

## 두부비지를 이용한 목재 방부제의 사용가능성 평가\*<sup>1</sup>

김 호 용\*<sup>2</sup> · 최 인 규\*<sup>2</sup> · 안 세 희\*<sup>3</sup> · 오 세 창\*<sup>3</sup> · 홍 창 영\*<sup>2</sup> · 민 병 철\*<sup>2</sup> · 양 인\*<sup>4†</sup>

### Evaluation of the Potential of Wood Preservatives Formulated with Okara\*<sup>1</sup>

Ho-Yong Kim\*<sup>2</sup> · In-Gyu Choi\*<sup>2</sup> · Sye-Hee Ahn\*<sup>3</sup> · Sei-Chang Oh\*<sup>3</sup> ·  
Chang-Young Hong\*<sup>2</sup> · Byeong-Cheol Min\*<sup>2</sup> · In Yang\*<sup>4†</sup>

#### 요 약

환경 오염 및 인체 유해성으로 사용이 금지된 목재 방부제인 CCA를 대체하고 최근 CCA 대체방부제로 주로 사용되고 있는 고가의 구리·아졸화합물계(CUAZ)과 구리·알킬암모늄계(ACQ) 방부제를 대체하기 위하여 유기 폐기물인 두부비지를 이용하여 환경친화적인 목재방부제를 제조하였다. 목재 내로 유효성분의 용이한 주입을 위하여 다양한 농도의 황산으로 두부비지를 가수분해하였으며, 가수분해된 비지를 CuSO<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>, Borax 등의 금속염과 반응시켜 최종적으로 목재 방부제를 조제하였다. 이렇게 조제된 방부액은 감가압방법을 통해 목재 내로 주입하였고 주입된 시편에 대한 용탈 실험을 실시하여 각 방부제의 주입능과 용탈성을 비교하였다. 비지의 산가수분해물의 이용과 암모니아수를 이용한 일시적인 해리를 통해 방부제의 유효성분이 효과적으로 주입되었으나 비지를 가수분해하기 위해 사용된 산의 농도가 높을수록 용탈량이 증가되었다. Borax의 첨가는 주입능과 용탈성에 부정적인 영향을 미쳤으나 가수분해 온도에 따른 주입능과 용탈성에는 차이가 없었다. 결과를 종합하면 비지의 1% 산가수분해물에 금속염으로 CuCl<sub>2</sub>를 사용하였을 경우 생산 비용 및 환경적인 측면에서 목재방부제로 사용하기에 최적의 제조조건으로 생각되며 두부비지로 조제된 방부제의 주입능과 용탈성을 CuAZ에 비교한 결과 차이가 없거나 우수한 것으로 나타나 환경친화적인 목재 방부제로서 사용가능성을 충분히 보여주었다.

\*<sup>1</sup> 접수 2007년 11월 26일, 채택 2007년 12월 26일

\*<sup>2</sup> 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공, Department of Forest Science, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

\*<sup>3</sup> 대구대학교 생명환경대학 산림자원학과, Division Life & Environmental Resources, Daegu University, Daegu 712-714, Korea

\*<sup>4</sup> 서울대학교 농업생명과학연구원, Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

† 주저자(corresponding author) : 양 인(e-mail: dahadad@naver.com)

## ABSTRACT

The use of CCA as a wood preservative was recently inhibited due to its environmental pollution and human harmfulness. Instead of CCA, copper azole (CuAz) and alkaline copper quaternary (ACQ) have been used as alternative wood preservatives, but the price of the preservatives is much more expensive than that of CCA. As a substitute for high-priced CuAz and ACQ, environmentally friendly wood preservatives were formulated with okara, which is an organic waste from the production of tofu. Prior to formulating the preservatives, okara was hydrolyzed by three levels of sulfuric acid concentration (1, 2.5 and 5%) to easily penetrate the effective components of the preservatives into wood blocks. Final preservative solutions were formulated with the hydrolyzed okara and metal salts, such as copper sulfate, copper chloride and borax. The preservatives were treated into wood blocks by vacuum-pressure method to measure the treatability of the preservatives, and the treated wood blocks were placed in hot water for three days to measure the leachability of the preservatives. The effective components of the preservatives might be successfully penetrated into wood blocks through the uses of hydrolyzed okara and ammonia water. However, the leached amount of effective components was increased as the concentration of acid used for the hydrolysis of okara increased. The treatability and leachability of the preservatives were not affected by hydrolysis temperature but negatively affected by the addition of borax. Based on the results above, the optimal conditions for formulating okara-based wood preservatives cost-effectively and environmentally might be 1% acid hydrolysis of okara and the use of  $\text{CuCl}_2$  as a metal salt. In addition, the treatability and leachability of okara-based wood preservatives were superior or no differences comparing with those of CuAz. Therefore, it is concluded that okara-based wood preservatives might have a potential to be used as an environmentally friendly wood preservative.

**Keywords:** okara, wood preservatives, leachability, treatability, copper sulfate, copper chloride, borax, copper azole

## 1. 서 론

목재는 미생물과 벌레로부터 쉽게 열화가 발생하는 천연재료이다. 따라서 그러한 피해를 줄이기 위해 목재에 방부처리가 필요하다. 우리나라는 90% 이상의 목재를 외국에서 수입하여 사용하고 있어 목재의 내구연한을 4~5배 늘릴 수 있는 방부처리는 외화 및 물자 절약을 위해 필수적이다. 그러나 몇 년 전부터 세계적으로 수십 년간 가장 효율적인 목재 방부제로 각광받던 Chromated Copper Arsenate (CCA)에 대한 유해성 논란이 일고 있다. CCA는 산

화구리, 크롬 3산화물과 비소 5화합물을 이용하여 제조되는데 비소와 구리염은 방부 및 방충의 기능을 가지고 있으며 크롬염은 비소 및 구리염을 목재 내에서 정착시켜 외부환경으로 용탈되는 것을 억제하는 기능을 가지고 있다(Bland, 1963). 일반적으로 CCA로 처리된 목재는 사용연한이 길어지고 목재 내에 처리된 CCA는 안정하지만 CCA 제조 및 수입, 그리고 CCA 처리제의 폐기 시 발생하는 환경 오염 및 인체 유해성으로 논란이 시작되었다.

CCA 처리제의 사용 현황을 보면 미국의 경우 1980~90년대 가장 많이 사용했으나 유해성 논란이 커지자 환경보호청은 방부업자들의 CCA 사용을 부

분적으로 규제하였으며 산업용으로만 사용을 국한하고 있다(EPA, 2007). 유럽 연합 15개국도 미국과 마찬가지로 2000년대 초에 CCA의 사용에 대한 유해성 논의를 한 후 2004년부터 CCA의 제조 및 적용을 규제하기 시작했다(EU Commission, 2007). 우리나라의 경우 강 등(2005)이 CCA 방부목재 매립지 부근의 침출수로부터 비소의 높은 이동성을 보여주었으며, 인공강우 주입을 통한 시물레이션 결과로부터 비소의 용출을 보고하였다. 윤 등(2005)은 CCA 처리목의 소각재에서 과도한 비소와 크롬의 함유를 확인하였으며 결과적으로 CCA 처리재의 소각이 매립보다 심각한 토양오염을 야기시킨다고 보고하였다. 이 문제를 해결하기 위해 손 등(2004)은 증기압 처리와 수산처리를 통한 전처리와 갈색부후균 *Tyromyces palustris*를 이용하여 CCA 처리재로부터 중금속을 효과적으로 제거하였으나 대량의 폐기물에 적용 시 효과적인 중금속 제거의 어려움과 고비용으로 인해 그 방법의 현장 적용에는 좀 더 실질적인 연구가 필요한 실정이다. 이러한 상황에서 우리나라에서도 2007년 10월부터 CCA의 생산 및 유통이 금지되었으며 CCA 대체방부제로 현재 Alkaline Copper Quaternary (ACQ)나 Copper azole (CuAz)이 사용되고 있으나 가격이 CCA에 비해 고가이며 원료의 대부분을 외국으로부터 수입하고 있어 생산자와 소비자 모두를 만족시키지 못하고 있는 실정이다. 따라서 환경 및 인체 유해성을 가진 CCA를 대체할 수 있는 환경친화적인 방부제의 개발이 절실하며 아울러 현재 CCA 대체 방부제로 사용되고 있는 고가의 ACQ와 CuAz를 대체할 수 있는 낮은 생산가를 가진 방부제의 개발이 절실하다.

현재 미국을 비롯하여 목재 소비가 많은 선진국에서는 CCA 대체방부제로서 알킬 암모늄(alkyl ammonium)과 아졸(azole) 화합물, LOSP (Light Organic Solvent Preservatives) 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나(Nicholas and Schultz, 1994), 고가의 제조비용으로 상용화를 위해 실용적인 연구가 필요한 상황에서 산업 폐기물인 리그닌(Bland, 1964; Lin, 1993)과 탄닌(Laks *et al.*, 1998), 혈액알부민, 카제인, 콜라겐과 같은 단백질계 물질(Teve-

non *et al.*, 1998)을 이용하여 환경친화적인 목재방부제 개발에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 상기 연구들은 목재방부액 제조 시 목재 내에 구리를 정착시키기 위해 정착제로 단백질을 포함한 환경친화적인 원료를 이용하였으며 목재 내에 구리의 성공적인 정착과 여러 부후균에 대해 방부효능이 있음을 보여주었다. 또한 Yang *et al.* (2006)은 대두박과 구리계 금속염을 사용하여 목재방부제를 조제하였고 그 방부제가 두 종류의 갈색부후균(*Postia placenta* 및 *Gloeophyllum trabeum*)에 대해 방부효능을 가지고 있다는 것을 보여주었다. 따라서 이들의 방부제 제조 원리를 기초하여 국내에서 저렴하고 용이하게 이용할 수 있는 원료를 탐색하는 과정에서 일부 단백질 함유하고 있는 유기폐기물인 두부비지를 이용하는 방안을 본 연구에서 시도하게 되었다. 1999년 국내에서 전건무게 기준으로 약 65,000톤의 두부비지가 발생되었고, 이들 대부분이 폐기물로써 소각 또는 매립되었으며 소량 사료나 퇴비로써 재이용되고 있다(한국연식식품공업협동조합 자료실, 2007). 최근 비지의 생체연료화(bio-fuel), 메탄화, 식이섬유 가공, 가식분해성 필름 제조 등 새로운 자원화 방안에 대한 지속적인 연구 및 실용화가 진행되었으나 수분과 염의 처리를 위한 과도한 비용, 악취, 제조 시 장시간 소요 등과 같은 공정상 발생하는 기술적인 어려움과 자원화된 제품의 낮은 품질 및 원료의 수급 조절 어려움 등으로 두부비지의 재자원화는 실용화나 사업화가 되지 못하고 있는 실정이다(우 등, 2001).

두부비지를 이용한 목재 방부제는 비지의 성분인 단백질이 방부효과를 가지고 있는 다양한 금속염과 킬레이트 화합물을 만들 수 있다는 점에서 CCA 대체 방부제로 사용하기에 적합하다(Wuenschell *et al.*, 1991). 또한 유기 폐기물인 두부비지를 이용한다는 점과 비소와 크롬 같은 중금속 물질을 기존의 방부제로부터 배제시킬 수 있다는 점에서 경제적이고 환경친화적인 장점을 가지게 될 것이다. 따라서 본 연구에서는 목재 내에 정착제로 두부비지에 방부효능을 가진 금속염(CuSO<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>, Borax)을 반응시켜 방부액을 조제하였고 조제된 방부액을 목재 내

주입한 후 방부액이 주입된 목재의 용탈실험을 통하여 이 방부제의 주입능과 용탈성을 조사함으로써 두부비지로 만든 방부제의 사용가능성을 제시하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 방부제 조제

조제된 방부제의 종류는 Table 1과 같다. 구리계의 황산구리( $\text{CuSO}_4$ )와 염화구리( $\text{CuCl}_2$ ), 그리고 붕소계의 Borax (sodium borate: B)가 부후균으로부터 목재를 보호하기 위한 금속염으로 사용되었다. 정착제로 사용된 두부비지는 (주)CJ (구로, 서울)로부터 공급받았다. 기본원료인 두부비지를 금속염에 반응시키기에 앞서 가수분해를 실시하였으며 사용된 산은 황산이었다. 가수분해 정도에 따른 주입능과 용탈성의 차이를 확인하기 위해 산의 농도를 0, 1, 2.5, 5%로 다양하게 실시하였으며 가수분해 온도에 따른 차이를 확인하기 위해 가수분해 온도를 상온( $25^\circ\text{C}$ )와  $80^\circ\text{C}$ 로 하였다. 조제된 방부제의 조성은 비지 산 가수분해물 : 구리계 금속염 : Borax의 배합비율은 1 : 1 : 0.5으로 조제하였는데 각 조성분의 고형분 함량을 기준으로 첨가된 실제량은 비지 가수분해물 250 g에 구리계 금속염 10 g과 Borax 5 g을 배합하였으며, 방부액의 고형분 함량은 4%로 조절하였다. 이렇게 조제된 방부제는 목재 시편에 처리하기 전에 50 ml의 암모니아수를 첨가하여 주입이 용이하도록 하였다.

### 2.2. 방부제 주입

함수율이 3.49%인 러시아산 적송 시편(1인치 정육면체)에 조제된 방부제를 (주)중동(가좌, 인천)의 실험용 주약관에서 주입하였다(Fig. 1). 목재시편을 방부액에 완전히 침지시켜 가압(500 mmHg)을 30분 동안 실시한 후 연속적으로 가압( $12 \text{ kgf/cm}^2$ )을 30분 동안 시행하여 주입하였다. 그 이후에 공기 중에서 24시간 건조한 후, 처리된 각각의 시편들의 전건 무게와 실제로 처리되어 시편 내부로 주입된 방부제

의 양을 알기 위해서  $105^\circ\text{C}$  오븐에서 24시간 건조하였다. 주입량은 주입 후의 최종 건조 무게와 시편의 초기 건조 무게의 차이로 계산하였다.

### 2.3. 방부제의 용탈

각 방부제의 처리 안정성을 평가하기 위하여 주입된 목재 시편들을 고온의 물에서 용탈하였다. 방부액이 처리된 시편들을 데시케이터 내의 흡입기로 30분 동안 공기를 흡입시켰고, 이어서 저온의 물을 시편 내부에 부분적으로 스며들게 하였다. Fig. 2에 보이는 것처럼, 포화된 시편들은 3 liter의 추출기에 넣어지고,  $70^\circ\text{C}$ 의 물에서 72시간 동안 추출되었다. 추출기 내부의 고온의 물은 대략 350 ml/h의 속도로 순환되었다. 추출 후에 목재 시편들은 공기 중에서 24시간 건조하고  $105^\circ\text{C}$  오븐에서 24시간 건조한 후 무게를 측정하였다. 용탈성은 주입된 시편으로부터 용탈된 방부제와 추출물의 양의 비율로 계산되었다.

목재시편 내에 구리계 금속염의 잔존량을 측정하기 위하여 용탈시킨 목재시편 내에 방부처리된 부분을 분리한 후 분쇄하여 2시간 동안  $95^\circ\text{C}$ 의 열수를 이용하여 잔존된 성분을 추출하였으며 그 추출성분 중에 구리의 함유량을 Atomic Absorption Spectrophotometer (SpectrAA-200HT, Varian Inc., U.S.A)를 이용하여 측정하여 목재시편 내의 구리 잔존량을 조사하였다.

### 2.4. 기존 방부제와의 용탈성과 표면특성의 비교

조제한 방부제의 상용화 가능성을 평가하기 위하여 CCA 및 CuAz로 처리한 목재와의 용탈성과 표면특성을 비교하였다. CCA 처리제는 러시아산 적송( $1 \times 1 \times 35 \text{ in}$ )에 CCA-3호를 처리한 목재로 (주)상아목재(인천, 오류)에서 무상으로 공급받았다. CuAz 처리제의 준비는 (주)중동으로부터 CuAz 2호(KS M 1701 등록기호: CUAZ-2)를 공급받아 방부액 내의 CuAz 농도를 2.8%로 하여 2.2절의 방법에 따라 주입하였다. CCA 처리제 및 약액 주입 후 일주일 동

Table 1. Formulations of okara-based preservatives and its treatability and leachability

| Hydrolysis conditions of okara |                   | Metal salts               | Treatability <sup>1</sup> (%) | Leachability <sup>2</sup> (%) |
|--------------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Acid concentration (%)         | Temperature (°C)  |                           |                               |                               |
|                                | -                 | CuSO <sub>4</sub>         | 74.27 (24.98)                 | 3.41 (0.30)                   |
| 0                              | 25                |                           | 98.26 (10.78)                 | 3.10 (1.21)                   |
| 1                              |                   |                           | 114.69 (14.09)                | 4.37 (0.47)                   |
| 25                             |                   |                           | 125.18 (15.77)                | 2.87 (1.06)                   |
| 5                              |                   |                           | 150.41 (19.09)                | 4.88 (1.36)                   |
| 0                              | 80                |                           | 74.54 (9.92)                  | 3.50 (0.37)                   |
| 1                              |                   |                           | 111.53 (19.73)                | 3.57 (1.23)                   |
| 25                             |                   |                           | 135.13 (9.34)                 | 4.52 (1.58)                   |
| 5                              |                   | 154.29 (34.45)            | 4.35 (2.99)                   |                               |
|                                | -                 | CuSO <sub>4</sub> + Borax | 66.70 (16.48)                 | 3.69 (0.53)                   |
| 0                              | 25                |                           | 72.81 (12.62)                 | 2.35 (1.17)                   |
| 1                              |                   |                           | 79.82 (15.86)                 | 3.36 (1.39)                   |
| 25                             |                   |                           | 73.22 (14.93)                 | 3.66 (0.76)                   |
| 5                              |                   |                           | 112.95 (24.41)                | 5.71 (1.35)                   |
| 0                              | 80                |                           | 62.89 (12.32)                 | 4.12 (0.88)                   |
| 1                              |                   |                           | 85.33 (10.95)                 | 5.06 (0.85)                   |
| 25                             |                   |                           | 109.71 (31.91)                | 6.51 (1.82)                   |
| 5                              |                   | 110.75 (27.46)            | 6.54 (1.63)                   |                               |
|                                | -                 | CuCl <sub>2</sub>         | 116.33 (19.56)                | 3.18 (0.78)                   |
| 0                              | 25                |                           | 96.91 (10.22)                 | 2.36 (1.33)                   |
| 1                              |                   |                           | 133.70 (9.65)                 | 4.10 (0.56)                   |
| 25                             |                   |                           | 138.23 (14.37)                | 2.72 (1.05)                   |
| 5                              |                   |                           | 177.85 (19.26)                | 5.55 (1.26)                   |
| 0                              | 80                |                           | 81.51 (15.12)                 | 2.74 (0.88)                   |
| 1                              |                   |                           | 138.01 (5.68)                 | 2.59 (1.43)                   |
| 25                             |                   |                           | 148.08 (14.30)                | 4.56 (1.01)                   |
| 5                              |                   | 154.89 (33.96)            | 6.23 (1.85)                   |                               |
|                                | -                 | CuCl <sub>2</sub> + Borax | 89.30 (10.48)                 | 3.75 (0.49)                   |
| 0                              | 25                |                           | 76.80 (13.55)                 | 4.69 (0.73)                   |
| 1                              |                   |                           | 89.11 (18.36)                 | 4.79 (0.88)                   |
| 25                             |                   |                           | 98.73 (27.24)                 | 5.82 (1.38)                   |
| 5                              |                   |                           | 124.22 (12.41)                | 7.03 (0.69)                   |
| 0                              | 80                |                           | 70.05 (16.02)                 | 3.79 (0.72)                   |
| 1                              |                   |                           | 87.22 (10.00)                 | 4.77 (0.48)                   |
| 25                             |                   |                           | 110.51 (20.45)                | 5.98 (1.18)                   |
| 5                              |                   | 132.86 (37.69)            | 7.13 (1.19)                   |                               |
| 0                              | 80                | -                         | 64.92 (16.61)                 | 3.06 (0.54)                   |
| 1                              | 80                | -                         | 116.91 (22.17)                | 3.54 (0.34)                   |
|                                | CCA               |                           | -                             | 1.21 (0.19)                   |
|                                | CuAz <sup>3</sup> |                           | 114.23 (57.68)                | 6.18 (2.31)                   |

<sup>1</sup> Treatability means the percentage of actual retention to the target retention.

<sup>2</sup> Leachability means the percentage preservative leached from treated specimens.

<sup>3</sup> CuAz-2 type.

Number in parenthesis, which is in the columns of treatability and leachability, is a standard deviation of mean of each formulation.

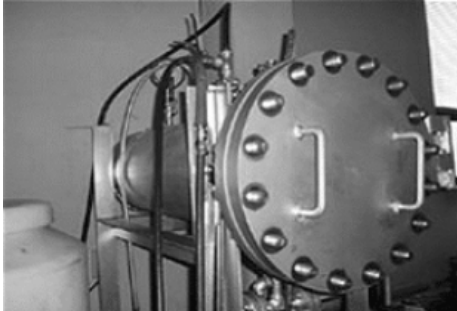


Fig. 1. Image of treating vessel for the treatment of the wood preservatives formulated with okara and metal salts.

안 실온에서 보관된 CuAz 처리시편은 2.3절의 방법과 같이 용탈시켜 용탈성을 비교하였다. 표면특성의 비교는 방부액 처리제의 변색 정도를 비교하기 위하여 실시하였으며 용탈된 시편 표면의 색을 육안으로 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 방부제의 주입능

각 방부제의 주입능은 목재 시편 내로 주입된 방부제의 양을 의미하며, Table 1은 두부비지를 이용하여 조제된 모든 방부제의 주입능 결과를 나타냈다. 본 연구를 위하여 조제된 방부제에서 금속염으로 사용된  $\text{CuCl}_2$  (이하 CC)와  $\text{CuSO}_4$  (이하 CS)에 따른 주입능을 비교한 결과 일반적으로 CC로 조제된 방부제의 주입능이 CS로 조제된 방부제보다 높은 것으로 나타났다(Fig. 3). 이 결과는 CC로 조제된 방부제의 분자량이 CS로 조제된 방부제의 분자량보다 작기 때문에 주입능에서 차이가 발생한 것으로 생각되며 이와 유사한 결과를 Yang *et al.* (2006a)과 Yang *et al.* (2006b)의 실험 결과에서도 볼 수 있었다.

Fig. 3은 본 연구에서 조제한 다양한 방부제의 종류에 따른 주입능의 차이를 보여준다. 방부제 조제에 있어 두부비지의 첨가 여부에 따른 주입능을 비

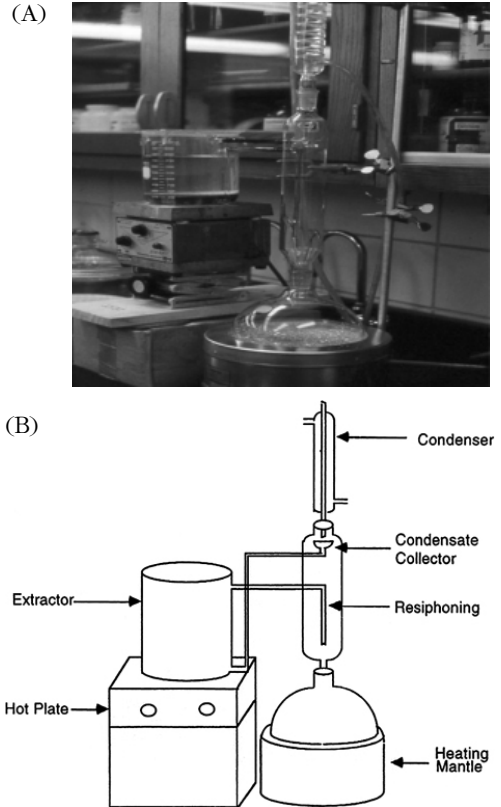


Fig. 2. The image (A) and schematics (B) of the extraction apparatus for studying leachability of wood preservatives.

교한 결과, CS만을 이용하여 조제된 방부제의 주입능은 두부비지를 첨가한 방부제(이하 CS/OH)의 주입능에 비해 낮았으며 ( $p = 0.02$ ), CS와 Borax (이하 CS/B)로 조제된 방부제와 CS/B에 OH-0가 첨가된 방부제(CS/OH-0/B)의 주입능을 비교한 결과 차이가 없었다( $p = 0.28$ ). 그러나 산으로 가수분해한 비지와 CS를 이용하여 조제된 방부제는 CS에 비해 주입능이 향상되었다(Fig. 3-1). 한편 CC만을 이용하여 조제된 방부제(CC)의 주입능은 가수분해하지 않은 두부비지(OH-0)와 CC를 이용하여 조제된 방부제(이하 CC/OH)의 주입능보다 높았으나, CC와 함께 1%의 황산으로 가수분해한 두부비지를 이용하여 제조된 방부제(CC/OH-1)의 주입능은 CC와 통계학적으로 차이가 없었고( $p = 0.17$ ), 산의 농도를

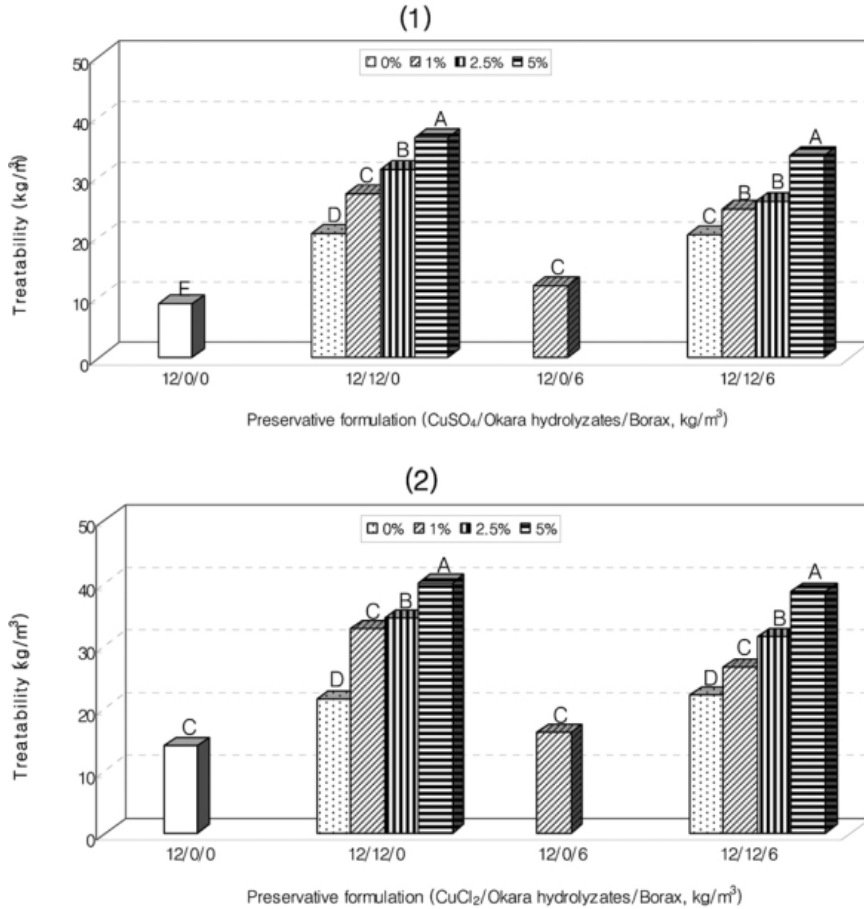


Fig. 3. Effect of acid concentrations used for okara hydrolysis on treatability of okara-based wood preservative formulations containing CuSO<sub>4</sub>-and/or Borax (1) and CuCl<sub>2</sub> and/or Borax (2). Same capital letters over each column are not significantly different from each other at p = 0.05 (Least Significance Difference test).

증가시킴에 따라 주입능은 연속적으로 증가하였다 (Fig. 3-2). CC/B와 CC/OH/B의 주입능 결과는 CC와 CC/OH와 유사하였다(Fig. 3-2). 비록 비지의 큰 분자량과 실험시편으로 사용한 러시아산 적송의 난 주입성으로 방부제의 유효성분을 목재 내로 주입하는데 어려움은 있을 것으로 예상했으나 암모니아수 (NH<sub>4</sub>OH)의 사용으로 비지 및 비지와 금속염과의 반응으로 생성된 킬레이트물을 일시적으로 분해시켜 주입이 용이하게 되었음을 알 수 있었다. 따라서 두부비지를 이용한 구리계 그리고/혹은 붕소계 목

재 방부제는 목재방부제로써 이용가능성이 있다고 생각한다.

두부비지의 분자량을 줄이고 금속염과의 반응성을 향상시키기 위해 황산을 이용한 가수분해를 실시하였는데 사용된 황산의 농도(0, 1, 2.5, 5%)가 높을수록 주입능은 향상되었다(Fig. 3). 예를 들면 CS/OH-1 또는 CC/OH-1의 주입량이 CS/OH-0 CC/OH-0에 비교해 일반적으로 많았다. 이러한 결과들은 산가수분해에 의해 비지의 분자량이 감소되어 목재 내로 용이하게 주입된 것으로 생각되며, 결과적

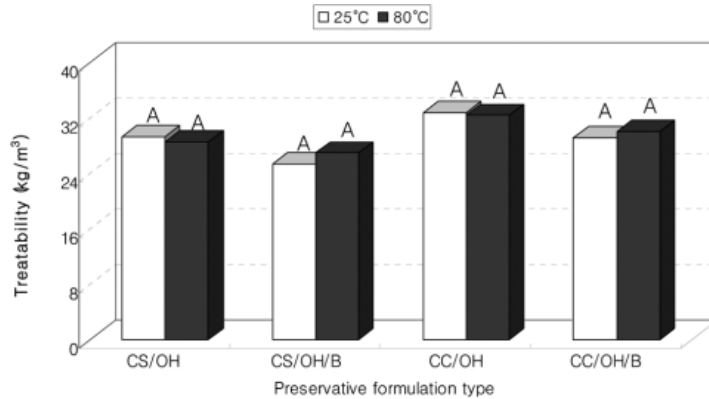


Fig. 4. Effect of hydrolysis temperatures on treatability of okara-based wood preservative formulations. CS: copper sulfate; OH: okara hydrolyzates; B: borax; CC: copper chloride. Same capital letters over each column are not significantly different from each other at  $p = 0.05$  (Least Significance Difference test).

으로 좀더 많은 방부제의 유효성분을 목재 내에 주입하고 정착시키기 위해 비지의 화학적 또는 생물학적 가수분해가 필요한 것으로 생각된다. 한편, Fig. 4에서 보는 바와 같이 본 연구에서 조사된 모든 방부제의 주입능은 온도에 영향을 받지 않았다. 마지막으로 방부제의 목재시편 내부로의 침투도는 방부제의 침투 특성을 확인할 수 있는 중요한 인자이다. 따라서 두부비지로 조제된 방부제의 목재시편 내 침투 깊이를 확인해 본 결과 시편 내부까지 완전한 침투는 일어나지 않았으며 조제된 각 방부제의 종류에 따라 차이는 있었으나 전체 깊이에 대해 약 30~50%까지 침투되는 것으로 확인되었다. 결과적으로 경제적인 측면에서 두부비지를 이용한 방부제 제조시 주입능의 향상을 위하여 비지의 가수분해를 상온에서 실시하는 것이 적절하다는 결과를 얻었다. 상기 결과를 종합하면 두부비지를 이용하여 제조된 방부제의 주입능은 B의 첨가 없이 CS보다는 CC를, 비지를 산으로 상온에서 가수분해를 실시하는 것이 적절하다는 결과를 얻었다.

### 3.2. 방부제의 용탈성

Fig. 5-1에서 보는 바와 같이 CS만을 사용하여 조제된 방부제의 용탈량은 CS/OH-0를 사용하여 조제

된 방부제의 용탈량과 통계학적으로 차이가 없었다 ( $p = 0.41$ ). 한편, 산으로 가수분해한 비지를 사용하여 조제된 방부제의 경우 CS 및 CS/OH-0와 비교하여 용탈량이 많았으며( $p = 0.03$ ), CS/OH-1과 CS/OH-2.5 및 CS/OH-2.5와 CS/OH-5 간의 용탈량에는 통계학적으로 차이는 없었다( $p = 0.53$ ,  $p = 0.16$ ). Fig. 5-2는 CC를 금속염으로 사용한 방부제의 용탈량을 비교한 결과로써 CC의 용탈량과 CC/OH-0 ( $p = 0.14$ ) 및 CC/OH-1 ( $p = 0.08$ )의 용탈량 사이에는 통계학적으로 차이가 없었으나, CC/OH-2.5의 용탈량은 CC/OH-1에 비해 많았으며( $p = 0.04$ ), 산의 농도가 5%로 증가함에 따라 용탈량이 급격히 높아졌다( $p = 0.01$ ). 이와 같이 구리계 금속염만을 사용하여 조제된 방부제의 용탈량이 비지와 함께 조제된 방부제의 용탈량에 비해 통계학적으로 비슷하거나 적은 것은 아래와 같은 이유에서 기인된다고 생각된다. 첫째, 비지 - 특히 가수분해한 비지 - 를 이용하여 조제한 방부제의 경우 주입능의 결과를 토대로 많은 양의 유효성분이 목재 내로 주입되었으며, 둘째, CS/OH 및 CC/OH의 경우 용탈과정 중에 목재시편 내로 주입되지 않고 표면에 잔류하는 성분이 용탈되었으며, 셋째는 목재 시편 내에 CC 및 CS와 반응하지 않은 작은 분자량의 OH가 용탈되어 용탈량이 많아진 것으로 사려된다. 상



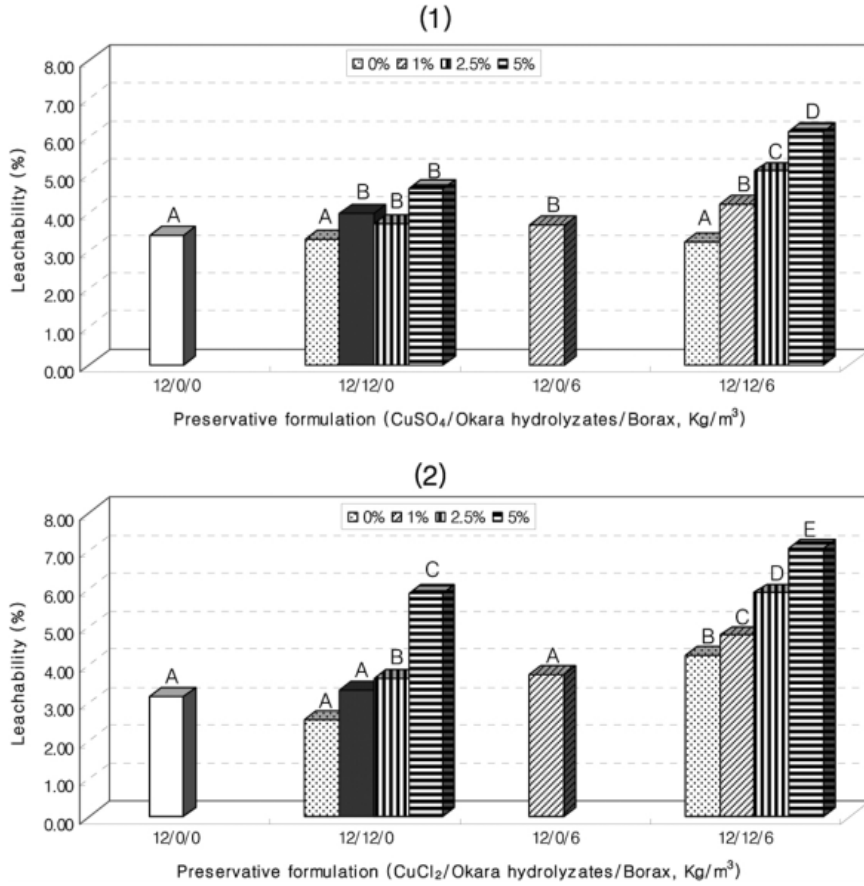


Fig. 5. Effect of acid concentrations used for okara hydrolysis on leachability of okara-based wood preservative formulations containing CuSO<sub>4</sub>-and/or Borax (1) and CuCl<sub>2</sub> and/or Borax (2). Same capital letters over each column are not significantly different from each other at p = 0.05 (Least Significance Difference test).

기 이유에 대한 보충 설명을 위하여 방부처리된 목재시편의 구리 잔존량을 측정하였으며 Table 2는 그 결과를 보여준다. CS 또는 CC만을 이용하여 조제된 방부제의 목재 시편 내의 구리 잔존량은 CS/OH 및 CC/OH로 조제한 방부제의 구리 잔존량에 비해 현저히 적었으며 이 결과에 따라 비지와 반응시켜 조제한 방부제의 용탈성이 구리계 금속염만을 사용하여 조제한 방부제의 용탈성에 비해 우수하다는 결과를 얻을 수 있었다.

두부비지와 구리계 금속염에 Borax (B)를 첨가하여 조제된 방부제(CS/OH/B 및 CC/OH/B)의 용탈

량은 CS/OH 및 CC/OH에 비해 많았다. 이 결과는 붕소의 물에 대한 높은 용해성뿐만 아니라 CS 및 CC가 B와 반응하여 CS 및 CC와 반응하지 않은 비지의 양이 증가되어 용탈과정 중에 그 비지가 용탈되어 나온 결과라 생각된다. Table 2에서 보는 바와 같이 구리의 잔존량이 CS/OH와 CC/OH에 비해 CS/OH/B 및 CC/OH/B에 비해 적은 것이 위와 같은 설명을 보충할 수 있을 것으로 생각된다. 한편 구리계 금속염과 Borax만을 이용하여 조제된 방부제 (CS/B 및 CC/B)의 용탈량은 CS/OH/B 및 CC/OH/B에 비해 일반적으로 적었다. 이 결과는 위의 단락

Table 2. Residual amounts of copper in leached wood blocks (unit: ppm)

|         | 0%    | 1%    | 25%   | 5%    |
|---------|-------|-------|-------|-------|
| CS      |       | 14.66 |       |       |
| CS/OH   | 36.39 | 54.55 | 40.29 | 60.20 |
| CS/B    |       | 8.95  |       |       |
| CS/OH/B | 7.17  | 23.15 | 21.23 | 27.39 |
| CC      |       | 38.59 |       |       |
| CC/OH   | 41.80 | 30.62 | 43.95 | 74.10 |
| CC/B    |       | 10.79 |       |       |
| CC/OH/B | 12.64 | 21.64 | 13.71 | 13.50 |
| CuAz    |       | 16.90 |       |       |
| CCA     |       | 5.70  |       |       |

\* CS: copper sulfates; OH: okara acid hydrolyzates; B: borax; CC: copper chloride; CuAz: CuAz-2 type; CCA: CCA-c type.

\* Wood samples used in this experiment were treated with okara-based wood preservatives containing okara, which was hydrolyzated at 25°C.

에서 언급한 바와 같이 구리 또는 Borax와 반응하지 못한 비지의 양이 많아짐에 따라 용탈량이 증가한 것으로 생각된다. 또한 비지의 가수분해에 사용된 산의 농도가 높아짐에 따라 용탈량이 많아지는 것은 산의 농도가 증가함에 따라 비지의 분자량이 작아져 작은 분자량의 비지가 용이하게 용탈되어 나온 결과

라고 생각된다.

한편 본 연구에서 비지를 이용하여 조제된 방부제의 온도에 따른 용탈량을 비교한 결과 대부분의 방부제에서 차이가 없었다(Fig. 6). 그러나 CS/OH/B의 경우 80°C에서 가수분해를 한 비지를 이용하여 조제한 방부제의 용탈량이 상온에서 가수분해를 실시한 방부제에 비해 용탈량이 많았는데 이 결과는 상온에서 가수분해한 비지가 CS 및 B와 반응하여 최적의 분자량을 보유함으로써 용탈량이 적었던 것으로 생각되며 Table 2에서 보는 바와 같이 CS/OH-0/B와 CC/OH-0/B 간의 시편 내에 구리잔존량 차이에서도 이와 같은 결과를 설명할 수 있었다.

### 3.3. 두부비지로 만든 방부제와 CuAz의 비교

본 연구에서 두부비지를 이용하여 조제된 방부제의 상용화 가능성을 알아보기 위하여 현재 CCA 대체 방부제로 주로 사용되고 CuAz의 주입능 및 용탈성을 비교하였다(Tables 3, 4). Table 3에서 보는 바와 같이 구리 성분의 용탈을 방지하기 위하여 정착제로 두부비지를 이용한 방부제의 주입능은 CuAz의 주입능과 통계학적으로 차이가 없는 것으로 나타났으며, 구리계 금속염의 종류와 상관없이 5%의 황

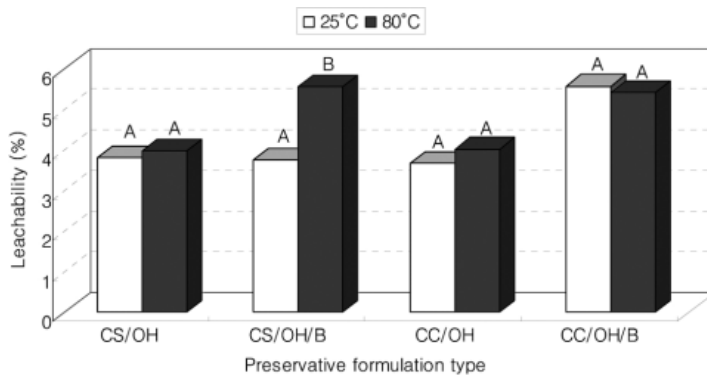


Fig. 6. Effect of hydrolysis temperatures on leachability of okara-based wood preservative formulations. CS: copper sulfate; OH: okara hydrolyzates; B: borax; CC: copper chloride. Same capital letters over each column are not significantly different from each other at  $p = 0.05$  (Least Significance Difference test).

Table 3. Comparison of treatabilities of okara-based wood preservatives and CuAz

|         | 25°C             |                  |                  |                  | 80°C             |                  |                  |                  |
|---------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|         | 0%               | 1%               | 25%              | 5%               | 0%               | 1%               | 25%              | 5%               |
| CS      | -<br>(p = 0.01)  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| CS/OH   | NS<br>(p = 0.39) | NS<br>(p = 0.97) | NS<br>(p = 0.53) | +                | NS<br>(p = 0.05) | NS<br>(p = 0.88) | NS<br>(p = 0.23) | NS<br>(p = 0.06) |
| CS/B    | -<br>(p = 0.04)  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| CS/OH/B | NS<br>(p = 0.06) | NS<br>(p = 0.10) | -<br>(p = 0.02)  | NS<br>(p = 0.94) | -<br>(p = 0.01)  | NS<br>(p = 0.11) | NS<br>(p = 0.83) | NS<br>(p = 0.84) |
| CC      | NS<br>(p = 0.91) |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| CC/OH   | NS<br>(p = 0.61) | NS<br>(p = 0.27) | NS<br>(p = 0.21) | +                | NS<br>(p = 0.07) | NS<br>(p = 0.18) | NS<br>(p = 0.09) | +                |
| CC/B    | NS<br>(p=0.17)   |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| CC/OH/B | NS<br>(p = 0.06) | NS<br>(p = 0.11) | NS<br>(p = 0.49) | NS<br>(p = 0.60) | -<br>(p = 0.03)  | NS<br>(p = 0.13) | NS<br>(p = 0.83) | NS<br>(p = 0.36) |

\* Each value represents the average of 12 specimens.  
 \* CS: copper sulfates; OH: okara acid hydrolyzates; B: borax; CC: copper chloride.  
 \* -, NS and + indicate that the treatability of okara-based wood preservatives is significantly less than, no different, and more than that of CuAz-based preservatives at p = 0.05 (Least Significance Difference test).  
 \* The p-value means the probability of treatabilities for the effects of hydrolysis conditions (temperature and acid concentration).

산과 25°C에서 가수분해한 두부비지를 이용하여 조제한 방부제가 CuAz에 비해 목재 시편 내에 많이 주입되는 것으로 조사되었다. 그러나 CS 또는 CS/B만을 사용하여 조제한 방부제의 주입능은 CuAz에 비해 낮은 것으로 나타났으며 CC 또는 CC/B만을 사용하여 조제한 방부제 주입능은 CuAz과 비교해 통계학적으로 차이가 없는 것으로 나타났다. 한편 산을 이용하지 않고 80°C에서 가수분해한 두부비지에 CS/B 및 CC/B를 반응시켜 조제한 방부제의 주입능은 CuAz에 비해 낮은 것으로 조사되었다. 따라서 산 가수분해의 여부와 상관없이 25°C에서 반응시킨 두부비지와 CS 또는 CC를 이용하여 조제한 방부제가 주입능 측면에서 별 문제 없이 목재방부제로 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

용탈성 측면에서는 본 연구에서 조제된 대부분의 방부제가 CuAz에 비해 용탈량이 통계학적으로 적은 것으로 나타났으나 B의 첨가 또는 가수분해 온도

를 80°C로 하였을 경우 용탈량이 증가되어 CuAz과 차이가 없는 것으로 조사되었다(Table 4). 따라서 상기 결과를 토대로 높은 온도의 가수분해와 B의 첨가는 용탈성에 부정적인 영향을 주기 때문에 낮은 온도에서 가수분해를 하거나 B의 첨가 없이 방부액을 조제해야 할 것으로 생각한다.

두부비지로 조제된 방부제의 상용화를 위해 CCA 및 CuAz이 주입된 목재 시편과 두부비지 방부제를 주입시킨 후 용탈한 시편, 그리고 방부 처리하지 않은 목재시편간 변색의 정도를 비교하였다(Fig. 7). 방부제의 종류와 상관없이 방부처리를 한 목재시편의 표면색은 방부처리를 하지 않은 시편에 비해 어두워졌으나 기존의 CCA나 CuAz 처리제에 비해 큰 차이가 없어 목재방부제로 사용하기에 문제가 없을 것으로 생각된다.

Table 4. Comparison of leachabilities of okara-based wood preservatives and CuAz

|         | 25°C             |                 |                  |                  | 80°C            |                  |                  |                  |
|---------|------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
|         | 0%               | 1%              | 25%              | 5%               | 0%              | 1%               | 25%              | 5%               |
| CS      | -<br>(p = 0.01)  |                 |                  |                  |                 |                  |                  |                  |
| CS/OH   | -<br>(p = 0.01)  | -<br>(p = 0.02) | -<br>(p = 0.01)  | NS<br>(p = 0.17) | -<br>(p = 0.01) | -<br>(p = 0.02)  | NS<br>(p = 0.05) | NS<br>(p = 0.21) |
| CS/B    | -<br>(p = 0.01)  |                 |                  |                  |                 |                  |                  |                  |
| CS/OH/B | -<br>(p = 0.01)  | -<br>(p = 0.01) | -<br>(p = 0.01)  | NS<br>(p = 0.69) | -<br>(p = 0.01) | NS<br>(p = 0.17) | NS<br>(p = 0.69) | NS<br>(p = 0.81) |
| CC      | -<br>(p = 0.01)  |                 |                  |                  |                 |                  |                  |                  |
| CC/OH   | -<br>(p = 0.01)  | -<br>(p = 0.03) | -<br>(p = 0.01)  | NS<br>(p = 0.51) | -<br>(p = 0.01) | -<br>(p = 0.01)  | NS<br>(p = 0.12) | NS<br>(p = 0.75) |
| CC/B    | -<br>(p = 0.01)  |                 |                  |                  |                 |                  |                  |                  |
| CC/OH/B | NS<br>(p = 0.08) | -<br>(p = 0.04) | NS<br>(p = 0.47) | NS<br>(p = 0.30) | -<br>(p = 0.01) | NS<br>(p = 0.06) | NS<br>(p = 0.93) | NS<br>(p = 0.22) |

\* Each value represents the average of 12 specimens.

\* CS: copper sulfates; OH: okara acid hydrolyzates; B: borax; CC: copper chloride.

\* - and NS indicate that the leachability of okara-based wood preservatives is significantly less than and no different than that of CuAz-based preservatives at p = 0.05 (Least Significance Difference test).

\* The p-value means the probability of leachabilities for the effects of hydrolysis conditions (temperature and acid concentration).

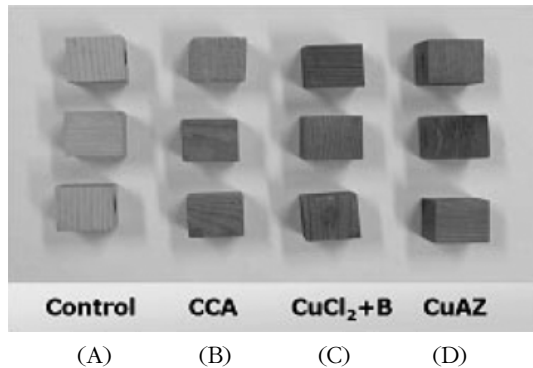


Fig. 7. Difference of surface color of A (control), B (CCA treated and leached), C (okara-based wood preservative treated and leached) and D (CuAz treated and leached).

## 4. 결 론

본 연구에서는 두부비지와  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ , Borax 등의 금속염을 사용하여 환경친화적인 목재 방부제를 조제하였으며 이렇게 조제된 방부제의 상용화 가능성을 확인하기 위하여 각 방부제의 주입능과 용탈성을 조사하였다. 주입능을 보면 일반적으로 CS보다는 CC를 사용하였을 경우 주입능은 향상되었으나, B의 첨가는 주입능을 저하시켰다. 가수분해 조건에 따른 주입능은 CS 및 CC만을 사용하여 조제된 방부제가 황산으로 가수분해한 비지와 함께 조제된 방부제에 비해 낮았으며, 비지의 가수분해를 위해 사용된 산의 농도를 증가시킴에 따라 향상되었다. 그러나 비지의 가수분해를 위해 사용된 두 온도(상온 및 80°C)에 따른 주입능의 차이는 없는 것으로 나타났다. 용탈성의 경우 CS 및 CC만을 사용하여 조제된 방부제와 CS/OH-0 및 CC/OH-0를 사용하여

조제된 방부제의 용탈량에는 차이가 없었으나 산으로 가수분해된 비지를 사용하였을 경우 용탈량이 증가하였다. 또한 CS/OH 및 CC/OH에 B의 첨가는 용탈량을 증가시켰으며 가수분해를 위해 사용된 산 농도의 증가와 함께 용탈량도 증가하였다. 한편 본 연구에서 조제된 대부분의 방부제의 주입능과 용탈성은 현재 국내에서 주로 CCA 대체 방부제로 사용되고 있는 CuAz에 비교하여 우수하거나 비슷한 것으로 조사되었다.

두부비지로 제조된 방부제의 주입능과 용탈성의 결과를 종합하면 1%의 두부비지 산가수분해물에 금속염으로 CC를 사용하며 가수분해를 상온에서 실시하는 것이 목재방부제로써 사용되기에 가장 이상적인 제조 조건으로 생각된다. 이 조건에서 조제된 방부제의 주입능과 용탈성은 CuAz의 결과에 비해 우수하였으며 표면 변색여부에서도 큰 차이가 없어 환경 및 인체 유해성으로 논란이 있는 CCA 및 고가의 CuAz를 대체할 수 있는 목재 방부제로 사용할 수 있을 것이라 생각된다. 따라서 이렇게 조제된 방부제의 방부효능을 조사하여 목재방부제로써 사용 가능성을 검증해야 할 것이다. 또한 향후 연구에서는 방부 및 방충능이 우수한 붕소화합물의 주입능 및 용탈성을 향상시키는 연구도 필요하다고 생각한다. 아울러 금속염과 비지의 산가수분해물과의 비율에 따른 주입능과 용탈성의 관계를 조사하고 주입능과 용탈성을 최적화하기 위해 방부액의 고형분 함량을 줄여 방부처리를 실시하고 방부액 주입 후 양생기간에 따른 용탈량의 차이에 대한 연구도 필요할 것이다. 마지막으로 두부비지를 알칼리, 효소, 미생물을 이용하여 가수분해하고 그 가수분해물을 이용하여 구리계 금속염 및 붕소 외에 철분, 망간 및 아연계 금속염으로 방부제를 조제하여 목재방부제로써 사용가능성에 대한 연구를 하는 것도 필요할 것이다.

## 사 사

본 연구는 농림부 농림기술개발사업의 지원에 의해 수행되었습니다. 한편 방부액 주입을 위한 실험용 주입관 사용을 제공하고 목재 방부제에 여러 조

언을 주신 (주)중동의 조재성 박사님과 방부처리를 위한 목재 및 CCA 방부목을 제공하여 주신 (주)상아목재의 유만길 사장님에게 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Bland, D. E. 1963. Sorption of copper by wood constituents. *Nature*. 200(4903): 267.
2. Environmental Protection Agency. 2007. Chromated Copper Arsenate (CCA) Pesticides. US EPA. <http://www.epa.gov/oppad001/reregistration/cca/>.
3. European Union Commission. 2007. CCA-Treated Timber Regulations. European Union. <http://homepage.mac.com/herinst/CCAtimber/regulations/Europe.html#restrictions>.
4. 강희석, 윤현명, 장용철. 2005. CCA-방부목재 매립컬럼 내에서의 비소, 구리 그리고 크롬의 배출특성 및 영향 평가. *대전환경기술개발센터 - 2005년 최종보고서*.
5. 윤현명, 강희석, 장용철, 황혜진. 2005. CCA-방부처리 목재 조각재로부터의 비소, 크롬 및 구리의 용출특성에 관한 연구. *한국폐기물학회지*. 22(8): 487~490.
6. 손동원, 이동흡, 강창호. 2004. 생물화학적 방법을 이용한 방부처리제의 중금속 제거(II) - CCA, CCFZ 처리제에서 중금속의 제거. *목재공학*. 32(2): 1~8.
7. Nicholas, D. D. and T. P. Schultz. 1994. Biocides that have potential as wood preservatives - An overview, wood preservation in the 90's and beyond, *Proceeding No. 7308*. Forest Products Society, Madison, WI, 169~173.
8. Lin, S. Y. 1993. Method for the treatment of wood with metal-lignin salts. U. S. Patent 5,246,739.
9. Laks, P. E., P. A. Mckaig, and R. W. Hemingway. 1998. Flavonoid biocides: Wood preservatives based on condensed tannins. *Holzforchung*. 42: 299~306.
10. Thevenon, M. F., A. Pizzi, and J. P. Haluk. 1998. Protein borates as non-toxic, long-term, wide-spectrum, ground-contact wood preservatives. *Holzforchung*. 52(3): 241~248.
11. Yang, I., M. L. Kuo, and D. J. Myers. 2006. Soy-protein combined with copper and boron compounds for providing effective wood preser-

- vation. *JAOCS*. 83(3): 239~245.
12. Yang, I., M. L. Kuo, D. J. Myers, I. G. Choi, and S. H. Ahn. 2006. Environmentally benign and cost-competitive wood preservation from soy protein products. 2006 Proceedings of the Korean Society of Wood Science and Technology. *KSWST*. 82~83.
  13. 한국연식품공업협동조합. 2007. 한국연식품공업협동조합 자료실. [http://www.kdoobu.or.kr/HJboard/board/List.jsp?board\\_code=MGR4840PDS&sub\\_menu=cummmunity](http://www.kdoobu.or.kr/HJboard/board/List.jsp?board_code=MGR4840PDS&sub_menu=cummmunity).
  14. 우은열, 김민정, 신원선, 이경애, 김강성. 2001. 산업폐기물이 비지로부터 식품첨가물로 이용할 수 있는 단백질 가수분해물의 생산. *한국식품과학회. 식품과학과 산업*. 33(6): 769~773.
  15. Wuenschell, G. E., E. Wen, R. Todd, D. Shnek, and F. H. Arnold. 1991. Chiral copper-chelate complexes alter selectivities in metal affinity protein partitioning. *Journal of Chromatography*. 543: 345~354.