

## 해양어초사용을 위한 방부목재의 해수 용탈성 평가\*1

이명재\*2† · 이동흡\*2 · 손동원\*2

### Evaluation of Leaching Stability of Preservative Treated Wood in the Seawater for the use of a Fish-breeding Ground\*1

Myung Jae Lee\*2† · Dong-heub Lee\*2 · Dong-won Son\*2

#### 요 약

본 연구는 바다목장사업 소재로서 방부처리 목재의 사용 가능성에 대한 기초자료를 얻고자 실시하였다. CCA, CCFZ, ACQ 처리제 내 포함된 유해 중금속의 해수에 대한 용탈 안전성을 평가하기 위해 각각 2% 및 3% 방부제 수용액으로 처리한 목재를 증류수, 자연해수 및 인공적으로 염도를 조절한 인공해수에 41일간 폭로하여 기간 별 각 성분의 용탈량을 측정하였다. 바닷물에서 CCA 처리제의 구리 및 크롬의 용탈은 거의 일어나지 않았으며, 다소 많은 비소의 용탈이 있었으나 증류수에서의 용탈에 비해 적은 양을 나타내었다. CCFZ는 증류수에서 크롬과 아연의 용탈량이 매우 높았으나 바닷물에서는 훨씬 적은 용탈량을 나타내었다. 방부제 흡수량 및 인공해수의 염분 농도에 따른 용탈량에는 큰 차이가 없었다. ACQ 처리제는 CCA 및 CCFZ 처리제에 비해 많은 구리 용탈을 나타내었으며 용탈 매체에 따른 차이는 나타나지 않았다.

#### ABSTRACT

This study attempted to obtain the basic data of utilizable possibility of preservative treated wood as a material used in a marine ranch. To evaluate the leaching stability of CCA-, CCFZ-, and ACQ-treated woods in seawater, the specimens treated with 2% and 3% (w/v) of CCA, CCFZ, and ACQ were exposed to deionized water, synthetic seawater and natural seawater for 41 days and then each component released was periodically determined. There was little amount of copper and chromium released from CCA-treated wood exposed in both deionized and seawater. Although relatively large amount of arsenic was released from CCA-treated wood, the release rate in seawater was lower than that in deionized water. The release rate of chromium and zinc from CCFZ-treated wood were somewhat greater in

\*1 접수 2005년 3월 7일, 채택 2005년 4월 29일

\*2 국립산림과학원 Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

† 주저자(corresponding author) : 이명재(e-mail: mull-lan@hanmail.net)

deionized water, but lower in seawater than in deionized water. Retention level and salinity of synthetic seawater had little effect on the release rate of components. The ACQ-treated wood had greater copper release than CCA- and CCFZ-treated wood, and the amount of copper released did not affected by leaching media used.

**Keywords:** fish-breeding ground, leaching stability, deionized water, sea water, CCA, CCFZ, ACQ

## 1. 서 론

해안 양식업에는 많은 양의 목재가 소재로서 사용되어왔다. 그러나 해양환경에서 목재의 짧은 내구연한과 대체 재료의 개발로 점차 그 사용량이 감소하는 추세이다. 최근 수산업에서 어류의 수확량 증가를 위해 설치하는 인공어초에는 연간 약 5백 40억(해양수산부, 2004)에 달하는 자금이 투자되고 있으며, 폐목선 등의 목재 사용시 어초로서의 효율이 높은 것으로 평가되고 있다. 어초 제작에는 다양한 소재가 사용되고 있으나 목재의 경우 일반적인 야외환경에 비해 해수에서는 해양친공충류 등의 목재 열화인자가 많아 내구성이 저하된다. 그러므로 산림청고시「목재의 방부·방충처리기준(산림청, 2004)」에서는 고도의 내구성이 요구되는 사용환경범주 H5 (해수에서 사용)에서 사용되는 방부제로서 용탈안정성이 높고 방부효력이 우수한 CCA와 크레오소트만을 사용토록 규정하고 있다. Johnson과 Gutzmer (1984)는 크레오소트, CCA 이외에 ACA (ammoniacal copper arsenate), AAC (acid copper chromate), ACB (ammoniacal copper borate), ACF (ammoniacal copper fluoride) 등이 바닷물에서의 해양친공충류에 대한 내구성을 증대시킬 수 있음을 보고하였다. 특히 국내에서도 널리 사용되고 있는 CCA type C의 방부처리 판넬에 대해서는 1.1 pcf(약 17.6 kg/m<sup>3</sup>)의 흡수량으로 해양친공충류(*Limnoria, teredines*)에 대하여 11년간 저항성이 있음을 보고하였다. 그러나 어떠한 해양 친공충류의 피해도 받지 않은 방부제의 흡수량은 크레오소트에 대해 20 pcf(약 32017.6 kg/m<sup>3</sup>), CCA-C에 대하여 2.3 pcf(약 36.8 kg/m<sup>3</sup>)였으며, 산림청고시(산림청, 2004)에서도 사용환경기준 H5등급에 대해 각각 170 kg/m<sup>3</sup> 이상, 7.5~22.5 kg/m<sup>3</sup>의 높은 흡수량 사용을 지정하고 있다. 최근 증가하고 있는 해양스포츠 산업

이나 향만시설 및 조천 관련시설에 사용되는 목재는 이처럼 고시되고 있는 흡수량을 만족시켜야 충분한 내구성능을 보장할 수 있을 것이다. 그러나 방부제에 포함된 높은 함량의 중금속이 바닷물에 용탈될 경우 해양 생태계에 영향을 줄 수 있으며 해양생물체 내의 축적과 전이는 인간에게 직·간접적인 위해요인이 될 수 있다. 따라서 보다 저독성의 약제와 용탈안정성이 높은 방부제의 사용은 목재의 내구수명 연장과 더불어 중요한 문제라 할 수 있다.

지금까지 방부처리제의 해수용탈에 대한 실험은 주로 CCA에 대한 연구가 주를 이루어 왔다. Gjovik (1977)은 8년간 바닷물에 폭로한 CCA-C 처리제의 폭로 전후 흡수량에는 큰 변화가 없었음을 보고하였다. 그러나 최근의 연구 결과에 따르면 폭로 기간, CCA의 종류, 흡수량에 따른 각 유효성분의 용탈량이 다양하게 보고되고 있다(Baldwin *et al.*, 1994; Shelver *et al.*, 1991).

목재에 방부처리를 함으로서 바닷물에서도 그 내구연한을 증대시킬 수 있지만 양식업이나 인공어초 등에 사용하게 되는 방부처리제는 보다 영구적인 사용 목적을 지니는 시설물과 다르게 적용되어야 할 것으로 판단된다. 즉, 수서생물 양식에 사용되는 처리목재는 사용연한의 증대 목적을 가지고는 있지만 해조류가 목재표면에 발생할 수 있는 환경이 되어야 한다. 그러므로 건축 또는 시설물처럼 장기적인 사용을 목표로 하지 않는다는 점이다. Weis와 Weis (1992)는 수중에 설치된 40 kg/m<sup>3</sup>의 흡수율을 가질 것으로 추정되는 CCA처리재료로부터 채취한 굴의 경우 구리의 함량이 12배가 높았으며, 처리재료로부터 채취한 녹색 해조류를 달팽이의 먹이로 4주간 사용시 달팽이가 죽거나 이상이 생기는 실험결과를 보고함으로써 방부처리재료로부터 수서 생물로의 중금속 전이가 가능함을 보여주고 있다. 이러한 실험결과는 내구성과 더불어

Table 1. Ingredient compositions of the preservatives\*

Preservatives	Active ingredient	Composition (wt%)	pH
CCA-C	CrO <sub>3</sub>	45~51	1.6~2.8
	CuO	17~21	
	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30~38	
CCFZ	CuSiF <sub>6</sub> · 4H <sub>2</sub> O	15~19	3.0~4.0
	ZnSiF <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O	17~23	
	[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	57~69	
ACQ-1	CuO	53~59	9.5~11.0
	N-dimethylbenzylalkylammonium chloride	41~47	

\* The information is based on the MSDS of each preservative and KFRI standards (2004)

Table 2. Preservative retention of preservative-treated samples

Applied concentration	CCA-C	CCFZ	ACQ-1*
	----- Retention (kg/m <sup>3</sup> ) -----		
2%	7.2	6.5	6.3
3%	16.8	11.5	22.3

\* Retention was calculated based on determined copper ratio (wt%) of total ingredients.

Table 3. pH of the leaching media used in this study

	Distilled water	Sea salt 25 ppt	Sea salt 35 ppt	WestSea water
pH	6.17	8.04	7.84	7.85

생물 안정성에 대한 검토가 우선되어야 함을 시사한다. 바닷물에서 내구연한이 다소 떨어지더라도 바다 생물과 직접적으로 접하게 되는 처리목재는 용탈안정성을 지녀야 하며, 생물로의 중금속 전이가 발생되지 않는 목재방부제와 흡수량에 대한 탐색이 우선되어야 한다. 또한 CCA의 사용에 있어 가장 문제가 되는 비소의 경우 중류수에 비해 바닷물에서의 용탈률이 떨어지는 등 야외환경에서 사용되는 방부처리제의 용탈 정도는 다양한 이온이 첨가된 바닷물에서의 용탈률과 다른 경향의 변이를 보이므로(Lebow, 1999) 다양한 방부제의 평가가 필요할 것으로 판단된다.

본 실험에서는 방부목재를 바다목장 소재로서의 사용 가능성에 대한 기초 자료를 얻고자 사용환경기준 H5의 사용을 금하고 있는 방부제 및 흡수량을 포함하여 바닷물의 염분 농도에 따른 처리제의 중금속 용탈

량을 비교하였다.

## 2. 재료 및 방법

공시제는 소나무(*Pinus densiflora*)의 변재부를 4.0×4.0×20 cm의 각재로 제작하여 사용하였으며, 방부처리는 각각 2% 및 3% (w/v)의 CCA-3, CCFZ, ACQ-1 약제를 증세포법으로 주입하였다. 약제주입 후 25°C, 상대습도 75%의 조건에서 3주 이상 양생하였다. 준비된 공시제는 절단하여 4.0×4.0×10 cm의 시료를 공시체로 하였으며, 나머지는 흡수량 측정을 위한 시료로 사용하였다. 시료의 흡수량 측정을 위해 무기물형광분석기(Spectro TITAN)를 사용하였으며, CCA에 대하여 크롬, 구리, 비소, CCFZ에 대하여 크롬, 구리, 아연을 측정하였다. ACQ처리제는 구리의

Table 4. Major ion composition of Instant Ocean synthetic sea salt<sup>\*a</sup> and Korean West Sea water<sup>\*b</sup>

Ion	Instant Ocean synthetic sea salt		West Sea water		
	Total weight (%)	Ionic concentration at 35 ppt salinity (mg/L)	Total weight (%)	Ionic concentration of West Sea water (mg/L)	
Chloride	Cl <sup>-</sup>	47.470	19,294.5	55.04	13,600.0
Sodium	Na <sup>+</sup>	26.280	10,681.7	30.61	7,563.5
Sulfate	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.602	2,683.4	2.65	1,897.7
Magnesium	Mg <sup>2+</sup>	3.230	1,312.9	3.69	911.8
Calcium	Ca <sup>2+</sup>	1.013	411.7	1.16	286.6
Potassium	K <sup>+</sup>	1.015	412.6	1.10	271.8
Bicarbonate	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.491	199.6	0.41	101.3
Boron	B	0.015	6.1	0.07	17.3
Strontium	Str <sup>++</sup>	0.001	0.4	0.02	4.9
Solids total		86.11	35,000.0	99.97	24,709.3
Total Precipitation			35		24.7

<sup>\*a</sup> Instant Ocean means a commercial synthetic sea salt that contains the major ions typically found in seawater. [Adapted from Lebow *et al.* (1999)]

<sup>\*b</sup> Adapted from the data of Ministry of Maritime affairs and Fisheries based on the result of chloride analysis.

흡수량을 측정하여 전체 유효성분에 대한 구리 함량 비를 환산하여 흡수량을 계산하였다(Table 2). 전 세계 대양의 염도는 해역, 수층 및 시기에 따라 차이를 보이나 평균 염도는 35 ppt 정도이며 한반도 주변해역에 있어서는 31.0~34.6 ppt의 범위를 보인다. 또한 대륙연안수의 발달로 27.0 ppt 이하의 분포를 보이는 경우도 있다(국립수산진흥원, 2001). 따라서 다양한 염도에 대한 용탈률을 조사하고자 Sigma사의 인공 sea salts를 사용하여 염분 농도를 각각 25 ppt, 35 ppt로 맞추어 준비하였고, 인천 연안으로부터 수집한 바닷물과 비교를 위해 증류수를 사용하였다. 염분비 일정의 법칙에 따르면 바닷물에 포함되는 염류의 비율은 모든 바다에서 동일하다. 따라서 서해 바닷물과 인공 제조한 바닷물을 기초과학지원센터의 이온 크로마토그래피(IC)를 이용하여 염소의 양을 분석하고 이를 근거로 sea salts의 구성성분을 구하였다. Lebow 등(1999)이 제시한 Sigma사의 인공해수에 대한 염류비와 자연해수의 염류비(wt%)에는 다소 차이가 있으므로, 인공해수에 대해서는 Lebow의 자료를, 서해해수에 대해서는 국립수산진흥원의 자료(국립수

산진흥원, 2001)를 사용하였다(Table 4). 1 ℓ의 비이커에 공시체 및 공시체 부피의 5배에 해당하는 800 ml의 준비된 용탈수를 공급하고 떠오름을 방지하기 위하여 추를 이용하여 고정하였다. 용탈액의 증발을 방지하기 위하여 알루미늄 호일로 덮개를 씌웠으며 25°C로 조절된 왕복진탕기에 넣어 용탈을 실시하였다. 방부처리제의 용탈은 대부분의 용탈량이 사용 한 달 이내에 발생하는 점(Lebow, 1996)을 감안하여 용탈액은 1일, 10일, 30일 간격으로 회수 및 교체하였으며, 회수된 용액은 원자흡광분광광도계(AAS, Shimadzu 6601F) 및 비소 분석을 위해 HVG-1 부착용 원자흡광분광광도계로 분석하였다. 분석시 해수 시료의 다양한 이온들이 matrix로 작용할 것을 감안하여 표준물 첨가법(충남대 무기소재 화학연구소, 2000)으로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

CCA처리제의 용탈 1일째 및 12~41일 사이의 구리 용탈량은 25 ppt 인공해수를 제외한 2% 처리제에 대

Table 5. Mean rates of elemental copper, chromium, and arsenic release from CCA-C treated specimens exposed in distilled water, synthetic seawater, or natural seawater<sup>\*a</sup>

CCA-C loading		Leaching medium	0~1 day		2~11 day		12~41 day		Total	
----- (mg/L) -----										
Copper	2%	Distilled water	0.66	a	1.38	a	0.53	a	2.57	a
		Sea salt 25 ppt	- <sup>b</sup>	b	-	b	-	b	-	b
		Sea salt 35 ppt	0.28	ab	0.39	b	0.19	ab	0.86	b
		Westsea water	0.44	ab	0.63	b	0.39	ab	1.46	ab
	3%	Distilled water	0.08	b	0.31	b	0.33	ab	0.72	b
		Sea salt 25 ppt	-	b	-	b	-	b	-	b
		Sea salt 35 ppt	-	b	0.06	b	-	b	0.06	b
		Westsea water	0.12	b	0.24	b	0.03	b	0.39	b
Chromium	2%	Distilled water	-	a	0.06	a	-	b	0.06	a
		Sea salt 25 ppt	-	a	0.03	a	-	b	0.03	a
		Sea salt 35 ppt	0.45	a	0.97	a	-	b	1.43	a
		Westsea water	0.30	a	0.73	a	0.25	a	1.28	a
	3%	Distilled water	0.05	a	0.20	a	-	b	0.25	a
		Sea salt 25 ppt	0.39	a	0.06	a	-	b	0.45	a
		Sea salt 35 ppt	0.05	a	0.06	a	0.11	ab	0.21	a
		Westsea water	0.33	a	0.45	a	0.24	a	1.02	a
Arsenic	2%	Distilled water	12.34	a	14.45	a	12.49	b	32.29	ab
		Sea salt 25 ppt	1.58	c	6.38	b	13.64	b	21.59	c
		Sea salt 35 ppt	2.33	c	11.44	a	13.70	ab	27.47	b
		Westsea water	1.90	c	2.76	b	4.51	c	9.17	d
	3%	Distilled water	8.89	b	18.35	a	21.92	a	49.17	a
		Sea salt 25 ppt	1.37	c	7.03	b	12.56	b	20.96	c
		Sea salt 35 ppt	2.21	c	6.55	b	13.15	b	21.91	c
		Westsea water	1.29	c	5.43	b	1.80	c	8.52	d

<sup>\*a</sup> Means within the same leaching time and leaching mediums were compared statistically and means with the same letters are not statistically different at a p-value of 0.05 using Duncan's multiple range test.

<sup>\*b</sup> not detected

하여 증류수와 해수에서 비슷한 수준의 용탈을 나타내었다(Table 5). 2~11일 사이의 용탈량에 있어서는 해수가 증류수의 용탈량에 비해 적게 나타났으나 41일간의 총 용탈량은 증류수와 자연해수 간에 차이가 나타나지 않았다. CCA 3% 처리제는 총 용탈기간 동안 25 ppt를 제외한 매체에서 미량의 용탈을 나타냈지만 용탈이 거의 없었던 25 ppt와 통계적 유의성을 나타내지 않았다. CCA 처리제의 해수에 대한 구리성

분 용탈경향은 2% 처리제에서 볼 때 증류수에서의 용탈 경향과 유사하게 용탈 11일까지 상대적으로 많은 용탈이 있지만 이후 점차 용탈량이 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 1). CCA처리제가 해수에서 구리의 용탈에 안정적이라는 실험결과는 Gjovik (1977)의 실험결과와 일치하지만, CCA의 성분 중 구리가 해수에 대한 용탈이 가장 크다는 Baldwin 등(1994)과 Lebow 등(1999)의 실험결과와는 다른 경향을 나타내

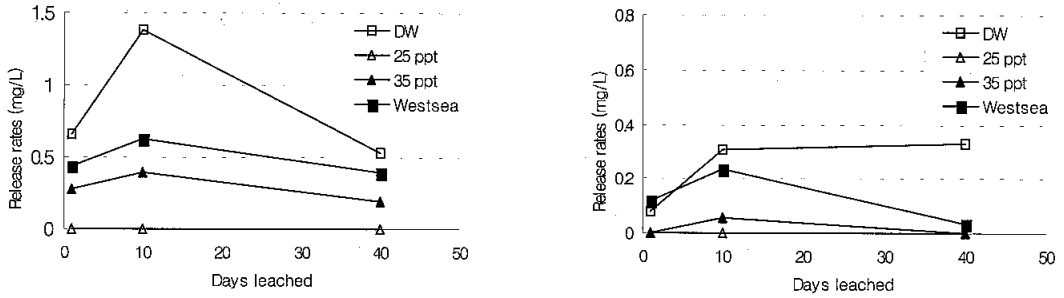


Fig. 1. Rate of copper release from 2% (left) and 3% (right) CCA-treated wood during immersion in distilled water (DW), synthetic seawater (25 and 35 ppt), and natural seawater (WestSea).

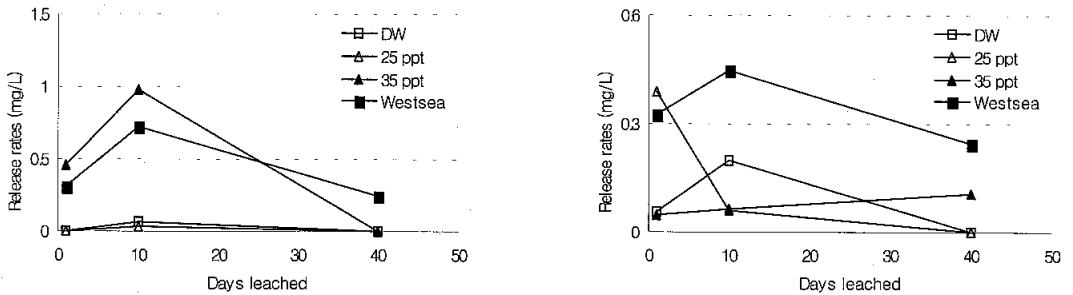


Fig. 2. Rate of chromium release from 2% (left) and 3% (right) CCA-treated wood during immersion in distilled water (DW), synthetic seawater (25 and 35 ppt), and natural seawater (WestSea).

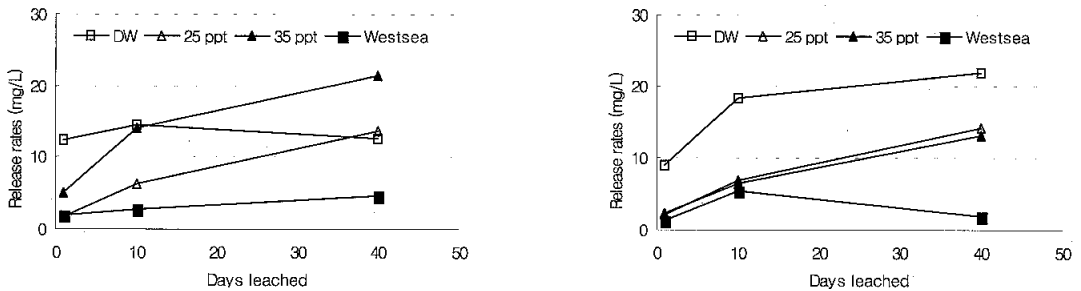


Fig. 3. Rate of arsenic release from 2% (left) and 3% (right) CCA-treated wood during immersion in distilled water (DW), synthetic seawater (25 and 35 ppt), and natural seawater (WestSea).

었다. Lebow 등(1999)의 실험결과에 따르면 본 실험에 비해 높은 흡수량인  $20 \text{ kg/m}^3$  및  $40 \text{ kg/m}^3$ 의 각재를 사용하여 해수에 폭로시 3개월 이후부터 해수에서의 용탈량이 증류수에서의 용탈량 보다 많아지기 시작하였으며, 이 기간을 해수의 이온이 목재내로 확산

되는 시기로 보고 있다. 또한 염분의 농도가 높을수록  $\text{Ca}^{+2}$  및  $\text{Mg}^{2+}$  이온 등은 목재 내에서 구리의 결합위치에 이온결합을 함으로서 해수에서의 구리 용탈이 가중될 수 있음을 보고하고 있다. CCA처리재의 크롬 용탈량도 용탈매체에 관계없이 매우 적게 일어나서

Table 6. Mean rates of elemental copper, chromium, and zinc release from CCFZ treated specimens exposed in distilled water, synthetic seawater, or natural seawater\*<sup>a</sup>

CCFZ loading	Leaching medium	----- (mg/L) -----								
		0~1 day	2~11 day	12~41 day	Total					
Copper	2%	Distilled water	225	a	432	a	146	a	8.03	a
		Sea salt 25 ppt	0.11	c	1.35	b	0.87	b	2.33	c
		Sea salt 35 ppt	0.23	c	0.21	b	0.25	c	0.69	cd
		Westsea water	0.18	c	0.22	b	0.17	c	0.57	cd
	3%	Distilled water	1.11	b	3.50	a	1.41	a	6.01	b
		Sea salt 25 ppt	0.10	c	1.18	b	0.41	bc	1.70	cd
		Sea salt 35 ppt	0.03	c	0.02	b	0.26	c	0.31	d
		Westsea water	0.03	c	0.23	b	0.42	b	0.67	cd
Chromium	2%	Distilled water	13.94	a	32.73	a	6.89	a	53.56	a
		Sea salt 25 ppt	1.05	b	3.64	b	0.26	c	4.95	b
		Sea salt 35 ppt	0.71	b	0.25	b	0.03	c	0.99	b
		Westsea water	2.44	b	0.62	b	0.29	c	3.35	b
	3%	Distilled water	10.15	a	33.07	a	6.25	ab	49.47	a
		Sea salt 25 ppt	4.57	b	8.72	b	0.95	bc	14.24	b
		Sea salt 35 ppt	2.44	b	4.81	b	1.03	bc	8.28	b
		Westsea water	1.80	b	2.87	b	0.66	c	5.33	b
Zinc	2%	Distilled water	10.69	a	19.01	a	12.04	ab	41.75	a
		Sea salt 25 ppt	7.61	ab	16.82	a	13.24	ab	37.67	ab
		Sea salt 35 ppt	5.02	bc	12.02	ab	8.02	b	25.05	bc
		Westsea water	4.73	bc	7.16	b	7.67	b	19.56	c
	3%	Distilled water	4.38	bc	19.37	a	13.76	ab	37.51	ab
		Sea salt 25 ppt	4.47	bc	19.16	a	11.92	ab	35.55	abc
		Sea salt 35 ppt	3.13	c	11.63	ab	9.59	b	24.34	bc
		Westsea water	3.59	c	14.21	ab	16.67	a	34.48	abc

\*<sup>a</sup> Means within the same leaching time and leaching mediums were compared statistically and means with the same letters are not statistically different at a p-value of 0.05 using Duncan's multiple range test.

41일간의 총 용탈량이 최대 1.43 mg/l로 나타났다. 용탈 11일까지 증류수와 해수간의 용탈량에는 차이가 없으나 용탈 41일까지의 용탈량은 증류수와는 다르게 2%, 3% 처리제 모두에서 미량이지만 지속적인 용탈이 발생하였다. CCA처리제의 비소 성분은 용탈 매체에 관계없이 크롬, 구리의 용탈량에 비해 높게 나타났다으며, 용탈기간 전 기간에 걸쳐 증류수에서의 용탈량이 해수의 용탈량보다 높게 측정되었다. 따라서 41일간 해수에서의 총 용탈량에서도 증류수의 용탈

량이 해수에서의 용탈량에 비해 2% 및 3% 처리제에 대해 각각 3배, 6배 이상의 용탈량을 나타내었다. 이처럼 비소용탈이 증류수에 비해 해수에서 안정적인 원인을 Lebow (1999)는 해수 중 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 등의 양이온이 처리제내로 들어가서 가용성의 비소성분과 결합하고 그 결과 가용성의 비소를 불용성의 상태로 전환시키기 때문으로 보고하였는데 이러한 조건은 본 실험에서의 pH조건(Table 3)과 같이 증류수의 pH가 해수에서의 pH보다 낮은 조건에서 가능

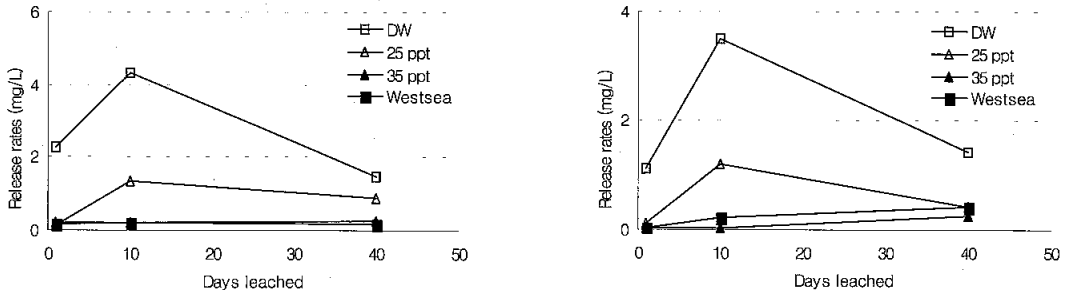


Fig. 4. Rate of copper release from 2% (left) and 3% (right) CCFZ-treated wood during immersion in distilled water (DW), synthetic seawater (25 and 35 ppt), and natural seawater (Westsea).

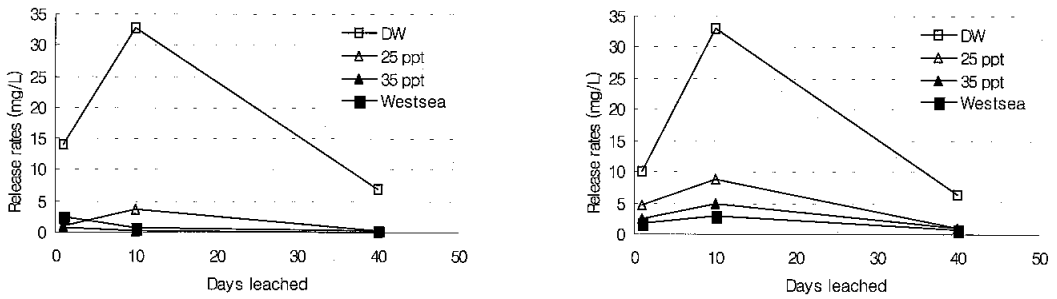


Fig. 5. Rate of chromium release from 2% (left) and 3% (right) CCFZ-treated wood during immersion in distilled water (DW), synthetic seawater (25 and 35 ppt), and natural seawater (WestSea).

하다고 보고하고 있다. 기간에 따른 증류수에서의 비소 용탈 경향은 3%처리제에 대하여 11일 이후 용탈률에 있어서는 감소추세(Fig. 3에서의 기울기 변화)이지만 용탈량은 지속적으로 증가하고 있어 향후 지속적인 비소의 용탈이 있을 것으로 예측된다. 그러나 해수에서의 용탈률과 용탈량은 11일 이후 감소하는 경향을 나타내었다. 인공적으로 제조한 해수는 각 제조 농도에 따라 부분적인 차이를 나타내기는 했지만, 전 용탈 기간에 걸쳐 그 제조 농도에 따른 차이는 거의 나타나지 않았다. 또한 실험에 사용한 자연해수와 비슷한 농도로 제조하였음에도 25 ppt로 제조한 인공해수의 용탈경향은 자연해수의 경향과 차이를 나타내었다.

CCFZ의 증류수에 대한 구리 및 크롬의 용탈량은 CCA처리제에 비해 높게 나타났지만, 기간 및 총 용탈량을 비교해 볼 때 CCA처리제에서와 같이 해수에

서 더욱 안정적인 것으로 나타났다(Table 6). 특히 증류수에서는 용탈 11일 이내에 30 mg/l 이상의 많은 크롬 용탈이 있었지만 인공해수 및 자연해수에 대해서는 41일간의 총 용탈량이 14.24 mg/l 미만으로써 상대적으로 아주 적은 양의 크롬 용탈이 발생하였다. CCA처리제에 비해 상대적으로 많은 크롬의 용탈이 발생한 요인으로는 CCFZ 방부제 내의 높은 크롬 함량과 목재 내 정착기작의 차이로 사료된다. 즉 크롬이 목재 내 정착시 CCA방부제는 비소를 함유하고 있어 정착초기에  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CrAsO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})\text{CuAsO}_4$  등의 화학변화를 통해 목재에 정착하지만(Dahlgren, 1972), 비소 대신 CCFZ에 포함된 아연은 높은 pH에서 가장 안정적인  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 상태로 존재하고, 담수에서는  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 형태가, 바닷물에서는  $\text{Zn}^{2+}$ 와  $\text{ZnCl}^+$ 의 형태가 가장 많이 발견됨이 보고 되고 있어서 약제내의 다른 성분들과 함께 화합물을 형성하는



해양어초사용을 위한 방부목재의 해수 용탈성 평가

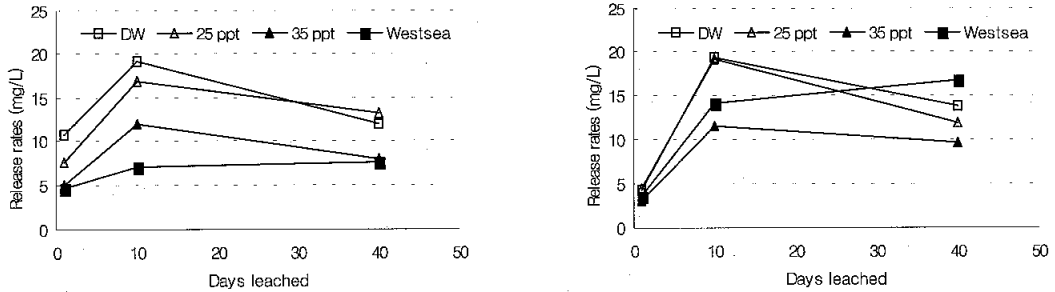


Fig. 6. Rate of zinc release from 2% (left) and 3% (right) CCFZ-treated wood during immersion in distilled water (DW), synthetic seawater (25 and 35 ppt), and natural seawater (WestSea).

Table 7. Mean rates of elemental copper release from ACQ-1 treated specimens exposed in distilled water, synthetic seawater, or natural seawater\*\*a

ACQ-1 loading	Leaching medium	----- (mg/L) -----						Total		
		0~1 day		2~11 day		12~41 day				
Copper	2%	Distilled water	10.49	a	9.23	ab	4.21	b	23.94	a
		Sea salt 25 ppt	4.94	ab	7.00	ab	6.90	ab	18.84	a
		Sea salt 35 ppt	6.49	ab	9.50	ab	9.25	a	25.23	a
		Westsea water	4.36	b	5.59	b	6.88	ab	16.83	a
	3%	Distilled water	10.16	a	12.50	a	6.89	ab	29.55	a
		Sea salt 25 ppt	6.63	ab	8.95	ab	7.90	ab	23.48	a
		Sea salt 35 ppt	8.07	ab	9.18	ab	9.27	a	26.53	a
		Westsea water	7.04	ab	9.40	ab	9.50	a	25.95	a

\*\* Means within the same leaching time and leaching mediums were compared statistically and means with the same letters are not statistically different at a p-value of 0.05 using Duncan's multiple range test.

비소의 정착기작과는 차이를 나타내었다(Bodek *et al.*, 1988). 또한 11일 이후의 용탈 경향도 감소하고 있어 지상에서의 사용에 비해 바닷물에서 사용시 크롬에 대한 안정성이 높은 것으로 나타났다. 크롬과 구리는 이온교환 결합에 필요한 이온을 바닷물로부터 얻기 때문에 목재 내에서 보다 높은 정착율을 나타낸 것으로 판단된다. CCFZ 2% 처리재의 아연 역시 증류수에 비해 해수에서의 용탈량이 적게 나타났으나, 3% 처리재의 총 아연 용탈량에는 이들 간에 차이가 나타나지 않았다. 또한 11일 이후 해수에서의 용탈량은 증가되고 있어 지속적인 관찰이 필요할 것으로 사료된다(Fig. 6).

ACQ처리재의 구리 용탈은 CCA 및 CCFZ의 구리

용탈특성과 다소 차이를 나타내었다. 즉, ACQ처리재에서는 총 용탈량에 있어 용탈 매체 및 처리 농도에 따른 차이를 나타내지 않으며 비교적 비슷한 수준의 용탈이 지속적으로 발생하며 용탈량도 CCA 및 CCFZ의 것에 비해 높게 나타났다. 구리·알킬암모늄계 화합물인 ACQ방부제는 그 정착기작에 대한 연구사제가 거의 보고되고 있지 않으며, 구리암모늄 이온으로서 목재 내 정착된 이후 암모니아가 증발함으로써 최종적인 구리의 정착이 이루어진다고 알려져 있다(Cooper, 1991). CCA 및 CCFZ처리재에 비해 가장 많은 구리의 용탈이 이루어진 것은 ACQ방부제가 두 약제에 비해 높은 함량의 Cu를 포함하고 있는 점과도 무관하지 않은 것으로 판단된다. 비교적 높은 양의 구

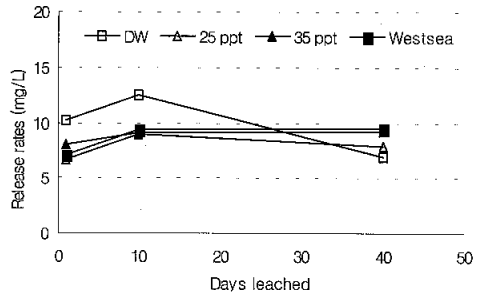
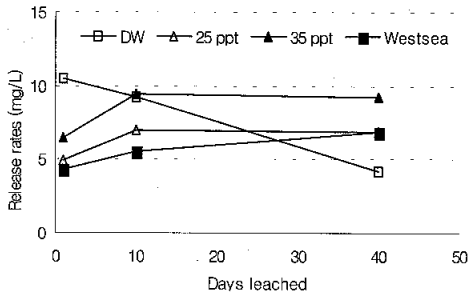


Fig. 7. Rate of copper release from 2% (left) and 3% (right) ACQ-treated wood during immersion in distilled water (DW), synthetic seawater (25 and 35 ppt), and natural seawater (WestSea).

리가 지속적으로 용탈되는 경향으로 미루어 볼 때 향후 추가적인 용탈량 변화에 대한 검토가 필요할 것으로 판단된다(Fig. 7).

#### 4. 결 론

본 연구는 해양수자원 증식과 간벌소경제의 대량수요를 탐색하기 위한 취지에서 방부목재의 바다목장사업 소재로서의 사용 가능성에 대한 기초자료를 얻고자 실시하였다. CCA, CCFZ, ACQ처리제는 41일간 해수에서 중금속 용탈량이 증류수에서의 용탈량과 비슷하거나 보다 용탈에 안정적이었다. 특히 CCA 처리제를 해수에 폭로시 비소에 대한 용탈량이, CCFZ에 대하여 크롬의 용탈량이 증류수에서의 용탈량에 비해 현저히 감소하였다. ACQ처리제의 경우 둘 간의 용탈량에는 차이가 없었다. 그러나 CCA처리제의 경우는 비소, CCFZ처리제의 경우는 크롬과 아연, ACQ처리제의 경우는 구리의 용탈량이 상대적으로는 감소하였지만, 수자원 증식차원에서 생물로서의 중금속 전이 또는 환경위해성 여부와 관련된 역학조사가 급후 반드시 이루어져야 할 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

- Balwin, W. J., E. A. Pasek, and P. D. Osborne. 1994. Sediment toxicity of CCA-C treated marine piles. AWWA Proceeding 90: 300~316.
- Bodek, I., W. J. Lyman, W. F. Reehl, and R. H. Rosenblatt. 1988. Environmental Inorganic Chemistry. Pergamon Press. New York, NY.
- Johnson, B. R. and D. I. Gutzmer. 1981. Marine Exposure of Preservative-Treated Small Wood Panels. FPL Research Paper-399, Madison, WI. USDA, Forest Service, Forest Products Lab.
- Cooper, P. A. 1991. Cation exchange adsorption of copper on wood. Wood Protection 1(1): 9~14.
- Dahlgren, S. E. 1972. The course of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives. Record Annual Convention British Wood Preservers' Association: 109~128.
- Gjovik, L. R. 1977. Pretreatment molding of southern pine: Its effect on the permanence and performance of preservatives exposed in sea water. In: Proc. Am. Wood-Preservers' Assoc. 73: 142~153.
- Weis, J. S. and P. Weis. 1992. Transfer of contaminants from CCA-treated lumber to aquatic biota. J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 161: 189~199.
- Lebow, S. 1996. Leaching of wood preservative components and their mobility in the environment-Summary of pertinent literature. General Technical Report. FPL-GTR-93. Madison, WI. USDA, Forest Service, Forest Products Lab.
- Lebow, S., D. Foster, and P. Lebow. 1999. Release of copper, chromium, and arsenic from treated southern pine exposed in seawater and freshwater. Forest Products Journal 49(7/8): 80~89.
- Shelver, G. D., D. D. McQuaid, and A. A. W.

해양어초사용을 위한 방부목재의 해수 용탈성 평가

- Baecker. 1991. Leaching of CCA from *Pinus patula* during marine trials in the southern hemisphere. The International Res. Group on Wood Preservation. Document No. IRG/WP/416.
11. 국립산림과학원(KFRI). 2004. 국립산림과학원고시 제 2004-06호.
  12. 충남대학교 무기소재 화학연구소. 2000. 극미량 원소분석 워크샵.
  13. 산림청. 2004. 산림청고시 제 2004-62호 목재의 방부·방충처리기준
  14. 해양수산부. 2004. 수산업동향에 대한 연차보고서.
  15. 국립수산진흥원. 2001. 한국해양편람(제 4판)