목재공학 32(2): 1~8, 2004
Mokchae Konghak 32(2): 1~8, 2004

생물학적인 방법을 이용한 방부처리재의 중금속 제거(II)*1
- CCA, CCFZ 처리재에서 중금속의 제거 -

손 동 원† · 이 동 흡 · 강 창 호*2

The Removal of Heavy Metals from Treated Wood by Biological Methods (II)*1
- Removal of Heavy Metals from CCA and CCFZ-treated Wood -

Dong-won Son† · Dong-heub Lee · Chang-Ho Kang*2

요 약

갈색부후균 *Tyromyces palustris*를 이용하여 CCA처리 목재와 CCFZ처리 목재에서 중금속을 제거하였다. 전처리 방법으로써 증기압처리와 수산처리가 검토되었다. 수산 전처리에 의한 균처리의 제거율 상승 영향과 일정 균체량에 대한 방부처리재의 폭로양의 차이에 따른 처리율의 변화정도를 검토하였다. 배양방법을 달리하여 방부처리재의 유효성분 제거량을 비교하고 생물반응기를 이용하여 중금속 제거를 실시하였다.

크롬과 비소는 수산의 농도가 증가할수록 제거율이 증가하였으나 구리는 농도의 증가에 따른 제거율이 크게 향상되지 않았다. *T. palustris*는 균체량 287 mg으로 크롬과 비소는 시료무게 3 g까지 60% 이상의 제거율을 나타냈고 구리는 50% 이상의 제거율을 나타내었다. 진탕배양에서는 크롬, 구리, 비소의 제거율이 60% 이상의 제거율을 보였으며, 정치배양에서는 구리의 제거율이 진탕배양보다 높게 나타났다.

생물반응기 적용 시 7일 배양이후 제거율은 크롬 72%, 구리 61%, 비소는 59%이었다.

ABSTRACT

Heavy metals were removed from CCA- and CCFZ- treated wood using a brown-rot fungi *Tyromyces palustris*. The amount of effective elements extracted from treated woods was compared for different treatment methods.

* 1 접수 2003년 6월 13일, 채택 2003년 7월 30일
* 2 국립산림과학원 (Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea)
† 주저자(corresponding author) : 손동원(e-mail: dongweon@foa.go.kr)

The relationship between the amount of heavy metals removed and concentrations of oxalic acid for treated wood was examined.

Also, the relationship between mycelia weight and removal rate was examined. The removed quantity of heavy metal from treated wood according to fermentation methods was examined.

The extraction amount of chromium and arsenic components increased with increasing oxalic acid concentration, but the extraction amount of copper did not improved much.

A 287 mg of mycelia weight can remove chromium and arsenic over 60% in 3 g CCA chips and copper was also removed over 50%.

The chromium, copper and arsenic were removed over 60% by shaking fermentation, the removal rate of copper by static cultivation was higher than that of shaking fermentation. The removal rate of chromium, copper and arsenic were 72%, 61% and 59% with air-lift bioreactor, respectively.

Keywords: *Tyromyces palusrtis*, CCA, CCFZ, preservative treated wood, removal of heavy metals

1. 서 론

방부처리 목재의 사용은 매년 늘어나고 있으며, 야외에서 사용하는 조경시설재의 증가가 대부분을 차지하고 있다. 수용성 방부제 CCA(크롬 · 구리 · 비소화합물계 목재방부제)와 CCFZ(크롬 · 구리 · 플루오르화아연 화합물계 목재방부제)는 실내사용인 H2 등급에서 바닷물에 접하는 곳의 사용인 H5에 이르기까지 다양하게 사용되어 진다. 국내에서는 방부처리재 사용이 오래되지 않아 아직 폐기되는 목재의 량이 극소량이지만, 방부처리재의 사용이 오래된 제외국에서는 매년 처리량에 버금가는 방부처리재가 폐기처리 되고 있다. 방부처리 목재는 사용기간이 끝나면 소각되어 지거나 매립되어 진다. 소각 시에 발생하는 환경유해 물질에 대한 위해로 매립이 권장되고 있다. 매립 또한 많은 토양면적을 필요로 할뿐만 아니라 방부처리 목재에서 유해화학성분이 토양으로 침출되는 것이 우려된다. 이러한 점에서 방부처리재의 재활용은 매우 중요하다. 그러나 방부처리재의 재활용은 처리 목재의 재처리 시 발생하는 목재의 분진으로 인한 작업자의 위험에 대한 노출과 환경유해 쓰레기 발생문제 등 환경 위해의 문제가 있기 때문에 또 다른 어려움이 있다. 사용이 끝난 방부처리 목재에서 성분을 안전한 방법으로 제거 할 수 있다면 환경에 대한 규제나 자원 절약의 측면에서 매우 바람직하다고 본다.

CCA처리 목재에서 유효 중금속을 제거하기 위하여 연구자들은 산 추출을 시도 하였다(공과김, 2001; Pasek, 1994).

구리 내성균주(*Antrodia vaillantii*)에 의한 중금속의 제거시험은 Stephan 등(1996)에 의해 연구되어 진 바 있다. *A. vaillantii*는 높은 수준의 수산을 생성하여 배양기내에 산도를 증가시킨다. 이로 인하여 크롬과 비소의 용해도가 높아진다고 가정하였다. Clausen과 Smith(1998b)는 CCA 목재 칩의 중금속 제거에서 수산에 의한 추출과 *Bacillus licheniformis*에 의한 박테리아 배양이 점증적인 효과가 있다고 보고하였다.

손 등(2002)은 *T. palustris*가 분비하는 수산이 방부처리 목재중의 구리와 결합함으로써 방부처리 목재 내에서 구리가 제거된다고 발표하였다.

본 연구에서는 갈색부후균 *T .palustris*에 의한 중금속의 제거 효율을 높이기 위하여, 전처리 방법별 방부처리재의 유효성분의 제거량을 비교하고, 수산의 농도에 따른 각 방부처리재의 중금속 제거량을 검토하였다. 또한 균체량과 방부처리재에서의 중금속제거량과의 관계를 검토하였다. 여러 가지 배양방법에서 방부처리재의 유효성분 제거량을 비교하고 생물반응기를 운용하여 중금속 제거를 시도하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시 재료

2.1.1 방부처리 목재

공시재로 CCA처리재와 CCFZ처리재를 사용하였으며, 충분한 양생 기간을 거친 방부처리 목재로 심·변재 구분없이 파쇄(mesh ø1cm)한 것을 공시체로 하였다.

2.1.2 공시균

공시균은 갈색부후균 *Tyromyces palustris* (FRI 21055)를 사용하였다.

2.2. 처리방법

2.2.1. 증기압처리, 수산처리와 균처리

공시체는 다음의 방법으로 처리하였다. 증기압처리는 함수율 50%의 공시체를 120°C의 고압멸균기에서 1.2 kgf/cm^{2}의 압력으로 30분간 처리하였고, 수산처리는 0.5%(w/v) 농도의 수산용액에 6, 18시간 침지처리하였으며, 수산의 영향을 파악하기 위한 실험에서는 수산농도를 0.2%~1%로 조정하여 24시간 후 각 성분의 제거량을 비교하였다. 균체량에 따른 처리목재의 효율관계를 검토하는 시험은 일정배지(100 mℓ)에서 일정기간(5일) 동일한 조건에서 배양시킨 균사가 든 배양플라스크에 각각 1, 2, 3, 4, 5 g씩의 CCA처리재 칩(chip)을 넣고 7일간 균과 같이 배양시킨 후 꺼내어 각 시료 내의 잔여 중금속의 양을 측정하였다.

균처리로써는 미리 배양시켜 놓은 *T. palustris* 균주를 평판배양기(리터당 glucose 25 g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 2 g, KH_2PO_4 3 g, malt extract 10 g, peptone 5 g, agar 20 g을 용해한 것)에 옮겨 배양시킨 다음, 균사가 샬레의 끝 부분에 닿을 때쯤 배양기 선단의 균사조각 5개씩을 액체 배양기에 접종하여 배양하였다. 배양 5일 이후 2 g의 공시체를 넣어 80~120 rpm으로 7일간 왕복 진탕 배양한 후 각 성분의 제거율을 조사하였다.

정치배양은 공시체를 삼각플라스크 배양기 밑에 가라앉힌 다음 배양기 윗면에 직경 6 mm의 코르크 볼러로 절단한 균총 다섯 조각을 접종하고, 공시체와 균이 서로 닿지 않도록 배양한 후 각 성분의 제거율을 조사하였다.

고체배양은 2 g의 공시체에 3 mℓ 진탕배양 균총을 접종하여, 26°C-70% 조건으로 배양하였으며, 처리시험체에 균사의 피복이 육안으로 완전히 확인된 40일 이후 목재내 각 성분의 농도를 측정하였다.

2.2.2. 목재내 중금속 제거량 측정

처리전과 처리후의 목재 내 구리의 잔존량은 미국목재보존자협회 규격 AWPA Standards A11-93에 의거하여 원자흡광분광광도계(AAS Shimazu 6601F)로 측정하였다.

2.2.3. 생물반응기를 이용한 CCA처리 목재 중 중금속의 제거

실연 시험으로 생물반응기를 제작하여 운용하였다. 반응기는 균과 시료의 투입과 배출이 용이하며 멸균과 온도 조절이 용이한 구조로 설계 제작한 공기부양식 반응기(손 등, 2002)를 사용하였다. 생물반응기에서의 중금속 제거율 조사는 2000 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.

3. 결과 및 고찰

3.1. 증기압처리, 수산처리에 의한 중금속 처리

증기압처리와 수산처리를 CCA, CCFZ처리 목재에 대하여 적용하고, 결과를 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 증기압으로 처리한 결과, 유효성분 제거율은 CCA에서 크롬 3.8%, 구리 1%, CCFZ에서는

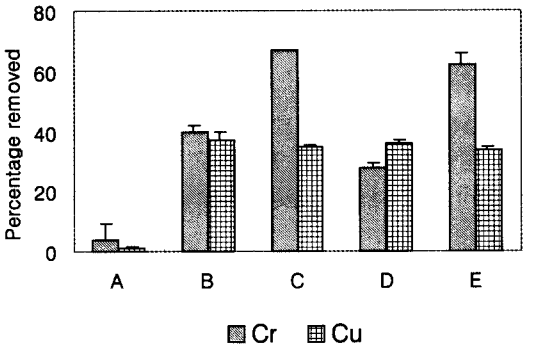

Fig. 1. Determination of chromium and copper removed following (A)steam treatment (B)6-h oxalic acid treatment (C)18-h oxalic acid treatment (D)steam and oxalic acid treatment followed by 6-h, and (E) steam and oxalic acid treatment followed by 18-h of CCA treated chips.

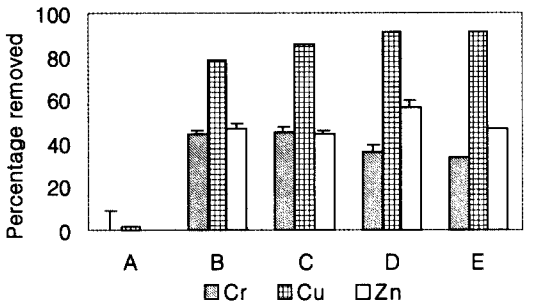

Fig. 2. Detremination of copper, chromium and zinc removed following (A)steam treatment (B)6-h oxalic acid treatment (C)18-h oxalic acid treatment (D)steam and oxalic acid treatment followed by 6-h, and (E) steam and oxalic acid treatment followed by 18-h of CCFZ treated chips.

크롬이 0.4%, 구리가 1.6%로 나타났다. 수산처리에서는 CCA처리재를 6시간 처리하였을 때 크롬은 40%, 구리는 37%였으며, 크롬의 경우 시간의 증가에 따라 제거율이 향상되었으나(40%/6 hr, 67%/18 hr) 구리는 향상되지 않았다(37%/6 hr, 36%/18 hr). 한편, 증기압처리와 수산처리를 병행하였을 때는 크롬과 구리 모두 처리 효율이 증가 하지는 않았다.

CCFZ 처리재에서는 수산처리 6시간에서 구리의 성분이 크롬과 아연에 비하여 많이 제거되었으며(44%/Cr, 78%/Cu, 46%/Zn), CCA처리재의 경우와 비교하면 구리성분의 많은 양이 제거되었다. 구리의 경우, 증기압처리와 수산처리를 혼용하였을 때 처리 효과가 향상되어 졌다(78%/수산처리 6시간, 91%/증기압처리 + 수산처리 6시간). 증기압처리는 목재 내 유효성분의 정착에 영향을 줄 수 있다는 보고가 있다(Smith and Shiau, 1997). 한편 CCA처리재로부터 CCA유효성분의 제거를 산용액을 사용하여 실시한 실험에서, 수산 10% 농도로 60°C 조건에서 6시간 추출하였을 때, 크롬의 추출율(96%)이 구리(31%)에 비하여 높게 나타난 것으로 보고되었다(공과김, 2001). 본 연구에서도 CCA처리 목재의 경우에서는 크롬이 다소 높게 제거되어 이들의 결과와 유사한 경향에 있음을 확인할 수 있었다. 다만 본 연구에서 낮은 농도의 수산에서 유효성분의 제거 경향을 본 것은 균 처리의 전처리로 사용될 때 그 가능성을 보기 위한 것이었다.

3.2. 수산의 농도에 따른 중금속 제거 및 수산전처리 효과

수산의 농도에 따른 각 성분의 제거율을 검토한 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. 최저 농도 0.2%에서 CCA처리재의 경우, 크롬은 27%, 구리는 50%, 비소는 27% 제거 되었다. 크롬과 비소는 농도가 증가할수록 제거율도 증가하였다{(크롬제거율(%)/수산농도(%): 10/0.2, 24/0.4, 36/0.6, 47/0.8, 57/1.0), (비소제거율(%)/수산농도(%): 27/0.2, 45/0.4, 60/0.6, 62/0.8, 76/1.0)} 구리성분은 수산의 최저 농도에서 다른 성분에 비하여 높은 제거율(50%)을 보였으나 농도 증가에 따라 제거율이 높아지지는 않았다(구리제거율(%)/수산농도(%): 50/0.2, 45/0.2, 48/0.6, 47/0.8, 57/1.0). CCFZ처리재의 경우, CCA처리재보다 방부제 유효성분 제거가 용이하였으며 수산농도 0.2%에서 크롬은 46%, 구리는 64%, 아연은 56%이었다. 농도의 상승에 따른 각 유효성분의 제

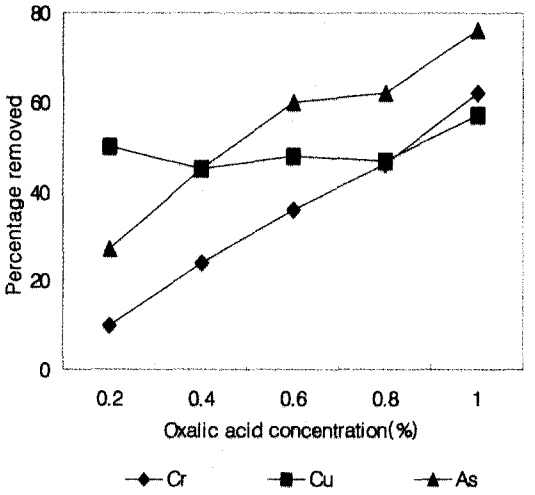

Fig. 3. Amount of chromium(Cr), copper(Cu), and arsenic(As) removed from CCA-treated chips after oxalic acid treatment at various concentrations.

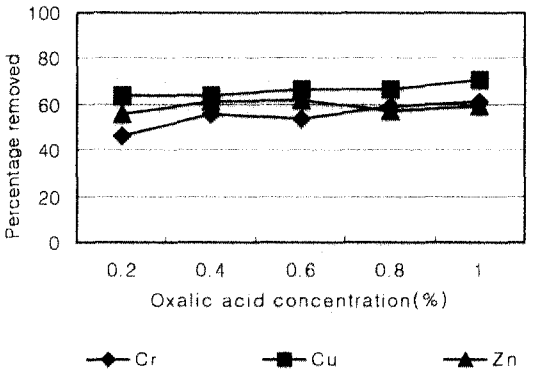

Fig. 4. Amount of chromium(Cr), copper(Cu), and zinc(Zn) removed from CCFZ-treated chips after oxalic acid treatment at various concentrations.

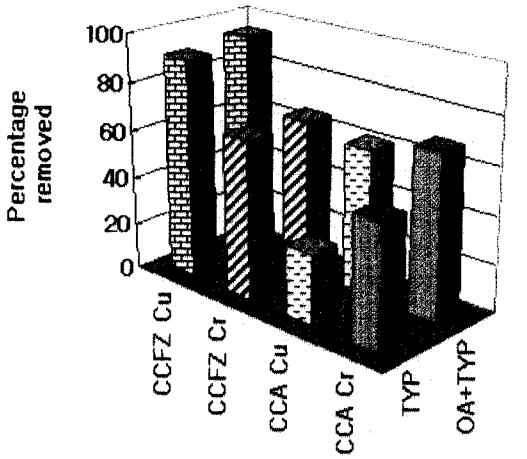

Fig. 5. The comparison of percentage of chromium and copper removed between fungal treatment and oxalic acid pretreatment followed by fungal treatments. TYP: *Tyromyces palustris* fermentation using shaking culture, OA: 0.2% oxalic acid treatment.

거율 상승폭은 좁았다[(크롬제거율(%)/수산농도(%): 46/0.2, 56/0.4, 54/0.6, 57/0.8, 59/1.0),(구리제거율(%)/수산농도(%): 64/0.2, 64/0.4, 67/0.6, 67/0.8, 71/1.0),(아연제거율(%)/수산농도(%): 56/0.2, 61/0.4, 62/0.6, 59/0.8, 61/1.0)]. 수산으로 전처리하고 균처리를 하였을 때의 제거효과를 보기 위하여 0.2%의 수산용액중에 6시간 침지하는 전처리한 시편을 다시 균처리 한 결과는 Fig. 5와 같다. 갈색부후균 *T. palustris*를 단독으로 처리 하였을 때와 비교하여 CCA처리재에서는 크롬에서 132%(균 단독처리: 52%, 수산전처리 후 균처리: 69%), 구리에서 214%(균 단독처리: 29%, 수산전처리 후 균처리: 62%)증가 하였으며, CCFZ 처리재는 크롬의 제거율에 대한 변화가 없었으며, 구리에서는 106%(균 단독처리: 94%, 수산전처리 후 균처리: 100%) 증가하였다. Clausen(1998)은 산 처리 후 박테리아에서 CCA처리재의 중금속 제거를 시도하여, 처리재내 중금속을 80에서 100% 제거하였다고 보고 하면서, 수산 추출이 유효성분의 목재 내 고정에 영향을 미칠 수 있다고 보고 하였다.

수산은 갈색부후균이 목재를 분해할 때 균체외로 분비하는 물질로써 셀룰로오스의 중합도 저하에 관여하며 갈색부후균의 초기 부후상태에서 큰 강도 손실을 가져오는 원인물질이다. 배양액내 수산의 분비로 인한 pH의 변화는 균 배양 11일 후 pH 2로 떨어진다(손 등, 1995). 균이 분비하는 수산을 이용한 폐수 속 구리 제거의 연구에서는 *T. palustris*가 가장

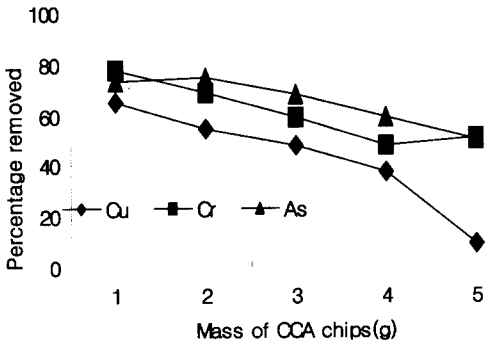

Fig. 6. Amount of chromium(Cr), copper(Cu), and arsenic(As) removed from CCA-treated chips after *Tyromyces palutris* fermentation at various masses of chips.

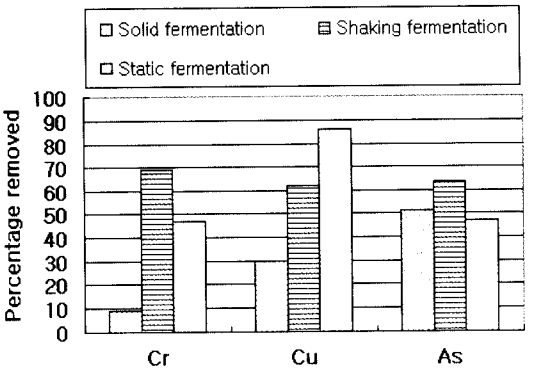

Fig. 7. Percentage of chromium(Cr), copper (Cu), and arsenic(As) removed following solid fermentation, shaking fermentation, and static fermentation of CCA-treated chips.

많은 수산을 분비하였으며, 구리에 대한 내성도 가장 높은 것으로 나타났다. 동 균을 이용하여 2000 ppm의 구리 폐수를 정화하는 시도에서는 3일 경과 후 99%의 제거 효과가 있다고 보고 한 바 있다(손 등, 1998). 배양액 내의 낮은 pH가 중금속의 제거에 관여하며, 배양액 내의 수산은 구리와 결합하여 수산동 착염체가 형성됨이 보고 되었다(손 등, 2002).

3.3. 갈색부후균 T. palustris의 CCA처리재내 중금속 제거

갈색부후균 *T. palustris*의 처리량과 제거능을 비교하기 위하여 초기 접종 균사의 량을 고정시키고 처리목재량을 달리하여 배양시킨 후 제거량을 검토한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 시험 종료 후 균체 량은 전건중량으로 287 mg이었다. 각각의 제거율의 값은 균처리 하지 않은 시료의 같은 량에 포함된 중금속의 량과의 개개의 비율로써 나타낸 것이다. 1 g의 칩을 투여한 경우, 제거율은 크롬(78%)에서 가장 높게 나타났다(73%/비소, 65%/구리). 크롬은 시험체 3 g까지는 60%이상의 제거율을 나타내었고(78%/2 g, 68%/3 g), 구리는 시험체 3 g에서 50% 이하로 제거율이 떨어졌으며(48%/3 g), 비소는 3 g에서 68%, 4 g에서 59%의 제거율을 각각 보였다.

3.4. 갈색부후균 T. palustris의 배양방법에 따른 중금속 제거

갈색부후균 *T. palustris*에 의한 중금속의 제거 효율이 높은 배양방법을 알아보고자 배양 방법을 달리하여 제거효과를 비교한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 진탕 배양에서 CCA처리재는 수산 전처리를 하였을 때 각각 유효성분 제거율이 크롬 69%, 구리 62%, 비소 64%이었다. 균에 시료의 투여는 균 접종 5일 후에 이루어 졌으며 시험 종료까지의 기간은 11일이었다. 고체배양에서는 균사 접종 후 시편을 균사가 완전히 피복하는 데 걸리는 기간은 40일 이었으며, 제거율은 크롬 9%, 구리 30%, 비소 51%가 각각 제거되어 소요 기간에 비하여 처리 효율은 낮았다.

정치배양은 10일 배양 후 크롬 47%, 구리 86%, 비소가 47% 제거되었다. 정치배양에서 구리의 제거율이 86%로 높게 나타났으나, 크롬과 비소의 제거비율은 낮았다. 한편 대량 배양에 필요한 생물반응기 적용시험에서는 세 성분에서 모두 60% 이상의 제거율을 보인 진탕배양 방식을 택하기로 하였다.

생물반응기를 이용한 제거율은 크롬 72%, 구리 61%, 비소 59%가 제거되었으며(Fig. 8), 이는 진탕배양이나 정치배양에서의 제거율과 버금가는 제거

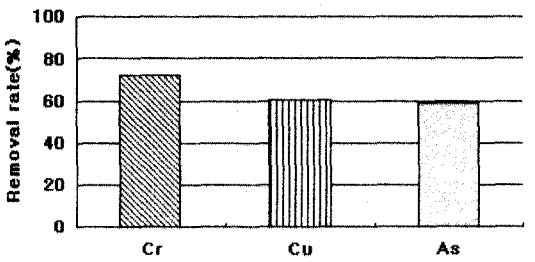

Fig. 8. Removal rate of chromium, copper, arsenic in CCA-treated wood on air lift bioreactor.

율을 보였으므로, 금후 생물학적 방제방법의 산업화 이용가능성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

갈색부후균 *T. palustris*를 이용하여 방부처리재에서 효율적으로 중금속을 제거하기 위하여 본 연구를 수행한 결과, 수산은 균처리의 전처리로써 효과가 있었다.

크롬과 비소는 수산의 농도에 의해 제거율이 영향을 받았으며, 농도가 높을수록 제거효율이 높았다. 또 수산으로 전처리를 한 후 다시 갈색부후균 *T. palustris*로 균처리하였을 때 그 제거효율이 상승되어짐을 확인 할 수 있었으며, 갈색부후균 *T. palustris* 균체량 287 mg으로 크롬과 비소는 시료무게 3 g까지 유효성분의 제거율 60% 이상을 나타내었고 구리는 시료무게 1 g에서 60% 이상의 제거율을 얻을 수 있었다.

진탕배양 방법이 크롬, 구리, 비소 성분을 모두 60% 이상 제거 할 수 있는 방법이었으며, 공기부양방식 생물반응기를 적용한 결과도 크롬은 72%, 구리는 61%, 비소는 51%가 제거되는 등 진탕배양의 제거율에 밀접하는 결과를 얻을 수 있었다.

따라서 금후 공기부양식 생물반응기를 이용한 CCA 및 CCFZ방부처리재의 폐기처리에 대한 산업화 가능성을 확인할 수 있는 계기가 되었다.

참 고 문 헌

1. American wood-preservaers' association standard. 2002. Standard method for analysis of treated wood and treating solutions by atomic absorption spectroscopy. A11-93.
2. Clausen, C. A. and R. L. Smith 1998a. CCA removal from treated wood by chemical, mechanical and microbial processing. International Research Group on Wood Preservation Document No. IRG/WP/93-50012.
3. Clasen, C. A. and R. L. Smith. 1998b. Removal of CCA from treated wood by oxalic acid extraction, steam explosion, and bacterial fermentation. Journal of Industral Microbiology and Biotechnology 20: 251~257.
4. Kartal, S. V. and S. T. Lebow 2001. Effect of compression wood on leaching and fixation of CCA-C treated red pine. Wood and Fiber Science 33(2): 182~192.
5. Pasek, E. 1994. Treatment of CCA waste streams for recycling use. *In*: Proceedings, CITW Life Cycle Assessment Workshop, June 20~21, Canada Institute of Treated Wood, Ottawa, Ontario.
6. Smith, R. L. and F. J. Shiau. 1997. Steam processing of Treated waste wood for CCA removal: Identification of opportunities for re-use of the recovered fiber. Southeastern Regional Biomass Energy Program of the Tennessee Vally Authority.
7. Stephan, I., H. Leithoff, and R-D. Peek. 1996. Microbial conversion of wood treated with salt preservatives. Material und Organismen. 30: 179~200
8. Warner J. and K. Solomon. 1990. Acidity as a factor in laching of copper, chromium and arsenic from CCA-treated dimension lumber. *Environmental. Toxoicology and Chemestry*: 9: 1331~1337.
9. 공일곤, 김규혁. 2001. CCA 처리재로부터 CCA 유효성분의 용제 추출. 한국목 재공학회 2001학술발표논문집 pp. 216~221
10. 손동원, 이동흡, 오정수. 1995. 갈색부후균 *Tyromyces palustris*의 수산대사와 목질분해특성. 목재공학 23(4): 54~59.

11. 손동원, 이동흡, 강창호. 1998. *Tyromyces palustris*를 이용한 구리의 제거. 목재공학 26(1): 57~62.
12. 손동원, 이명재, 이동흡. 2001. 갈색부후균을 이용한 방부처리재의 중금속류 제거. 한국목재공학회 2001 학술발표논문집 pp. 134~139.
13. 손동원, 이동흡, 강창호. 2002. 생물학적인 방법을 이용한 방부처리재의 중금 속제거(I) -CCA 및 CCFZ 처리재에서 구리의 제거. 목재공학 30(2): 151~157.