

생물학적인 방법을 이용한 방부처리재의 중금속 제거(I)*1

- CCA 및 CCFZ처리재에서 구리의 제거 -

손 동 원*2† · 이 동 흡*2 · 강 창 호*2

The Removal of Heavy Metals from Treated Wood by Biological Methods(I)*1

- Removal of Copper from CCA, CCFZ Treated Wood -

Dong-Won Son*2 · Dong-heub Lee*2 · Chang-Ho Kang*2

요 약

갈색부후균 *Tyromyces palustris*를 이용하여 CCA, CCFZ처리 목재에서 구리를 제거하였다. 균에 의한 구리의 제거효율을 높이기 위한 전처리 방법으로서 증기압처리와 수산처리를 검토하였으며, 적정 배양 방법을 찾기 위하여 진탕배양, 고체배양, 정지배양에서 구리 제거율을 비교하였다.

전처리 방법에서, 증기압 처리만으로는 효과적인 구리제거가 불가능하였으며, 수산처리는 구리제거율은 낮았으나 수산처리 후 균처리를 하면 제거율이 향상되었다. 배양 방법에서는 정지 배양의 구리 제거효율이 높게 나타났다. 대량 배양을 위한 공기부양식 생물반응기에 의한 구리의 제거율은 7일 배양 이후 61%의 제거율을 보였다.

*T. palustris*에 의한 구리제거기작을 탐색하기 위하여 배양액 중에 생성된 물질을 LC/Mass 분석 결과 *T. palustris*에서 분비되어진 수산과 방부처리 목재 중의 구리가 결합된 수산구리 착염체의 형성이 배양액 중에 존재함이 확인됨으로 균체 외 수산의 작용이 처리재의 구리제거에 크게 관여함이 밝혀졌다.

ABSTRACT

The removing copper from CCA, CCFZ treated wood were tested with *Tyromyces palustris*. The shacking culture, solid culture, and stationary culture methods were tested to removal of copper in CCA, CCFZ treated wood. The steam pressure method and oxalic acid method were tested as pretreatment.

*1 접수 2002년 1월 29일, 채택 2002년 4월 29일

*2 임업연구원

†주저자(corresponding author) : Dong-Won Son (e-mail: sondongwon@hotmail.com)

To investigate of copper removal mechanism, the oxalic acid that produced by *T. palustris* and combination with copper was examined on stationary culture that contained CCA and CCFZ treated wood chips. Oxalic acid increased copper removing rate of *T. palustris* as pretreatment. Stationary culture had most removal effectiveness among the culturing methods. The removal rate of copper on bioreactor was 61% on 7 days.

Copper-oxalate was detected on liquid culture, which show the oxalate from liquid of culture combined with copper from treated wood. It would be related to the removal of copper from treated wood by *T. palustris*.

Keywords: *Tyromyces palustris*, CCA, CCFZ treated wood, removal of heavy metal, copper removal mechanism, oxalic acid

1. 서 론

세계적으로 가장 많이 사용되는 방부제는 CCA이며 수용성방부제 사용량의 90% 이상을 점유한다. 국내 CCFZ처리제는 약 5%를 점유하며, 이러한 처리제는 어린이 놀이시설을 비롯하여 공원의 조경시설과 주택의 데크, 보도 등 야외 사용 목재에 있어서 그 사용의 예가 매우 다양하다.

수용성 방부처리목재는 크롬의 화학적 반응에 의해 목재 내에 다른 금속성분과 함께 고착하며, 한번 고착된 약제는 사용기간 중 쉽게 용탈되지 않는다고 보고하고 있다(Kartal & Lebow 2001, Lee & Son 2001).

방부처리 폐목재는 규정에 의거하여 폐기되어지며, 대부분 매립되어지거나 특수한 시설에서 소각 처리되어 진다. 그러나 폐목재 중에는 목재 조직이 건전한 상태의 것이 있으며, 재활용의 여지가 있으므로 일부에서는 폐기보다는 재활용을 시도하고 있다(Clausen et al. 2000).

우리나라에서는 아직 방부처리 역사가 짧고 그 사용량도 적기 때문에 폐기량도 적지만, 오랜 방부처리 역사를 가지고 있는 미국에서는 매년 처리되는 분량만큼 폐기 처리되고 있으므로 폐 방부처리 목재의 재활용은 목재자원의 유효활용 차원에서 매우 중요한 문제로 대두되고 있다.

방부처리 목재를 안전하게 재활용하려면 목재 내 함유된 유해중금속의 제거가 선결조건이 된다. Clausen 과 Smith(1998)는 CCA로 처리한 목재에서 중금속을

제거하기 위한 방법으로 산에 의한 추출, 증기처리, 박테리아 처리의 방법을 각각 혹은 병용하여 처리하는 방법을 사용하였다. Crawford와 Clausen(1999)은 구리가 포함되어진 수용성 목재 방부제 6종을 박테리아 *Bacillus licheniformis*에 처리한 바 있다.

Clausen(2000)은 폐기되는 CCA로 처리된 목재를 중금속에 내성을 가지는 13종의 박테리아에 폭로시켜서 중금속의 제거율을 조사하였으며, 사용기간이 끝난 CCA처리 목재에 수산처리와 박테리아 처리를 한 후 파티클보드를 제조하였다(Clausen et al. 2000).

손 등(1995,1998)은 갈색부후균인 *Tyromyces palustris*의 생리학적 기작을 밝히고, 이러한 기작을 이용하여 공업용 폐수에서 구리의 제거를 보고한 바 있다.

본 연구에서는 방부처리 폐목재의 안전적 재활용도를 제고시키기 위하여 *T. palustris*의 생리적 기작을 이용하였으며, 방부처리 폐목재의 구리 제거효율을 높이기 위한 전처리 방법과 배양방법, 그리고 구리 제거 기작을 밝히고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시 재료

2.1.1. 방부처리 목재

공시재료 CCA처리제와 CCFZ처리제를 사용하였으

며, 충분한 양생 기간을 거쳐 현장에서 바로 사용되어 질 수 있는 방부처리 목재로 심·변재 구분없이 파쇄(mesh ϕ 1cm)한 것을 공시체로 하였다.

2.1.2. 공시균

공시균은 구리제거 균주로 특허 출원된 임업연구원 목재보존 연구실의 *Tyromyces palustris*(FRI 21055)를 사용하였다.

2.2. 처리방법

2.2.1. 전처리와 균처리

전처리로 증기압 처리와 수산처리를 사용하였으며, 증기압처리는 함수율 50%의 공시체를 120℃ 1.2 kgf/cm²의 압력으로 30분간 처리하였고, 수산처리는 시간별 구리제거량 실험에서는 0.5%로 농도로 6시간, 18시간, 24시간 후 측정하였고, 농도 실험에서는 0.2~1%로 조정하여 24시간 후 구리 제거량을 측정하였다.

균처리로서는 미리 배양시켜 놓은 *T. palustris* 균주를 평판배양기(리터당 glucose 25 g, MgSO₄ · 7H₂O 2 g, KH₂PO₄ 3g, malt extract 10 g, Peptone 5 g, Agar 20 g을 용해한 것)에 옮겨 배양시킨 다음, 균사가 살래의 끝 부분에 닿을 때쯤 배양기 선단의 균사조각 5개씩을 액체 배양기에 접종하여 배양하였다. 배양 5일 이후 2 g의 공시체를 넣어 80~120 rpm으로 7일간 왕복 진탕배양한 후 구리의 제거율을 조사하였다.

정차배양은 공시체를 삼각플라스틱 배양기 밑에 가라앉힌 다음 배양기 윗면에 균총 다섯 조각을 접종하고, 공시체와 균이 서로 닿지 않도록 배양한 후 목재 내에서 구리의 제거율을 조사하였다.

고체배양은 2 g의 공시체에 3 mL 진탕배양 균총을 접종하여, 26℃ 70% 조건으로 배양하였으며, 처리시 실험체에 균사의 피복이 육안으로 완전히 확인된 40일 이후 목재내 구리의 농도를 측정하였다.

대량배양을 위한 실연시험으로 바이오리액터를 이용하였다. 바이오리액터에서의 구리의 제거율 조사는 2,000 mL의 배양액에 균사가 만연한 액체 배양액

100 mL를 접종한 후 CCA처리 목재 칩 50 g을 넣고 7일간 배양한 후 목재 칩 내 구리의 농도를 측정하였다.

2.2.2. 목재내 구리의 제거량 측정

처리 전과 처리 후의 목재 내 구리의 잔존량은 미국 목재보존자협회 규격 AWWA Standards(A11-93)에 의거 원자흡광분광광도계(AAS Shimadzu 6601F모델)로 측정하였다.

2.2.3. 바이오리액터를 이용한 CCA처리 목재 중 구리의 제거

실연 시험을 위한 전개 방법의 일환으로 바이오리액터를 제작하여 운용하였다. *T. palustris*가 호기성의 담자균류임을 감안하여 공기부양식 반응기(air-lift reactor, Fig. 1)를 제작하여 사용하였다. 균과 시료의 투입과 배출이 용이하며 멸균과 온도 조절이 용이한 구조로 설계 제작하였다.

2.2.4. 배양액 생성 물질 탐색

갈색부후균 *T. palustris*를 방부처리제 칩이 포함되어진 배양액에 접종하여 배양시킨 후 균사와 칩을 제거하고 배양액을 질산으로 분해 후 LC/Mass spec-

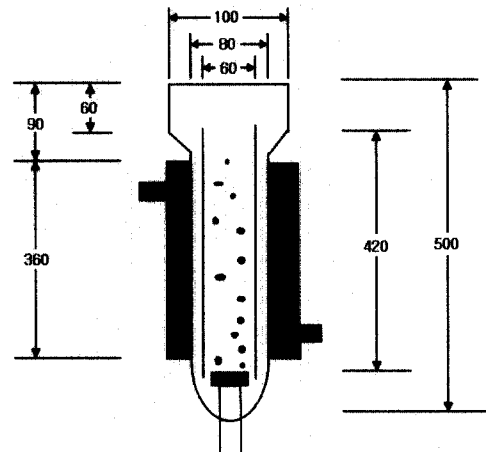


Fig. 1. Bio-reactor to remove copper in CCA treated wood.

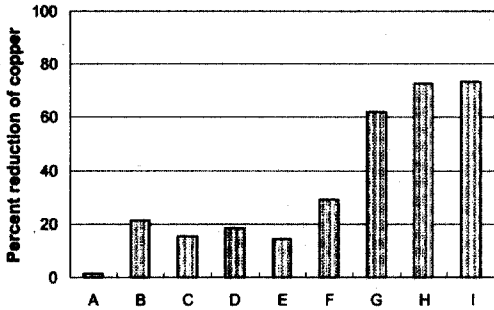


Fig. 2. The reduction of copper in CCA treated wood by pretreatment and biological methods. *A: Steam pressure, B: Oxalic acid 6 h, C: Steam pressure and Oxalic acid 6 h, D: Oxalic acid 18 h, E: Steam pressure and Oxalic acid 18 h, F: Fungi, G: Oxalic acid 24 h and Fungi, H: Steam pressure, Oxalic acid and Fungi, I: Steam pressure, Oxalic acid, Wash and Fungi. *Steam treatment; 120°C 1.2 kgf/cm², Oxalic acid concentration; 0.5%.

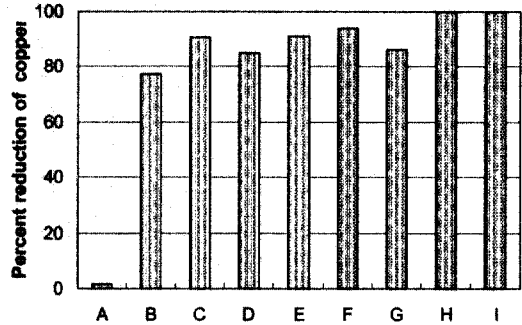


Fig. 3. The reduction of copper in CCFZ treated wood by pretreatment and biological methods. *A: Steam pressure, B: Oxalic acid 6 h, C: Steam pressure and Oxalic acid 6 h, D: Oxalic acid 18 h, E: Steam pressure and Oxalic acid 18 h, F: Fungi, G: Oxalic acid 24 h and Fungi, H: Steam pressure, Oxalic acid and Fungi, I: Steam pressure, Oxalic acid, Wash and Fungi. *Steam treatment; 120°C 1.2 kgf/cm², Oxalic acid concentration; 0.5%.

trometer (Liquid chromatography and Mass spectrometer, Model: Micromass Quattro II (Altrincham, UK))를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전처리에 의한 구리 제거

전처리 과정이 구리제거에 미치는 영향의 정도를 파악하기 위하여 증기압처리와 수산처리를 하고, 전처리 후의 균에 의한 처리결과와 비교한 것을 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

증기압처리의 경우, CCA처리 목재에서는 1.3%, CCFZ처리목재에서는 1.7%의 제거율을 나타내어 전처리로서 증기압 처리만으로는 효과적인 구리제거가 불가능함을 확인하였다.

수산농도 0.5% (pH 1.55)로 6시간 처리하였을 때 CCA처리재에서 구리제거율은 21%이었으며 수산처

리 후 균처리를 하였을 경우에는 제거율은 61%로, 증기압처리 후 수산처리 그리고 균처리를 하면 제거율은 73%로 높아졌다.

CCFZ처리 목재에서 수산에 의한 구리성분의 제거는 CCA처리재에서보다 높은 77%제거율을 나타내었으며, 수산처리 후 균처리를 하였을 경우에는 86%의 구리 제거율을 보여주었다. 증기압처리, 수산처리, 균처리 후의 구리 제거율은 100%였다. 라 등(1995)은 CCFZ처리재의 정착양생이 CCA보다 불안정함을 보고 하였다. 본 연구에서 균처리에 의한 CCFZ의 구리 제거율이 CCA보다 높게 나타남은 이러한 원인에 의한 가능성이 높을 것으로 추찰된다.

CCA 처리 목재의 경우, 수산처리 시간을 길게 하여도 구리 제거율이 높아지지는 않았다. 수산을 처리하지 않고 균처리를 하였을 때는 29%의 제거율을 보였으나 전처리를 하고 균처리를 하였을 때는 70%이상(증기압처리+수산처리+균처리: 72.6%)으로 높아져서 전처리 후 균처리를 하는 것이 구리제거에 효율

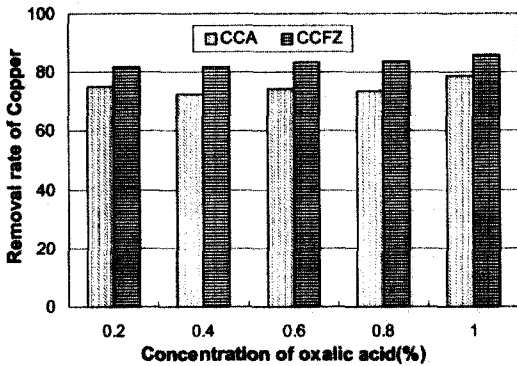


Fig. 4. Removal rate of copper in CCA, CCFZ treated wood by different oxalic acid concentrations (Test condition; 27°C, Shacking 24 hours).

적임을 알 수 있었다.

CCA처리 목재와 CCFZ처리 목재에서 수산 농도별 구리의 제거효과를 Fig. 4에 나타내었다. 수산 농도의 증가에 따른 구리 제거율의 향상은 농도 증가에 따라 소량의 제거증가를 향상이 있었다. 제거율증가는 저농도인 수산 0.2%에서나 고농도인 1.0%에서도 구리 제거율의 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다. 이러한 결과는 수산용액에 24시간 처리하였을 때를 기준으로 한 것이므로 Fig. 2 또는 Fig. 3과 같이 짧은 처리 시간과 비교하여 볼 때 수산의 구리제거에 미치는 농도는 수산 0.2% 농도로도 가능하며, 수산과 반응 시간을 길게 하면 제거 효율이 높아짐을 알 수 있었다.

Clausen과 Smith(1998)는 CCA처리목재를 칩 형태로 하여 수산 처리하였을 경우 구리의 제거율은 16%이었다고 보고하였다. 수산처리 이후 박테리아로 처리하였을 때는 90%의 제거효율이 있었으며 박테리아 단독으로 처리하였을 경우에는 77%의 제거율이 있었다고 보고하였다. 갈색부후균 *T. palustris*는 균 세포 외액에 수산을 생성 분비하며, 수산의 생성물이 다른 담자균류 보다 월등하게 높음이 밝혀진 바 있다 (손동, 1995).

그러므로 본 연구에서는 Clausen과 Smith(1998)의 연구 결과와 같이 전처리로서 수산처리를 하면 제거 효율이 높아지나, 박테리아와는 달리 *T. palustris*에 의해 생성된 수산을 이용할 수 있으므로 분비된 수

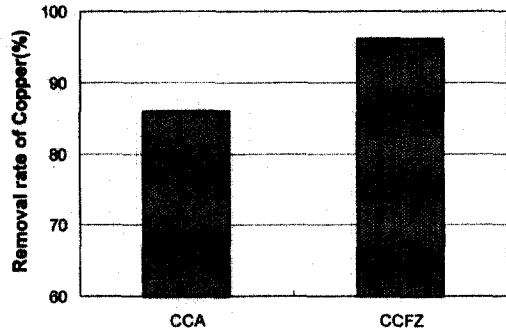


Fig. 5. Removal of copper in CCA, CCFZ treated chips by stationary culture after 10 days (Test condition; 26°C, 70%).

산과 구리의 반응을 높일 수 있는 기작을 밝히면, 처리공정을 줄이면서도 효율이 높은 방법으로 개발할 수 있을 것이라 사료된다.

3.2. 배양방법과 구리의 제거

전처리 방법과 병행된 진탕배양에서의 구리의 제거는 균 단독으로 처리하였을 경우, CCA처리제는 29%, CCFZ처리제는 94%의 제거율을 보였다. CCA처리제는 수산처리 후 균처리를 하였을 경우 62%, 증기압처리와 수산처리, 그리고 균처리를 하였을 경우에는 72%로 그 제거율이 높게 나타났다.

갈색부후균 *T. palustris*에 의한 정치배양에서의 구리의 제거효율을 Fig. 5에 나타내었다. 전처리 없이 실시한 시험에서 배양 10일 후 CCA처리 목재에서 구리의 제거율은 86%, CCFZ처리 목재에서는 96%이었다. 정치배양에서는 균과 목재의 직접적인 접촉이 없는 균사에 직접 목재가 닿아 처리목재내의 구리가 제거되는 것이 아니기 때문에, *T. palustris*의 구리 제거 기작은 균사 세포의 분비물에 의한 작용임을 유추할 수 있었다.

CCA, CCFZ처리 시험체를 40일간 고체배양한 후 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 전처리로서 증기압처리를 하였을 때 CCA에서 구리 제거율은 3%, CCFZ에서는 6%이었다. 수산처리를 18시간하였을 때는 CCA 처리목재에서 구리제거율은 18%, CCFZ처리목재에

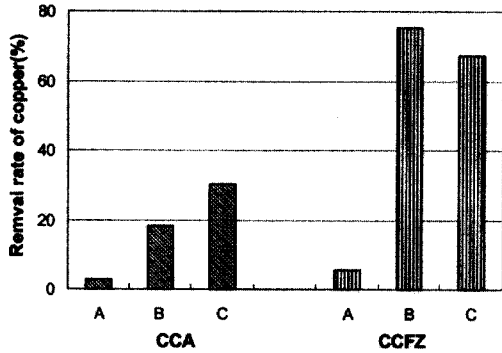


Fig. 6. Removal rate of copper on solid culture by *T. palustris* with pretreatment. A: Steam pressure, B: Oxalic acid 18 h, C: Steam pressure and Oxalic acid.

서는 75%이었으며, 증기압처리와 수산처리를 함께 하였을 경우에는 CCA에서는 30%, 그리고 CCFZ처리재에서는 68%의 제거율을 나타내었다. 고체배양기상에서는 균 접종 후 시험체 표면에 균층이 완전히 형성될 때까지의 기간이 약 15일 정도가 소요되는 등 액체 배지상에서는 배양 7일이나 10일 정도에 70% 이상의 제거율을 나타내는 것과 비교할 때, 처리기간과 제거율에서 액체 배지상에서 보다 처리 공정이 불리함을 알 수 있었다.

3.3. 바이오리액터를 이용한 CCA처리 목재중 구리의 제거

*T. palustris*가 호기성의 담자균류임을 감안하여 공기부양식 반응기(air-lift reactor)로 제작하여 CCA처리 목재칩을 넣고 균주와 함께 반응기 내에서 전처리 없이 7일간 배양하였을 때 구리의 제거율은 61%이었다.

3.4. 정치배양액의 LC/Mass 분석

갈색부후균 *T. palustris*가 분비한 수산이 CCA시험체에 포함되어진 구리와 결합하는지 알아보고자 CCA처리 시험체가 포함되어진 배양액에 *T. palustris*를 접종하고 정치 배양한 후 배양액에 생성된 물

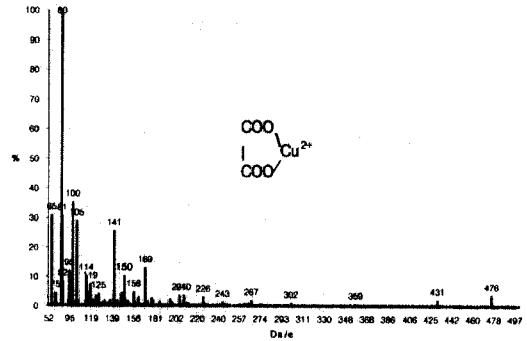


Fig. 7. LC/Mass spectrum of stationary culture medium.

질을 LC/Mass 분석하고 결과를 Fig. 7에 나타내었다. LC/Mass 분석 결과 수산과 구리의 결합으로 나타나는 분자량 150의 시그날을 확인할 수 있어 *T. palustris*에 의한 CCA처리 목재 내에서의 구리의 제거는 *T. palustris*가 배양액 속에 분비하는 수산이 구리성분과 결합함으로써 목재내 구리성분이 감소되는 것으로 사료된다.

4. 결론

구리를 함유한 폐수에서 구리제거능이 있는 *T. palustris*를 CCA, CCFZ 방부처리 목재의 구리 제거에 적용한 결과, 화학 또는 소각처리에 의존하지 않고도 생물학적으로 제거가 가능함이 입증되었다. 증기압에 의한 전처리 효과는 낮았으며 수산으로 전처리할 경우 0.2% 농도에서도 제거 효율이 높았다. 방부처리재에서 구리의 제거에는 수산과의 반응이 관여하며 Clausen과 Smith(1998)의 연구결과에서도 수산으로 전처리를 하고 박테리아처리를 하면 효율이 높아짐은 입증되었으나 본 연구에서와 같이 수산을 분비하는 *T. palustris*균의 생리 작용을 이용하면 전처리 공정을 줄일 수 있는 효과를 얻을 수 있었다. *T. palustris*에 의한 방부처리재의 구리제거 기작은 *T. palustris*가 분비하는 수산과의 반응에 의함이 밝혀졌으므로 두 물질의 결합을 향상시킬 수 있는 방법과 반응기에 대한 연구가 진행되면 다량의 방부처리재로부터 구리의 제거가 가능할 것이라 사료된다.

참 고 문 헌

1. Clausen, C.A., and R. L. Smith. 1998. CCA removal from treated wood by chemical, mechanical, and microbial processing. The International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 98-50101.
2. Clausen, C.A. 2000. CCA removal from treated wood using a dual remediation process. Waste Management & Research. 18: 485~488.
3. Clausen, C.A. 2000. Isolating metal-tolerant bacteria capable of removing copper, chromium, and arsenic from treated wood. Waste Management & Research. 18: 264~268.
4. Clausen, C.A., S.N. Kartal, and J. Muehl . 2000. Properties of particleboard made from recycled CCA-treated wood. The International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 00-50146.
5. Crawford, D.M and C.A. Clausen. 1999. Evaluation of wood treated with copper-based preservatives for Cu loss during exposure to heat and copper-tolerant *Bacillus licheniformis*. The International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 99-20155.
6. Kartal, S and S. Lebow. 2001. Effect of compression wood on leaching and fixation of CCA-C treated red pine. Wood and Fiber Science 33(2): 182~192
7. Lee, D-h and D-w Son. 2001. Ecotoxicological Effects of Exposed CCA preservative Treated Wood in Environments. The International Research Group on wood Preservation. IRG/WP 2001-5173.
8. 라종범 · 김규혁. 1995. 크롬-구리 화합물계 목재방부제의 정착 및 용탈특성 비교. 목재공학 23(3): 66~72.
9. 손동원 · 이동흡 · 강창호. 1998. *Tyromyces palustris* 를 이용한 구리의 제거. 목재공학 26(1): 57~56.
10. 손동원 · 이동흡 · 오정수. 1995. 갈색부후균 *Tyromyces palustris*의 수산대사와 목질분해특성. 목재공학. 23(4): 54~59.