

소나무, 낙엽송, 북양가문비나무 변재부에서 CCA와 CCFZ의 정착특성*1

김규혁*2 · 김형준*2 · 김재진*2

Fixation Characteristics of CCA and CCFZ in Japanese Red Pine, Japanese Larch, and Ezo Spruce Sapwood*1

Gyu-Hyeok Kim*2 · Hyung-Jun Kim*2 · Jae-Jin Kim*2

요 약

본 연구는 양생방법과 양생온도에 따른 소나무, 낙엽송, 북양가문비나무 변재부에서 CCA와 CCFZ의 정착특성을 조사하기 위하여 수행되었다. 방부제 유효성분의 정착 정도는 6가크롬의 3가크롬으로 환원율에 의해 결정하였으며, 연구결과를 토대로 수종, 방부제, 양생방법, 양생온도의 조합별 적정 양생기간을 예측하였다. 양생방법에 관계없이 양생온도가 높을수록 방부제 유효성분들의 정착이 크게 가속되었으며, 건조양생에 비하여 비건조양생시 정착이 빨리 진행되었다. 수중간의 양생속도는 양생방법과 방부제의 종류에 관계없이 전반적으로 소나무>낙엽송>북양가문비나무 순으로 빨랐고, 소나무를 대상으로 비교한 방부제간의 정착속도는 CCA 2호>CCA 3호>CCFZ의 순이었다. 양생방법에 관계없이 양생온도와 양생 소요기간간의 상관성이 매우 우수하여 처리재 양생장소의 대기온도에 의해 수종과 방부제의 조합별 적정 양생기간을 거의 완벽하게 예측할 수 있었다.

ABSTRACT

The fixation characteristics of CCA and CCFZ in Japanese red pine, Japanese larch, and ezo spruce sapwood were compared at various temperatures and fixation conditions (drying and nondrying fixation). Fixation was monitored by the rates of reduction of hexavalent chromium to trivalent one,

*1 접수 2000년 7월 28일, 채택 2000년 11월 6일

본 연구는 96년도 한국과학재단 연구비(과제번호: 961-0608-070-2) 지원에 의한 결과의 일부임.

*2 고려대학교 산림자원환경학과 Department of Forest Resources and Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-701, Korea

and optimal fixation time was estimated based on the results. The rate of fixation was highly temperature dependent, and the fixation rate of treated wood conditioned under nondrying conditions was much more faster than that under drying conditions, especially when the moisture content of treated wood was below fiber saturation point. Preservative types affected fixation; CCA-Type B had the highest fixation rate, followed by CCA-Type C and then CCFZ. The differences in fixation rates of preservative components were also observed among wood species; Japanese red pine fixed the fastest, followed by Japanese larch and then ezo spruce. Time required to complete fixation according to the fixation temperature could be predicted successfully using the regression equations between the temperatures and fixation time, regardless of conditioning methods, preservative types, and wood species.

Keywords : fixation characteristics, CCA-type B, CCA-type C, CCFZ, Japanese red pine, Japanese larch, ezo spruce

1. 서론

방부처리재의 사용 및 환경안전성 측면을 고려할 때, 무기계 수용성 방부제로 처리된 목재는 반드시 적절하게 양생하여 독성 방부제 유효성분을 처리재 내에 완벽하게 정착시킨 후에 현장에 시설하여야 한다. 매우 복잡한 화학반응에 의해 달성되는 방부제 성분들의 처리재 내 정착반응은 방부제의 종류, 처리재 수종, 양생온도, 양생중인 처리재 함수율 등에 크게 영향을 받는다(Anderson, 1990). 국내 방부처리 업체들도 처리재 양생의 중요성을 크게 인식하고는 있지만 주문 생산된 처리재의 납품기일이 촉박한 관계로 양생처리가 제대로 되지 않고 있다. 설사 양생처리를 제대로 하고자 하여도 방부제, 수종, 양생조건(양생방법과 양생온도)의 조합에 따른 기술적 지원이 따르지 않고 있는 게 우리의 현실이다. 따라서 양생조건별로 현재 국내에서 사용되는 방부처리재에 대한 적정 양생기간을 결정하여 방부처리 업체에 제시하는 것은 매우 시급한 과제라 할 수 있다. 외국의 경우는 주로 북미를 중심으로 처리재의 양생에 관한 산학연의 공동연구가 많이 수행되어 그 결과들을 처리업체에서 직접 적용하고 있다. 국내에서도 CCA와 CCFZ 유효성분의 처리재 중 정착특성과 CCA 및 CCFZ 처리재의 양생에 관한 연구는 일부 수행되었으나(라·김, 1995; 김·라, 1995;

김, 1996), 아직도 이에 대한 많은 연구가 필요한 실정이다.

본 연구는 현재 국내에서 원주가공 후 방부처리하여 조경시설재로 많이 사용되는 소나무, 낙엽송, 북양가문비나무 변재부에서 크롬·구리·비소화합물계 방부제(CCA)와 크롬·플루오르화구리·아연화합물계 방부제(CCFZ)의 정착특성을 조사하기 위하여 수행되었다. 참고로 본 연구의 시작단계에서는 국내에서 전량 CCA 2호가 사용되었으나 연구가 수행되는 동안에 CCA 3호로 전면 대체되었다. 따라서 CCA 3호로 처리된 소나무 변재부 시험편의 25℃ 양생시 정착특성을 CCA 2호의 정착특성과 비교하는 연구를 별도로 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시험편의 준비 및 방부처리

시중에서 구입한 소나무(*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.), 낙엽송(*Larix leptolepis* Gord.), 북양가문비나무(*Picea jezoensis* Carr.) 원목에서 채취·기건된 판재로부터 방부처리용 변재부 소형 시험편을 필요량 준비하였다. 시험편의 치수는 소나무와 낙엽송의

경우 25mm(폭)×25mm(두께)×250mm(길이)이었으나 변재폭이 좁은 북양가문비나무의 경우는 횡단면 치수를 15×15mm로 하였다. 그리고 수중간 정착특성을 비교할 목적으로 소나무와 낙엽송의 변재부에서도 별도로 횡단면의 치수가 15×15mm인 시험편을 준비하였다. 시험편의 양 목구멍을 산업용 silicone sealant로 end-coating한 후 2.5%(w/v) CCA 2호, CCA 3호(소나무만 처리), CCFZ 수용액을 이용하여 충세포법으로 방부처리를 실시하였다.

2.2 처리 시험편의 양생

처리 시험편들을 온도 5, 15, 25, 60, 80℃인 건조 조건(건조와 함께 양생; 이하 건조양생이라 칭함)과 비건조조건(처리 직후 시험편들을 aluminum foil로 완전히 밀봉하여 양생중인 시험편들로부터 수분손실을 최대한 예방한 상태에서 양생; 이하 비건조양생이라 칭함)에서 양생시키다가 예비실험을 통해 미리 결정된 기간이 경과될 때마다 양생을 중지시켰다.

2.3 정착분석용 시료의 준비 및 분석

정착분석용 시료는 전보(김·라, 1995)에 제시된 압출법에 의해 준비하였고, 방부제 성분들의 정착 정도는 Cooper 등(1993)이 제시한 처리 시험편 내의 6가 크롬 잔존량에 의해 평가하였다. 6가 크롬의 잔존량은 diphenylcarbazide법에 의해 다음과 같이 정량하였다(ASTM, 1996). 0.5ml의 압출액을 플라스크에 넣고 0.5ml의 diphenylcarbazide 용액(2.5%

diphenylcarbazide in 1:1 acetone/중류수)과 49ml의 0.5N 황산을 첨가한 후 540nm 파장에서 흡광도를 분광광도계에 의해 측정하고, 측정된 흡광도를 미리 준비된 표준검량선에 대입하여 압출액 중에 존재하는 6가 크롬을 정량하였다.

2.4 적정 양생기간의 결정

양생기간과 처리 시험편 내에 잔존하는 6가 크롬 양간의 관계를 가장 잘 나타내는 회귀식을 유도한 후, 정착과정중에 3가 크롬으로 환원되지 못하고 처리 시험편 내에 잔존하는 6가 크롬의 양이 15ppm 미만으로 떨어지는 시점을 계산하여 적정 양생기간으로 하였다(Cooper and Ung, 1992).

3. 결과 및 고찰

기존의 연구결과들(Alexander *et al.*, 1993; Anderson, 1990; Avramidis & Ruddick, 1989; 김·라, 1995)과 마찬가지로 건조양생에 비하여 비건조양생시 방부제 유효성분의 처리 시험편 내 정착이 빨랐으며(Fig. 1), 또한 양생온도가 높을수록 방부제 성분의 정착이 가속되었다(Fig. 2). 양생 초기에는 건조양생시 정착속도가 조금 빨랐으나 양생이 진행되면서 결과적으로는 비건조양생이 빠르게 진행되었다. Chen 등(1994)은 양생중인 처리재의 흡수율이 섬유포화점 미만으로 떨어지면 방부제 유효성분과 세포벽 구성성분간에 발생하는 정착반응의 활력이 극히 낮아

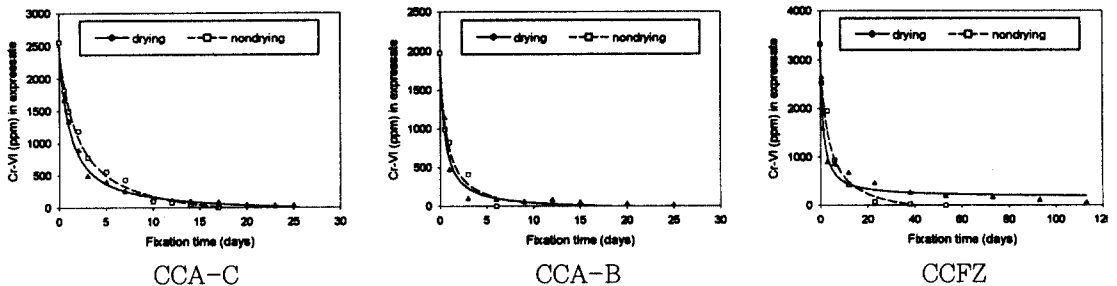


Fig. 1. Effect of fixation conditions as 25℃ on fixation of Cr-VI in *P. densiflora*.

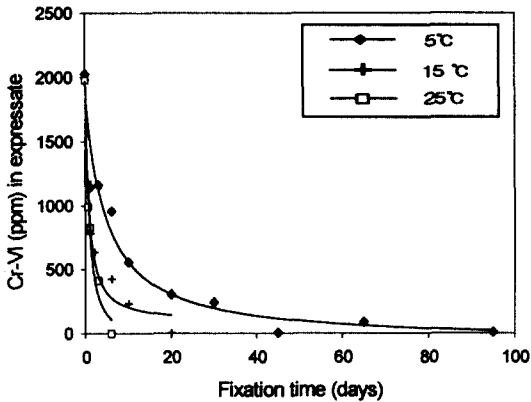


Fig. 2. Effect of temperatures on fixation of Cr-VI in *P. densiflora* treated with CCA-B under nondrying fixation condition.

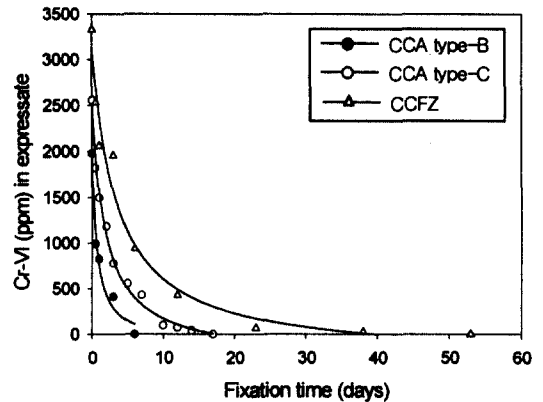


Fig. 3. Comparisons of fixation of Cr-VI in *P. densiflora* among preservatives during nondrying fixation at 25°C.

지면서 정착이 지연되거나 심지어 중지되기도 한다고 하였다. 본 연구에서는 CCA 처리 시험편에 비하여 CCFZ 처리 시험편에서 건조양생시 함수율이 저하되면서 정착반응이 심각하게 지연됨을 관찰할 수 있었다. 또한 Chen 등(1994)은 건조양생에 의해 처리재에 정착된 CCA 성분들은 비건조양생에 의해 정착된 성분들에 비하여 수분에 의한 용탈량이 많다고 보고하였는데, 특히 문제가 되는 비소성분의 용탈량이 증가한다고 하였다. 따라서 앞으로 CCA 처리재의 안전한 사용을 위해서라도 비건조조건에서의 양생법을 사용하도록 적극 권장하여야 할 것이다.

소나무를 대상으로 비교한 방부제간의 정착속도는 CCA 2호>CCA 3호>CCFZ의 순이었는데(Fig. 3), 이러한 방부제간 정착속도의 차이는 유효성분 중 크롬화합물의 배합비 차이에 기인한다고 본다. 그러나 CCA 종류에 따른 정착속도 차이는 학자들간에 견해가 상이하여 Dahlgren(1972)은 CCA 2호의 정착속도가 CCA 3호보다 빠르다고 했으나, Pizzi(1982a, 1982b, 1982c)와 Sheard(1991)는 반대로 CCA 3호의 정착속도가 CCA 2호보다 빠르다고 보고하였다. CCA 3호 처리재와 비교할 때 CCA 2호 처리재로부터의 비소 성분 용탈이 많기 때문에(Arsenault, 1975; Cserjesi, 1976; Johnson, 1977; Kim & Kim, 1993; Murphy & Dickinson, 1990; Ruddick,

1993; Sheard, 1991) 현재는 국내에서도 CCA 2호가 전량 CCA 3호로 대체되었다. 그러므로 CCA 2호와 CCA 3호간의 처리재 내 정착속도에 대한 언급은 별 의미가 없다고 본다.

양생방법, 양생온도, 방부제의 종류에 관계없이 전반적으로 수중간 방부제 유효성분의 처리재 내 정착속도는 소나무>낙엽송>북양가문비나무의 순으로 빨랐다(Fig. 4). 수중에 따른 이러한 방부제 유효성분의 정착속도 차이는 우선 양생중인 시험편 내로의 열전달 속도와 관련이 있다고 한다. 열전도율이 높은 수중일수록 양생장소 주변 대기의 온도가 처리재 내부로 빨리 전달되면서 정착이 신속하게 진행된다. 목재를 통한 열전도율은 목재의 밀도와 비례하기 때문에(USDA, 1987), 고밀도 수중일수록 정착속도가 빨라진다. 수중의 열전도율 외에도 목재의 화학적 성질인 산도(pH), 추출물 함량, 목재 세포벽 3대 조성분의 구성비가 정착속도를 영향하리라 사료된다.

이상과 같이 방부제 유효성분이 처리재 내 정착특성이 양생방법, 양생온도, 방부제, 수중의 조합에 따라 크게 영향을 받음에도 불구하고 국내 처리업계의 경우 수중과 방부제의 조합에 관계없이 상온에서 1~4주간의 건조양생을 실시한다고 한다(김, 1998). 따라서 국내에서 방부처리에 사용되는 수중들에 대하여 방부제, 양생방법, 양생온도의 조합별로 적정 양생기간을 결정

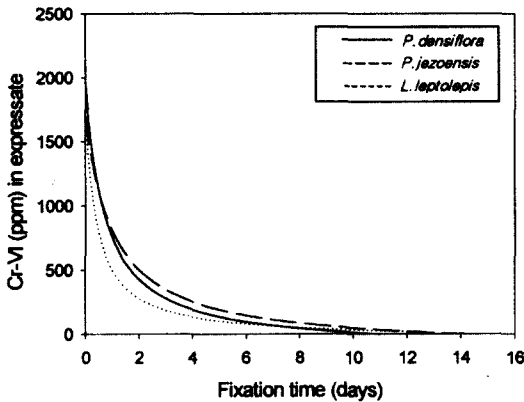


Fig. 4. Comparisons of fixation of Cr-VI among wood species treated with CCA-B during nondrying fixation at 25°C.

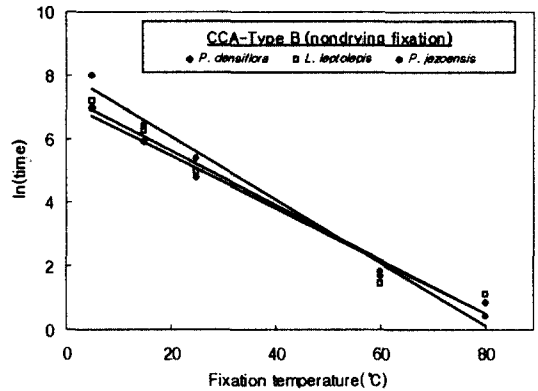


Fig. 5. Relationship between fixation temperature and time required for full fixation(adopted from the nondrying fixation experiments with treated samples with CCA-B).

하여 업계에 제시하는 것은 방부처리제의 안전한 사용을 위하여 매우 중요한 일이라 할 수 있다.

방부처리 시험편의 양생기간(x)과 처리 시험편 내에 정착되지 못하고 압출되는 6가크롬 양(y)간의 관계를 $y = ae^{-bx}$ (a, b>0)의 회귀식으로 나타낼 수 있었는데, 이 회귀식을 이용하여 수종, 방부제, 양생방법, 양생온도의 조합별로 압출액 중에 6가크롬의 함량이 15ppm

미만이 되는 적정 양생기간을 결정할 수 있었다(Table 1). Fig. 5는 비건조양생시 6가크롬 양이 15ppm 이하로 되는데 소요되는 양생기간과 양생온도간의 관계를 보여 주는데, 양자간의 상관성이 거의 완벽하여 양생온도별 적정 양생기간을 양자간의 관계식에 의해 예측할 수 있다(Table 2). 외기의 온도가 계절에 따라 큰 변이를 보이는 우리 나라의 경우, 반드시 계절에 따른 적정

Table 1. Time required for complete fixation.*1

Preservative	Fixation condition	Wood species	Fixation temperature (°C)				
			80	60	25	15	5
CCA-2	Drying	<i>P. densiflora</i>	(8)	(33)	18	37	77
		<i>L. leptolepis</i>	(7)	(32)	20	44	95
		<i>P. jezoensis</i>	(9)	(40)	24	51	108
	Nondrying	<i>P. densiflora</i>	(2)	(8)	6	15	35
		<i>L. leptolepis</i>	(2)	(9)	8	18	43
		<i>P. jezoensis</i>	(1)	(9)	11	30	79
CCFZ	Drying	<i>P. densiflora</i>	(14)	(78)	64	151	353
		<i>L. leptolepis</i>	(34)	(144)	77	160	331
		<i>P. jezoensis</i>	(29)	(138)	90	196	429
	Nondrying	<i>P. densiflora</i>	(4)	(26)	33	87	231
		<i>L. leptolepis</i>	(4)	(28)	37	99	265
		<i>P. jezoensis</i>	(4)	(31)	47	131	365

*1 Unit of time is days (hours).

Table 2. Linear regression equations for estimating proper fixation time.

Preservative	Fixation condition	Wood species	Regression equation	R ²
CCA-2	Drying	<i>P. densiflora</i>	$\ln(\text{time}) = 7.8913 - 0.0732(\text{temp.})$	0.96
		<i>L. leptolepis</i>	$\ln(\text{time}) = 8.1210 - 0.0778(\text{temp.})$	0.98
		<i>P. jezoensis</i>	$\ln(\text{time}) = 8.2428 - 0.0757(\text{temp.})$	0.96
	Nondrying	<i>P. densiflora</i>	$\ln(\text{time}) = 7.1120 - 0.0828(\text{temp.})$	0.98
		<i>L. leptolepis</i>	$\ln(\text{time}) = 7.3600 - 0.0857(\text{temp.})$	0.97
		<i>P. jezoensis</i>	$\ln(\text{time}) = 8.0755 - 0.0991(\text{temp.})$	0.99
CCFZ	Drying	<i>P. densiflora</i>	$\ln(\text{time}) = 9.4712 - 0.0852(\text{temp.})$	0.97
		<i>L. leptolepis</i>	$\ln(\text{time}) = 9.3440 - 0.0729(\text{temp.})$	0.97
		<i>P. jezoensis</i>	$\ln(\text{time}) = 9.6323 - 0.0734(\text{temp.})$	0.97
	Nondrying	<i>P. densiflora</i>	$\ln(\text{time}) = 9.1088 - 0.0975(\text{temp.})$	0.99
		<i>L. leptolepis</i>	$\ln(\text{time}) = 9.2507 - 0.0987(\text{temp.})$	0.99
		<i>P. jezoensis</i>	$\ln(\text{time}) = 9.5914 - 0.1027(\text{temp.})$	0.99

양생 소요기간의 선정이 필요하다고 본다. 그리고 국내에서 실시되는 대부분의 방부처리는 조경업자나 외부로부터 의뢰에 의한 위탁처리인 관계로 처리 의뢰일로부터 처리재 납기일까지 시간이 촉박하여 처리 후 처리재의 표면만 어느 정도 건조되면 처리재가 외부로 반출되어 현장에서 시공되는 경우가 허다하다고 한다. 이상과 같이 외기의 온도가 낮은 계절과 처리 후 촉박한 납기일이 문제가 되는 경우는 가열에 의한 가속양생의 적용을 심각하게 고려하여야 할 것이다. 그러나 가속양생 방법을 기존 처리업체에서 채택하기 위해서는 증기 가열장치를 갖춘 인공양생실 설치를 위한 자본투자와 방부처리 총비용 증가 문제가 있지만, 방부처리재의 안전한 사용을 위해서는 이를 감수하여야 할 것이다.

여기서 소형 변재부 시험편을 이용한 본 연구의 결과들을 실대 원주가공재에 적용이 가능한지에 대한 의구심이 생긴다. 소나무, 낙엽송, 북양가문비나무 원주가공재의 CCA 가압처리 결과(김 등, 2000)에 의하면 방부제는 변재부에만 한정적으로 침투되기 때문에 소형 변재부 시험편을 이용한 본 연구의 결과를 실대 원주가공재에 적용하는 데 큰 문제는 없으리라 사료된다. 그리고 가열에 의한 가속양생시는 처리재의 가열 속도, 즉 처리재 내부로의 열전달에 소요되는 시간이 시편의 치수가 커지면 느려지기 때문에, 소형 시편을 사용하여 평가된 적정 양생기간을 실대재에 적용하는

데는 다소 무리가 따를 것이다. 그렇지만 비건조 가속양생시설을 갖춘 캐나다의 보존처리 공장에서 CCA 처리전주로부터 성장추를 사용하여 뽑아 낸 길이 12.5mm 목편으로부터 압출된 6가크롬을 정량함에 의해 처리전주의 양생 종료시간을 결정한다는 보고(Cooper and Ung, 1992)를 참조하면 본 연구에 사용된 소형 시편으로부터 얻어진 가속양생의 결과를 실대 원주가공재에 적용하는 데 있어서 큰 문제는 없으리라 사료된다.

4. 결론

양생방법에 관계없이 양생온도가 높을수록 양생이 크게 가속되었으며, 건조양생에 비하여 비건조양생이 빨리 진행되었다. 수종간의 양생속도는 양생방법과 방부제의 종류에 관계없이 전반적으로 소나무>낙엽송>북양가문비나무 순으로 빨랐고, 소나무를 대상으로 비교한 방부제간의 정착속도는 CCA 2호>CCA 3호>CCFZ의 순이었다. 양생방법에 관계없이 양생온도와 양생 소요기간간의 상관성이 매우 우수하여 수종과 방부제의 조합별로 처리재 양생장소의 대기온도에 따른 적정 양생기간을 거의 완벽하게 예측할 수 있었다.

참고 문헌

1. Alexander, D. L., Y. T. Ung and P. A. Cooper. 1993. Effects of temperature and humidity on CCA-C fixation in pine sapwood. *In: Chromium-containing waterborne wood preservatives, fixation and environmental issues*, Forest Products Society, Madison, WI, U.S.A, pp. 32-35.
2. Anderson, D. G. 1990. The accelerated fixation of chromated copper preservative treated wood. *In: Proceedings of American Wood-Preservers' Association* 86: 129-151.
3. Arsenault, R. D. 1975. CCA-treated wood foundations - A study of permanance, effectiveness, durability and environmental considerations. *In: Proceedings of American Wood Preservers' Association* 71: 126-146.
4. ASTM. 1996. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, PA, U.S.A.
5. Avramidis, S. and J. N. R. Ruddick. 1990. Effect of temperature and moisture on CCA fixation. *In: Proceedings of Canadian Wood-Preservers' Association* 10: 125-126.
6. Chen, J., M. Kaldas, Y. T. Ung, and P. A. Cooper. 1994. Heat transfer and wood moisture effects in moderate temperature fixation of CCA treated wood. International Research Group on Wood Preservation, Document No: IRG/WP/94-40022. Stockholm, Sweden.
7. Cooper, P. A. and Y. T. Ung. 1992. Accelerated fixation of CCA-treated poles. *Forest Products Journal*, 42(9): 27-32.
8. Cooper, P. A., D. L. Alexander and Y. T. Ung. 1993. What is chemical fixation? *In: Chromium-containing waterborne wood preservatives, fixation and environmental issues*, Forest Products Society, Madison, WI, U.S.A, pp. 7-13.
9. Cserjesi, A. J. 1976. Permanence of preservatives in treated experimental shake roofs. *Forest Products Journal* 26(12): 34-39.
10. Dahlgren, S. E. 1972. The course of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives. Record of the Annual Convention of the British Wood Preservers' Association pp. 109-128.
11. Johnson, B. R. 1977. Performance of single and dual treated panels in semitropical harbor. Progress Rep. 2. *In: Proceedings of American Wood Preservers' Association* 73: 174-177.
12. Kim, J.-J. and G.-H. Kim. 1993. Leaching of CCA components from treated wood under acidic conditions. International Research Group on Wood Preservation, Document No: IRG/WP/93-50004. Stockholm, Sweden.
13. Murphy, R. J. and D. J. Dickinson. 1990. The effect of acid rain on CCA treated timber. International Research Group on Wood Preservation. Document No. IRG/WP/3579. Stockholm, Sweden.
14. Pizzi, A. 1982a. The chemistry and kinetic behaviour of-Cu-Cr-As/B wood preservatives II. Fixation of a Cr/Cr system on wood. *Journal of Polymer Science (Chemistry Ed.)* 20: 707-724.
15. Pizzi, A. 1982b. The chemistry and kinetic behaviour of-Cu-Cr-As/B wood preservatives III. Fixation of a Cr/As system on wood. *Journal of Polymer Science (Chemistry Ed.)* 20: 725-738.
16. Pizzi, A. 1982c. The chemistry and kinetic behaviour of-Cu-Cr-As/B wood preservatives IV. Fixation of CCA to wood. *Journal of Polymer Science (Chemistry Ed.)* 20: 739-764.
17. Ruddick, J. N. R. 1993. The roles of standard setting organizations and regulatory agencies in wood preservation. *In: Chromium containing waterborne preservatives: Fixation and environmental issues*, Forest Products Society, Madison, WI, U.S.A. pp. 26-31.
18. Sheard, L. 1991. A study of the rate of fixation of various chromium-containing preservatives. International Research Group on Wood Preservation, Document No. IRG/WP/3653. Stockholm, Sweden.

19. USDA, 1987. Wood Handbook: Wood as an Engineering Material. Agricultural Handbook No. 72, U.S. Department of Agriculture, Washington, D. C., U.S.A.
20. 김규혁, 나종범. 1995. 양생온도와 방법이 CCA-type B와 CCFZ 방부처리재의 양생에 미치는 영향. 목재공학 23(4): 33-38.
21. 김규혁, 김재진, 김형준. 2000. 소나무, 낙엽송, 북양가문비나무 원주가공재의 CCA 처리. 목재공학 28(1): 42-47.
22. 김병규. 1998. 국내 목재 방부처리업계의 현황분석 및 향후 전망. 미발표 학사학위 논문, 고려대학교 산림자원환경학과.
23. 김영숙. 1996. 새로운 수용성 방부방충제의 재중정착성에 관한 계면전기화학적 특성. 목재공학 24(4): 93-99.
24. 나종범, 김규혁. 1995. 크롬-구리화합물계 목재방부제의 정착 및 용탈특성 비교. 목재공학 23(3): 66-72.