 양쪽 방사단면의 고른 침식을 도모하였다. 옥외노출은 고려대학교 자연자원대학 건물(5층) 옥상에서 1991년 8월 19일부터 동년 12월 22일까지 실시되었는데, 시편이 부착된 유리판을 남쪽으로 약 45° 기울기로서 경사지게 하였고 총 시편의 1/3씩을 6, 12, 18주 동안 노출시켰다.

### 2.4 열화정도의 측정

정해진 노출기간이 종료되어 회수된 시편들은 노출전에 실시되었던 조습조건과 동일한 조건하에서 항량에 도달할 때까지 조습처리를 하였다. 열화 시편의 중량을 0.0001g 까지 측정하여 시편의 원중량에 대한 시편의 중량감소율을 계산하였다. 그리고 나서 무처리 그룹과 열화그룹 시편의 종인장시험시 최대 파괴하중을 합관 인장시험기를 사용, 측정하여 시편의 최대하중 감소율을 계산하였다.

### 3. 結果 및 考察

Table 1은 산성수의 산도와 옥외 노출기간에 따른 기상열화의 정도를 시편의 중량감소율(weight loss; WL)과 최대 파괴하중 감소율(maximum failure load loss; MFL)로 나타낸 결과를 보여준다.

pH 4.0의 산성수에 침지되면서 18주 동안 옥외 노출된 그룹을 제외하고는 산성수의 pH가 낮을수록 WL과 MFL로 나타내지는 기상열화가 가속되었다. 본 연구에서 측정된 WL과 이에 따른 MFL은 (1) 자외선에 의한 광열화와 강우에 의한 목재 표면의 침식, (2) Evans와 Banks<sup>67)</sup>가 지적한 바와 같이 산성수 침지시 물에 의한 다당류의 가수분해, 또는/그리고 (3) 산성수 침지시 산에 의한 다당류의 가수분해의 결과라고 할 수 있다. 따라서 목재시편을 목재 자체의 pH보다 높은 pH를 갖는 산성수에 침지시키면서 옥외에 노출시킨 경우에 WL과 MFL의 원인은 (1)과 (2)이고, 반면에 목재 자체의 pH보다 낮은 pH를 갖는 산성수에 침지시키면서 노출시킨 경우에 WL과 MFL의 원인은 (1)과 (2) 이외에 (3)이 더해지는데 이 경우에는 산성수의 pH가 낮아질수록 (3)에 의한 영향이 커지면서 전체적으로 WL과 MFL이 증가하게 된다.

본 연구에 사용된 Sitka spruce의 木粉 10g에 증류수 100ml를 첨가하고 상온에서 가끔 교반하면서 48시간동안 추출한 추출액으로부터 측정된 Sitka spruce의 산도가 4.78이었는데, 이는 Sitka spruce의 경우에는 pH 4.78 이하의 산성수에 침지시킨 경우에만 산성수에 의한 목재의 기상열화가 가속된다는 뜻이다. 이상과 같이 산성수 지역에서 옥외용 목재의 기상열화 가속은 강우의 pH가 목재 자체의 pH보다 낮은 경우에만 발생한다고 말할 수 있기 때문에 목재 자체의 pH가 산성수 지역에서의 목재의 기상열화 가속 정도와 관련이 있다고 볼 수 있다. 즉, 목재 자체의 pH가 높을 경우에는 약산성의 강우에서도 기상열화가 가속되었지만 목재 자체의 pH가 낮을 경우에는 강산성의 강우에서만 기상열화가 가속될 것이다. Fengel과 Wegener<sup>68)</sup>는 온대산 수종과 열대산 수종의 pH 범위를 각각 3.3~6.4과 3.7~8.2라고 하였는데, 앞으로 이에 대한 연구도 필요하리라 생각한다.

pH 4.0의 산성수에 침지되면서 18주 동안 옥외 노출된 그룹의 WL과 MFL이 일반적인 예상과는 달리 적게 나타났는데, 이는 시편 선정상의 오류로 사료된다. 참고로 본 연구의 결과, WL과 MFL 모두 기상열화의 정도를 평가하기 위한 媒介變數로 사용이 가능하다고 보나 Table 1에서 볼 수 있듯이

Table 1. Loss in property of wood veneer due to the combined effect of acid treatment and outdoor weathering.

Property	Exposure period (weeks)	Acid treatment at a pH of				
		2.0	3.0	4.0	4.5	5.6
		----- (%) -----				
Weight	6	9.148 (16.9)*1	5.639 (20.8)	5.343 (14.0)	4.447 (28.2)	4.432 (26.8)
	12	14.379 (8.3)	8.170 (12.4)	8.054 (17.8)	7.496 (12.2)	7.112 (23.1)
	18	-----*2	10.029 (7.8)	8.439 (6.7)	8.438 (12.6)	8.436 (13.4)
Maximum failure load in tension	6	45.926 (19.64)	27.936 (48.99)	21.409 (70.51)	20.311 (70.85)	13.827 (88.46)
	12	56.080 (12.54)	33.358 (43.21)	26.655 (50.05)	22.131 (55.57)	18.208 (60.70)
	18	61.920 (11.57)	35.307 (27.09)	24.445 (44.73)	32.320 (39.18)	22.828 (72.88)

\*1 % coefficient of variation (COV).

\*2 not reported because clamped ends of the thin veneer were broken and therefore some amount of wood substances were lost during removal from the glass backing plate.

산성수의 pH와 노출기간에 관계없이 WL의 變異係數가 MFL의 변이계수보다 작아서 WL이 기상열화 평가용 매개변수로서의 신뢰성이 높다고 사료된다.

姜等<sup>9)</sup>이 1991년 1월부터 11월까지 11개월간 조사한 서울지역에 내린 산성우의 매일 최저 pH의 평균인 3.9와 매우 근접된 본 연구의 pH 4.0 그룹의 결과를 대조구 (pH 5.6 그룹)와 비교할 때, 노출기간이 18주인 경우를 제외하고는 WL은 약 13 퍼센트 (6주 노출)~약 21 퍼센트(12주 노출) 그리고 MFL은 약 46 퍼센트 (6주 노출)~약 55 퍼센트 (12주 노출) 증가됨을 알 수 있다. 노출기간이 18주인 그룹의 WL을 제외하고는 pH 4.0 그룹과 대조구간의 WL과 MFL은 Table 2에서 보여주

Table 2. Comparison of mean values of percent loss in property according to acid treatment.\*1

Property	Exposure period(wks.)	Acid treatment at a pH of				
		2.0	3.0	4.0	4.5	5.6
Weight	6	2.0	3.0	4.0	4.5	5.6
	12	2.0	3.0	4.0	4.5	5.6
	18	---*2	3.0	4.0	4.5	5.6
Maximum failure load in tension	6	2.0	3.0	4.5	4.0	5.6
	12	2.0	3.0	4.0	4.5	5.6
	18	2.0	3.0	4.5	4.0	5.6

\*1 Each bar represents mean values equivalent at a 95 percent level of significance.

\*2 not reported because clamped ends of the thin veneer were broken and therefore some amount of wood substances were lost during removal from the glass backing plate.

Table 3. Weather information in Seoul during the outdoor exposure.\*1

Exposure period	Avg. temp.	Total rainfall	Avg. daily sunshine	Avg. daily insolation	Avg. rainfall acidity*2
	(°C)	(mm)	(hours)	(MJ/m <sup>2</sup> )	(pH)
first 6 weeks(08/19/91-09/29/91)	22.6	190.3	6.64	12.7	4.72
second 6 weeks(09/30/91-11/10/91)	12.5	50.4	7.51	10.4	4.43
third 6 weeks(11/11/91-12/22/91)	4.4	28.5	5.20	5.8	4.61

\*1 Weather information was obtained from monthly weather reports provided by Korea Meteorological Service where is located ca. 5.5km from the exposure site.

\*2 Information of rainfall acidity was obtained from measurements made in Hongreung area by Korea Forestry Research Institute where is located ca. 1.5 km from the exposure site.

듯이 통계학적인 유의성 ( $\alpha < 0.05$ )이 인정되어서, 우리나라의 경우에도 피해 정도는 본 연구의 결과로는 단정할 수는 없으나 옥외용 목재가 현재 산성우에 의한 피해를 입고 있다고 할 수 있다.

그리고 Table 1에서도 관찰할 수 있듯이 열화에 의한 MFL이 WL보다 훨씬 높게 나타나고 있다. 이는 옥외용 목재의 구조적 성능, 즉 耐久性이 기상열화에 의한 낮은 중량감소율에서도 크게 저하될 수 있음을 의미하는데, 앞으로 이에 대한 보다 자세한 연구가 필요하다고 사료된다. WL과 MFL간의 直線 回歸分析 결과, Figure 1에서 보여주듯이 양자간의 우수한 相關이 인정되어서 옥외용 목재의 내구성 저하를 열화에 의한 중량감소 정도에 의하여 예측이 가능하다고 본다.

pH 4.0의 산성수에 침지되면서 18주 동안 옥외 노출된 그룹의 MFL을 제외하고는 산성수의 산도에 관계없이 옥외 노출기간이 연장될수록 WL과 MFL로 나타내지는 기상열화의 정도가 증가하였다. 그러나 노출기간에 따른 열화속도는 노출 초기

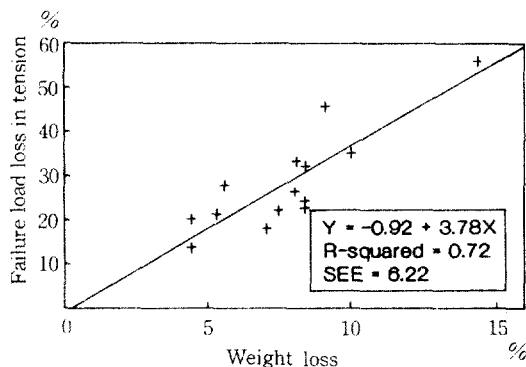


Fig. 1. Relationship between weight loss and maximum failure load loss in tension of weathered thin veneer.

6주까지의 열화속도에 비하여 노출 6주후 부터의 열화속도는 감소하였는데, 이는 Table 3에서 보여주는 노출기간중에 측정된 서울 지역의 氣象情報와 산에 의한 다당류의 가수분해 속도에 의해 설명이 가능하다. 본 연구가 수행된 기간중에 측정된 기상정보에 의하면 옥외 노출기간이 연장되면서 리그닌의 광열화를 야기시키는 자외선을 포함한 태양광선의 放射量과 표면의 열화된 리그닌 분해 산물을 씻어 내리는 강우량이 감소되었기 때문에 초기 6주 노출에 비하여 노출이 진행되면서 열화속도가 점차로 감소되었다고 볼 수 있다. 그리고 산성수에 의한 다당류의 가수분해 속도가 초기에는 가수분해가 산성수의 침투가 용이한 microfibril의 非結晶質 영역에서 발생되므로 빠르나 그후 가수분해가 결정질 영역에서 발생할 때는 산성수의 결정질 영역내로의 침투가 용이하지 못하기 때문에 다당류의 가수분해 속도가 느려지면서 전체적으로 시편의 열화속도가 점진적으로 감소되었다고 볼 수 있다. 노출기간에 따른 pH 4.5 그룹의 경우 대조구에 비한 다당류 함량의 감소가 6.4(6주 노출), 8.4(12주 노출), 10.3(18주 노출) 퍼센트라는 金<sup>10)</sup>의 연구 결과가 이를 입증하여 준다.

산성수의 산도와 노출기간의 복합영향을 보면, 노출기간이 짧을 때는 낮은 pH에서만 열화가 가속되지만 노출기간이 연장되면 높은 pH에서도 열화의 정도가 크게 증가됨을 알 수 있다. 예를 들어, pH 4.5/18주 노출 그룹의 WL이 pH 2.0/6주 노출 그룹의 WL과 비슷하고, pH 4.5/18주 노출 그룹의 MFL이 pH 3.0/6주 노출 그룹의 MFL과 비슷하다.

현재 우리나라의 산성우 지역인 서울지역을 중심으로 살펴보면, 강우 초기의 최고 산도는 이미 옥외용 목재의 기상열화 가속 측면에서 이미 위험수준이라 사료된다. 또한 강우의 산도가 그리 높지 않은 지역에서도 장기간 옥외에 노출되어 사용되는 목재의 경우에는 열화 가속이 문제가 된다고 사료된다. 그러나 본 논문의 서론에서도 밝혔듯이 본 연구의 결과는 실험실에서 인공적으로 조절된 산성수에 목재시편을 정기적으로 일정시간 침지하여 열화를 가속시키는 방법에 의해 얻어진 것이므로 향후 野外實驗을 통하여 이를 반드시 입증하여야 할 것이다.

#### 4. 結 論

산성우에 의한 옥외용 목재의 기상열화 가속문

제를 구명하기 위해 인공 산성수 처리에 의한 모의 산성우 시험에 의해 실시된 본 연구의 결과, 다음과 같은 결론들을 내릴 수 있다.

1. 산성수의 산도가 높을수록, 즉 pH가 낮을수록 중량 및 파괴하중 감소율로 나타내어지는 기상열화가 가속되었는데, 산성수의 pH가 4.0 이하일 경우에는 통계학적인 유의성이 인정되는 열화의 가속이 확인되었다.
2. 옥외 노출기간이 연장될수록 기상열화의 정도가 증가되었는데, 노출기간에 따른 열화의 정도는 노출지역의 기상정보 (태양광선 방사량과 강우량)와 산성수에 의한 목재 세포벽내 다당류의 가수분해 속도에 좌우됨을 알 수 있었다.
3. 노출기간이 짧을 때는 산성수의 산도가 높은 경우에만 기상열화가 가속되지만, 노출기간이 길어지면 낮은 산도에서도 기상열화가 문제가 된다.
4. 기상열화에 의한 중량감소율에 비하여 파괴하중 감소율이 높게 나타나 열화에 의한 목재의 중량감소에 비하여 강도감소가 크게 나타남을 알 수 있다. 그리고 열화에 의한 이러한 강도감소는 중량감소에 의해 예측이 가능함을 알 수 있었다.
5. 본 연구의 결과와 현재 우리나라에 내리는 강우의 산도를 고려해 볼때 산성우 문제가 심각한 지역에서 강우 초기의 최고 산도는 이미 옥외용 목재의 기상열화를 가속시키고 있는 상황이라 판단된다. 따라서 산성우에 대한 강력한 대책을 정책적으로 강구하여야 할 것이다.

#### 參 考 文 獻

1. Williams, R. S. 1987. Acid effects on accelerated wood weathering. *Forest Prod. J.* 37(2) : 37-38
2. Williams, R. S. 1988. Effect of dilute acid on the accelerated weathering of wood. *J. Air Pollution Control Assoc.* 38 : 148-151
3. Sell, J. and W. C. Feist. 1986. Role of density in the erosion of wood during weathering. *Forest Prod. J.* 36(3) : 57-60
4. Feist, W. C. and E. A. Mraz. 1978. Comparison of outdoor and accelerated weathering of unprotected softwoods. *Forest Prod. J.* 28(3) : 38-43

5. Evans, P. D. 1988. A note on assessing the deterioration of thin wood veneer during weathering. *Wood and Fiber Sci.* 20(4) : 487-492
6. Evans, P. D. and W. B. Banks. 1988. Degradation of wood surfaces by water. Changes in mechanical properties of thin wood strips. *Holz als Roh und Werkstoff* 46 (11) : 427-435
7. Evans, P. D. and W. B. Banks. 1990. Degradation of wood surfaces by water. Weight losses and changes in ultrastructural and chemical composition. *Holz als Roh und Werkstoff* 48(4) : 159-163
8. Fengel, D. and G. Wegener. 1983. Wood : chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter & Co. Berlin. : 210
9. 강 인구의 외 10인. 1991. 대기오염 및 산성비에 의한 피해조사 및 평가에 관한 연구(I-3). 대기오염 및 산성비 현황을 중심으로. 국립환경연구원보. 13 : 133-140
10. 김 재진. 1992. 산성조건하에서 옥외용 목재의 성능저하. 석사학위 논문. 고려대학교 대학원. : 71