

두부비지 방부제의 방부효능 및 현미경적 분석*¹

김 호 용*² · 최 인 규*² · 안 세 희*³ · 오 세 창*³ · 윤 영 호*⁴ · 양 인*^{5†}

Efficacy of Wood Preservatives Formulated with Okara and Its Microscopic Analysis*¹

Ho-Yong Kim*² · In-Gyu Choi*² · Sye Hee Ahn*³ · Sei Chang Oh*³ ·
Young Ho Youn*⁴ · In Yang*^{5†}

요 약

최근 환경오염 및 인체 유해성으로 사용이 제한 받고 있는 목재방부제인 chromated copper arsenate (CCA) 그리고 CCA의 대체방부제로 사용되고 있는 고가의 Copper Azole (CuAz)과 alkaline Copper quaternary (ACQ)를 대체하기 위하여 유기폐기물인 두부비지, CuSO₄ 그리고/또는 Borax를 이용하여 조제하였다. 이렇게 조제된 두부비지 목재방부제의 사용 가능성을 확인하기 위하여 갈색부후균에 대한 방부효능을 조사하고, 그 방부제가 처리된 목재시편을 FE-SEM과 EDS를 이용하여 현미경적 분석을 수행하였다. 두부비지 방부제로 처리된 목재시편은 *Postia placenta*와 *Gloeophyllum trabeum*에 대해 우수한 방부효능을 보였으며, 비지의 가수분해를 위해 사용된 산농도 및 온도의 증가, 그리고 Borax의 첨가는 방부효능을 향상시켰다. 두부비지 방부제로 처리된 시편의 현미경적 관찰을 통하여 비지 가수분해물과 구리의 반응을 통해 용탈과정 중에 용출에 대한 내성을 향상시킨다는 것을 확인할 수 있었다. 상기 결과를 토대로 두부비지 방부제가 경제성과 환경적 측면에서 목재방부제로 사용될 수 있다고 생각한다.

*¹ 접수 2008년 11월 12일, 채택 2009년 1월 31일

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

*³ 대구대학교 생명환경대학 산림자원학과, Department of Forest Resources, Daegu University, Daegu 712-714, Korea

*⁴ (주) KCI, Ansan 1237-8, Korea

*⁵ 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

As a substitute for CCA, which is inhibited due to its environmental pollution and human harmfulness, and CuAz and ACQ with a high cost, okara-based wood preservatives were formulated with okara hydrolyzates using copper sulfate and/or borax as a metal salt. The efficacy of the preservatives and X-ray microanalysis of wood specimens treated with the preservatives were examined to confirm the potential of the okara-based wood preservatives. Most of the preservatives showed excellent decay resistance against brown-rot fungi, *Postia placenta* and *Gloeophyllum trabeum*. The efficacy was improved when the acid concentration and temperature used for the hydrolysis of okara increased. In addition, when borax was added into copper sulfate/okara hydrolyzates preservative formulations, any decay was not found in the specimens. From the microscopic observation of the specimens treated with okara-based wood preservatives, it seems that okara is contributed to the fixing of metal salts in wood blocks. Therefore, it is speculated that okara-based wood preservatives can effectively protect wood against fungal attack as CuAz, and that the preservatives are sufficient to use as an alternative wood preservative of CCA, ACQ and CuAz.

Keywords: okara, wood preservatives, decay resistance, copper sulfate, borax, copper azole, SEM-EDS

1. 서 론

Chromated Copper Arsenate (CCA)는 목재방부제로써 오랫동안 그 역할을 성공적으로 수행하였다. 그러나 CCA 방부액의 제조 및 목재 내 주입, 그리고 CCA 처리목의 사용기간 중에 발생할 수 있는 크롬 및 비소의 용탈 등으로 CCA의 사용여부에 대한 논란이 시작되었다(강 등, 2005). 최근 CCA 처리목의 폐기로 인해 발생하는 환경 오염 및 인체 유해성(윤 등, 2005) 등으로 논란이 다시 발생하자 미국의 환경보호청에서 CCA의 사용을 부분적으로 규제하는 방부업자들의 자발적인 동의를 이끌어 냈으며(EPA, 2007), 유럽연합 15개국도 2004년부터 CCA의 제조를 규제하기 시작하였다(EU Commission, 2007). 그러나 CCA는 아직까지 외부환경조건에서 여전히 효과적인 목재방부제로써 사용되고 있는 실정이다.

미국을 비롯하여 목재의 사용이 많은 선진국에서 15년 전부터 유해성 논란이 있는 CCA를 대체하기 위해 환경친화적인 방부제의 개발에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔으며 그 결과 알킬 암모늄(alkyl

ammonium)과 아졸(azole) 화합물이 1990년대 후반부터 사용되고 있다(Nicholas and Schultz, 1994). 우리나라의 경우 2007년 10월부터 CCA의 제조 및 유통이 금지되었으며, 대체방부제로써 Alkaline Copper Quaternary (ACQ)와 Copper azole (CuAz)이 사용되고 있다. 그러나 ACQ는 CCA에 비하여 고가이며, 용탈이 쉽게 일어나 목재 방부제로 사용되기에 단점을 가지고 있다(이 등, 2000a). 한편, CuAz의 경우 대부분 외국으로부터 수입하고 있어 국내 방부목 생산자 및 소비자를 모두 만족시키지 못하는 실정이다. 또한 ACQ 및 CuAz 처리제는 부후개떡버섯(*Tyromyces palustris*)에 대해 각각 17.4% 및 8.7%의 평균중량감소율을 보였으며(이 등, 2000b), ACQ를 처리한 후 용탈시킨 yellow poplar는 *Gloeophyllum trabeum*에 대해 2.6~11.3%의 중량감소가 일어났다고 보고하였다(Shi *et al.*, 2007). 따라서 방부효능이 우수하고 생산가격이 저렴한 목재방부제의 개발이 절실한 실정이다.

상기의 목적을 위해 최근 연구 중인 목재방부제를 보면, 환경친화적인 원료를 이용한 여러 방부제에

대한 연구결과가 발표되고 있다. 이 연구의 기본 원리는 방부효능을 가진 금속염을 목재 내에 정착시키기 위해 리그닌(Bland, 1964; Lin, 1993) 또는 탄닌(Laks *et al.*, 1998)과 같은 폐기물, 카제인 또는 콜라겐과 같은 동물성 단백질(Tevenon *et al.*, 1998), 대두박과 같은 식물성 단백질(Yang *et al.*, 2006)을 이용하는 것이다. 예를 들면, 구리나 붕소와 같이 방부효능을 가지고 있는 금속염을 목재 내에 정착시키기 위해 Yang *et al.*(2006)은 대두박을 이용하여 방부제를 조제하였으며 그 방부제가 두 종류의 갈색부후균(*Postia placenta* 및 *Gloeophyllum trabeum*)에 대해 방부효능을 가지고 있다는 것을 보여주었다. 그러나 목재 방부제의 정착제로 사용될 수 있는 대두, 리그닌, 탄닌 등은 국내에서 충분하게 구입하는데 어려움이 있으며, 결과적으로 상기 원료를 이용한 목재방부제의 제조 비용은 상승하게 되어 정착제로서 사용되기에는 제한을 받을 수 밖에 없다. 따라서 방부효능을 가진 금속염을 목재 내에서 정착시킬 수 있는 원료를 탐색하는 과정에서, 일정량의 단백질을 함유하고 있으며 유기폐기물로서 무상으로 또는 매우 저렴하게 공급을 받을 수 있는 두부비지가 목재방부제의 원료로서 사용가능한지 조사하게 되었다.

두부비지는 두부의 제조과정에서 필연적으로 발생되며, 그 양은 국내에서 전건무게 기준으로 30만톤이 배출되고 있으나 대부분 폐기물로서 소각, 매립되거나 소량이 사료로 사용되고 있어 국내에서 목재방부제의 원료로서 사용될 수 있는 충분한 공급량의 확보가 가능하다. 또한 비지는 20~30%의 단백질을 함유하고 있어 구리나 붕소 등과 같이 방부효능을 가지고 있는 금속염을 목재 내에서 효과적으로 정착시킬 수 있는 화학적 조성을 보유하고 있다. 상기 가능성을 토대로 김 등(2008)은 두부비지로 방부제를 조제한 후 적층에 처리한 결과 높은 주입능과 낮은 용탈성을 가지고 있어 목재방부제로 사용되기 에 충분한 가능성이 있다고 보고하였다. 따라서 본 연구서는 목재방부제로써 사용가능성이 확인된 두부비지 방부제의 갈색부후균(*Postia placenta* 및 *Gloeophyllum trabeum*)에 대한 방부효능을 조사하

고, 주사전자 현미경과 그에 부착된 EDS 장치를 이용하여 목재 내로 주입된 두부비지 방부제의 구조, 화학적 조성, 그리고 잔존 정도를 확인하고자 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 주입능 및 용탈성

본 연구에서 사용된 방부제는 고형분 함량 기준으로 1 part의 두부비지(이하 OK)에 금속염으로 1 part의 황산구리($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 이하 CS) 또는/그리고 0.5 part의 붕산나트륨($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 이하 B)를 반응시켜 조제하였으며, OK의 가수분해 조건에 따른 방부효능의 차이를 확인하기 위하여 OK를 다양한 농도의 황산용액(0, 1, 2.5, 5%)을 이용하여 상온(25°C)과 80°C에서 가수분해를 실시하였다(김 등, 2008). 방부제 조제에 사용된 각 조성분의 실제량은 250 g의 OK (4% 용액)에 10 g의 CS 또는/그리고 5 g의 B를 사용하였으며, 전체 방부액의 고형분 함량은 4%로 조절하였다. 이렇게 조제된 방부액을 목재 시편에 주입하기에 앞서 25 ml의 암모니아수를 첨가하여 주입이 용이하도록 하였다. OK는 (주) CJ (서울, 구로)에서 무상으로 공급받았으며, CS와 B는 덕산화학(경기, 용인)에서 구입하여 사용하였다.

공시재료는 구주소나무(*Pinus sylvestris*)를 사용하였으며, 조제된 방부액을 $2.54 \times 2.54 \times 2.54 \text{ cm}^3$ 크기의 시편에 (주) 중동(인천, 남동)에서 보유하고 있는 실험용 주약관을 이용하여 감가압법(500 mmHg, 30분; 12 kgf/cm^2 30분)으로 주입하였으며, 각 방부제의 주입능은 주입 후의 최종 건조 무게와 시편의 초기 건조 무게의 차이로 구하였다. 방부제가 주입된 목재시편을 350 ml/h의 속도로 순환되는 70°C의 온수에서 72시간 동안 용탈시켰다. 각 방부제의 용탈성은 주입 후 시편의 최종 건조 무게와 용탈 후의 시편의 건조 무게간 차이에 의해 계산하였다. 또한 두부비지 방부제의 상용화 가능성 비교하기 위하여 (주) 중동으로부터 2.8%의 CuAz-B (KS M 1701 등

특기호: CUAZ-2)를 공급받아 사용하였다. 제조된 방부제의 주입능과 용탈성은 18.74~39.50 kg/m³과 2.87~6.54% 범위에 있었으며, 각 방부제의 조성에 따른 주입능과 용탈성의 구체적인 결과는 김 등 (2008)의 연구 결과에 나타내었다.

2.2. 방부효능

목재시편의 방부효능은 ASTM Standard D 1413-05b (2005)에 기술된 목재방부제의 방부효력 시험 방법에 준하여 시행하였다. 공시균주로 갈색부후균인 *Postia placenta* (KCTC No. 6671)와 *Gloeophyllum trabeum* (KUC No. 8013)을 국립산림과학원 및 고려대학교로부터 각각 분양받아 사용하였다. 공시균을 접종하여 번식시킨 배양병에 대조구, 두부비지로 조제된 각 종류의 방부제 및 CuAz로 처리된 목재시편을 온도 26 ± 2°C, 습도 75% 이상의 항온항습실에서 12주 동안 부후시켰다. 부후실험에 사용된 시험편의 수는 방부제의 종류에 따라 6개로 하였으며 배양병당 3개의 시험편을 설치하였다. 각 방부제의 방부효능은 용탈된 목재시편의 건조중량과 12주 동안 부후실험을 마친 목재시편의 건조중량의 평균 무게감소율에 의해 결정하였다.

2.3. 현미경적 분석

두부비지 방부제로 처리하고 용탈시킨 후 부후시킨 목재시편들은 Yoon and Kim (2008)에 의해 보고된 방법대로 X선 미량분석을 시행하였다. 즉, 시편들을 양면 탄소 접착테이프를 이용하여 금속 stub에 올려 고정시키고 백금을 이용하여 약 20 nm 두께로 sputter-coating을 한 후, 전계방출 주사전자현미경 (Supra 55VP; Carl Zeiss, Oberkochen, Germany)을 이용하여 가속전압 3 kV에서 목재시편 내에 처리된 방부제의 존재 유무 및 구조를 관찰하였다. 또한 존재가 확인된 원소의 조성은 주사전자현미경에 결합된 에너지 분산형 X선 분광기(EDS, XFlash 4000; Bruker AXS Microanalysis, Berlin, Germany)를 통해 분석하였으며, X-선은 출발점에서 35° 기울어진

곳에 고정된 검출기에 모아졌고, 그 강도는 초당 횟수(CPS)로 기록되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 방부효능

3.1.1. *Postia placenta*에 대한 방부효능

두부비지 방부제 및 CuAz를 처리한 후 용탈시킨 목재 시편의 *Postia placenta*에 대한 방부효능의 결과는 Table 1과 같다. 대조구 시편과 CuSO₄ (이하 CS)만을 주입한 시편의 중량감소율은 20.38%와 0.32%로 조사되었으며(Fig. 1-A), CuAz로 처리한 시편에서는 중량감소가 전혀 일어나지 않았다. CS와 두부비지(이하 OK)로 조제된 대부분의 방부제에서는 1% 내외의 중량감소율을 나타냈는데(Fig. 1-B), 이러한 CS 및 CS/OK로 조제된 방부제의 우수한 효능은 방부제의 효과적인 주입을 위한 암모니아수의 첨가와 감가압법이 방부효능을 가진 유효성분을 세포벽으로 침투되었으며 결과적으로 용탈에 대한 저항성을 보유함으로써 기인된 것으로 생각되며, 이러한 추론은 김 등(2008)의 연구에서 두부비지 방부제를 처리한 후 용탈 및 부후시킨 목재시편 내에서 구리의 잔류량을 atomic absorption spectroscopy로 분석한 결과를 통해 쉽게 증명할 수 있었다.

그러나 CS와 80°C에서 산을 사용하지 않고 가수분해시킨 비지로 조제한 방부제를 처리한 시편의 중량감소율은 6.06%로 본 연구의 조사된 두부비지 방부제 가운데 가장 높게 나타났으며, CS와 상온에서 산으로 가수분해시킨 비지를 이용하여 조제한 방부제로 처리한 시편에서는 0.04~1.38%의 중량감소가 발생하였는데, 이러한 결과는 CS와 결합하지 않은 비지 분자가 암모니아수의 사용으로 일시적으로 해리되어 목재 내에 주입된 후 양생과정에서 다시 결합하여 분자량이 커지면서 용탈 후에도 시편 내에 잔존하여 부후균의 생장에 이용된 것으로 추측된다. 한편 CS와 80°C에서 1%, 2.5%, 5%의 산농도에서 가수분해시킨 비지로 조제한 방부액으로 처리한 시

Table 1. Decay resistance^a of leached wood specimens treated with okara-based preservatives and CuAz^b against brown-rot fungus *Postia placenta*

Hydrolysis conditions	25°C				80°C			
	0%	1%	25%	5%	0%	1%	25%	5%
CS ^c		0.32				-		
CS/OK ^d	0.28	1.38	0.04	0.07	6.06	0	0	0
CS/B ^e		0				-		
CS/B/OK	0.29	0.02	0	0	0	0	0	0
CuAz		0				-		
Control		20.38				-		

^a Decay resistance means the percent weight loss after exposing wood blocks to the brown-rot fungus, *P. placenta*, for 12 weeks.

^b Wood blocks were treated with CuAz-B (28%), which is composed of copper (96.1%) and azole as tebuconazole (3.9%).

^c CS: copper sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

^d OK: okara hydrolyzates

^e B: sodium borate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

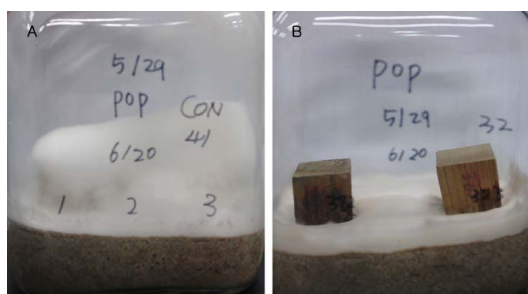


Fig. 1. Features of (A) Control and (B) wood blocks treated with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /Okara hydrolyzates (CS/OK). The wood blocks treated with CS/OK were subjected to leach at 70°C water for 72 hours. Both types of wood blocks were exposed with the brown-rot fungus *Postia placenta* for 12 weeks.

편에서는 전혀 부후가 일어나지 않았다. 이 결과는 산가수분해를 통해 비지의 분자량이 감소됨에 따라 CS와 결합하지 않은 대부분의 비지가 용탈과정 중에 빠져 나간 것으로 생각되며, 또한 가수분해된 비지 분자로부터 많은 관능기가 노출됨으로써 CS와 용이한 킬레이팅 반응을 하여 목재 내에 잔류함으로써 방부능이 향상되었을 것으로 추측된다. 따라서 CS와 결합하지 않는 큰 분자의 비지가 목재 내에 존

재하여 부후균의 생장에 이용되는 것을 방지하고, 비지 분자와 구리 성분의 킬레이팅 결합을 증가시키기 위하여 적절한 온도에서 비지의 산가수분해를 통한 분자량의 감소가 필요할 것으로 사료된다.

CS/OK에 sodium borate (이하 B)를 첨가하여 조제한 방부제를 처리한 시편의 경우, 상온 또는 상온과 1%의 산을 이용하여 가수분해시킨 비지로 조제한 방부제로 처리한 시편에서 0.3% 미만의 중량감소가 발생하였으며, 그 외의 B를 함유한 방부제로 처리한 모든 시편에서는 부후가 전혀 발생하지 않았다. 이 결과는 Johnson and Gutzmer (1978)의 연구에서 언급한 바와 같이 B의 첨가가 두부비지 방부제의 방부효능을 크게 향상시킨 것으로 생각된다.

3.1.2. *Gloeophyllum trabeum*에 대한 방부효능

Table 2는 두부비지 방부제 및 CuAz로 처리한 후 용탈시킨 목재시편의 *Gloeophyllum trabeum*에 대한 방부효능 결과이다. 대조구 시편의 중량감소율이 13.08%인 반면, CS 및 CS/B로 조제된 방부제와 CuAz를 처리한 시편의 경우 중량감소가 전혀 발생하지 않았으며, CS/OK와 CS/B/OK로 처리된 시편에서는 1% 내외의 중량감소율을 보였다(Fig. 2). 일반적으로 *G. trabeum*의 생장은 목재 내에서 잔류하고 있는 미량의 구리에 의해서도 크게 제한을 받기 때문에 CS 및 CS/B로 처리한 시편에서 우수한 방부

Table 2. Decay resistance^a of leached wood specimens treated with okara-based preservatives and CuAz^b against brown-rot fungus *Gloeophyllum trabeum*

Hydrolysis conditions	25°C				80°C			
	0%	1%	25%	5%	0%	1%	25%	5%
CS ^c		0				-		
CS/OK ^d	0.93	0.46	0.11	0.14	1.73	0.95	0.18	0.02
CS/B ^e		0				-		
CS/B/OK	0.97	0.01	0	0.33	0	0	0	0
CuAz		0				-		
Control		13.08				-		

^a Decay resistance means the percent weight loss after exposing specimens to the brown-rot fungus, *G. trabeum*, for 12 weeks.
^b Wood blocks were treated with CuAz-B (28%), which is composed of copper (96.1%) and azole as tebuconazole (3.9%).
^c CS: copper sulfate (CuSO₄ · 5H₂O).
^d OK: okara hydrolyzates.
^e B: Sodium borate (Na₂B₄O₇ · 10H₂O).

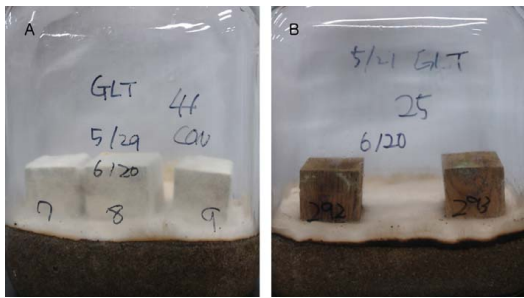


Fig. 2. Features of (A) Control and (B) wood blocks treated with CuSO₄ · 5H₂O/Okara hydrolyzates (CS/OK). The wood blocks treated with CS/OK were subjected to leach at 70°C water for 72 hours. Both types of wood blocks were exposed with the brown-rot fungus *Gloeophyllum trabeum* for 12 weeks.

효능을 보여 준 것으로 생각된다(DeGroot and Woodward, 1999). 그러나 CS/OK로 처리한 시편에서 1% 내외의 중량감소를 보였으며, 특히 가수분해를 위해 사용된 산의 농도가 증가할수록 방부효능이 향상되었다. 이러한 결과는 두부비지 방부제의 *P. placenta*에 대한 부후 실험의 결과와 마찬가지로 목재 내에 잔존하고 있는 비지 분자와 비지의 가수분해를 위해 사용된 온도와 산농도의 증가에 따른 관

능기의 노출 정도의 상승과 밀접한 관련이 있다고 생각된다. 따라서 향후 연구는 용탈 후 목재시편 내에 존재하고 있는 비지의 가수분해 조건에 따른 정량분석이 필요할 것으로 사료된다.

한편 상온에서 가수분해한 비지에 CS/B를 첨가한 방부제로 처리한 시편은 0.97%의 중량감소가 발생했다. 그러나 상온에서 비지의 산가수분해물로 조제한 방부제로 처리한 시편은 0~0.33%의 중량감소를 보였으며, 80°C에서 가수분해시킨 비지를 이용하여 조제된 모든 방부제로 처리한 시편에서는 부후가 전혀 일어나지 않았다. 이 결과는 비지를 산 또는 높은 온도에서 가수분해를 수행함으로써 많은 관능기가 노출되고, 이 관능기에 B가 킬레이팅 결합을 하여 방부효능이 향상된 것으로 추측된다.

3.2. 전자현미경을 이용한 분석

두부비지 방부제의 원료로 사용된 OK, CS 및 B와 각 성분들을 조합시킨 화합물의 구조를 Fig. 3에 나타내었다. 각각의 구조를 전자현미경으로 확인하기에 앞서 두부비지 방부제와 동일한 조제 방법으로 각 성분 또는 혼합물을 준비하였으며, 95°C oven에서 24시간 동안 방치하여 분말화하였다. OK, CS, B의 구조는 외관상 서로 큰 차이를 보였으며, 특히 B가 첨가된 화합물의 경우 작은 크기의 성분들을 쉽

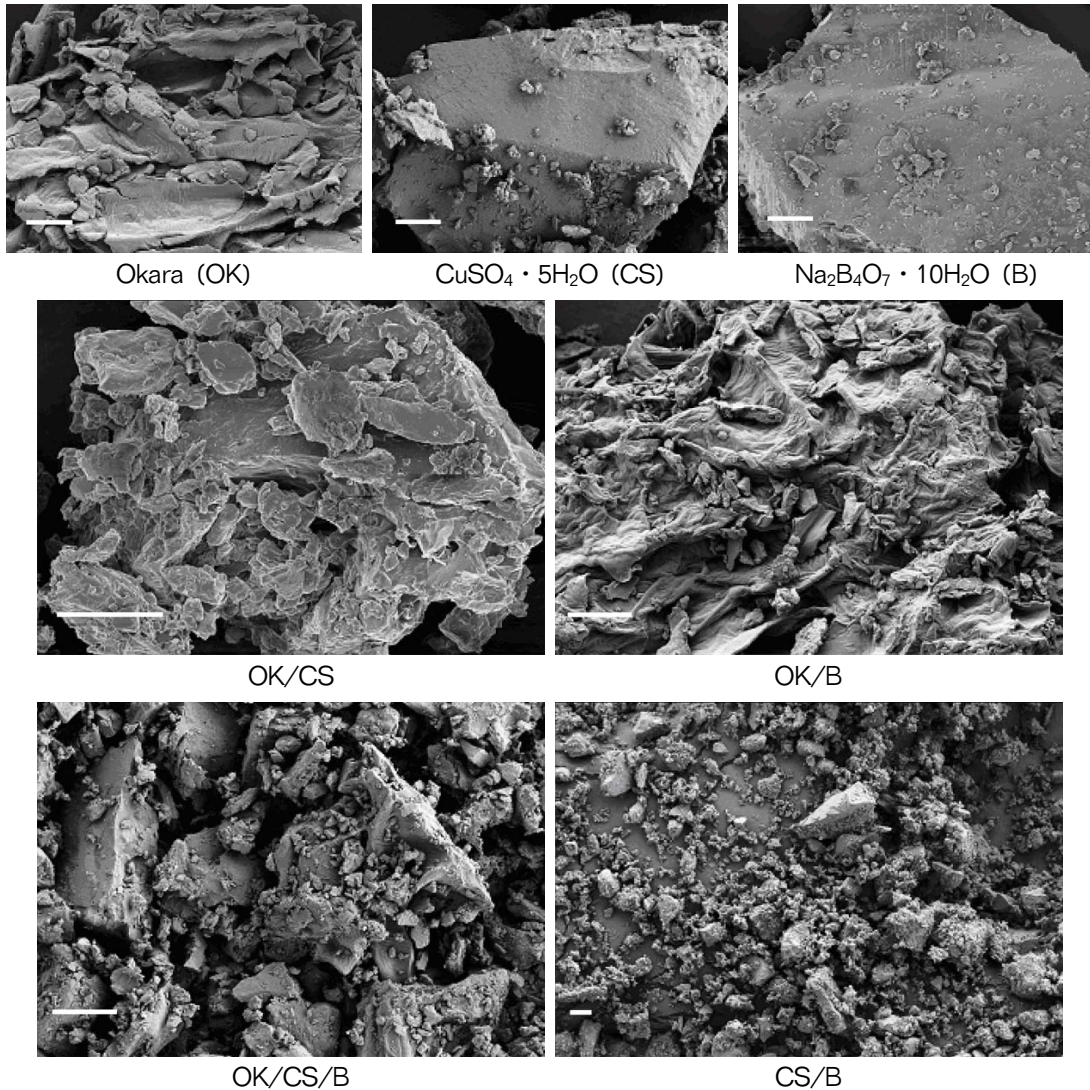


Fig. 3. Scanning electron microscopy images of each component and its mixtures used for formulating okara-based wood preservatives. The length of bar in each image means 10 μm .

게 관찰할 수 있었는데, 그 성분은 B의 첨가에 의해 만들어졌을 것으로 생각된다.

CS 및 CS/OK로 조제된 방부제의 처리 후 용탈시킨 시편을 SEM-EDS로 관찰한 결과는 Fig. 4 및 Fig. 5와 같다. CS만으로 조제된 방부제의 처리 후 용탈시킨 시편의 경우, 세포내강과 공극에서 어떠한 물질도 확인할 수 없었으나(Fig. 4), CS/OK를 주입

한 시편은 세포내강에 약 25 μm 의 지름을 가진 구형 물질을 용이하게 관찰할 수 있었는데, EDS를 이용한 정량분석을 통해 이 물질에 구리가 함유되어 있음을 알 수 있었다(Fig. 5). 이 분석을 통하여 그 구형 물질은 CS와 가수분해시킨 비지가 반응하여 생성된 물질이며, 결과적으로 CS/OK 방부제에서 OK가 목재 내에서 CS의 정착제 역할을 함으로써 용탈

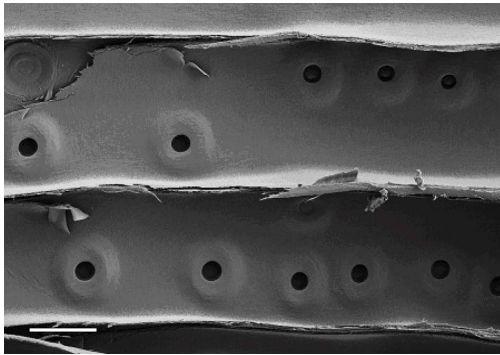


Fig. 4. Scanning electron microscopy image of wood specimen treated with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and subjected to leach at 70°C water for 72 hours. The length of bar in the image above means $20\ \mu\text{m}$.

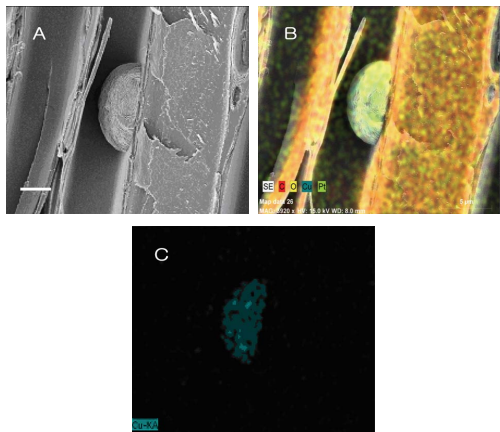


Fig. 5. Results of SEM-EDS map analysis of the wood specimen treated with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{okara}$ hydrolyzates (A: SEM image, B: total map analysis image, C: copper-map analysis image). The length of bar in the image A stands for $10\ \mu\text{m}$.

에 대한 내성을 보유하게 된다는 사실을 확인할 수 있었다.

방부제로 CS/B/OK를 주입시킨 후 용탈한 시편의 SEM-EDS 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 세포

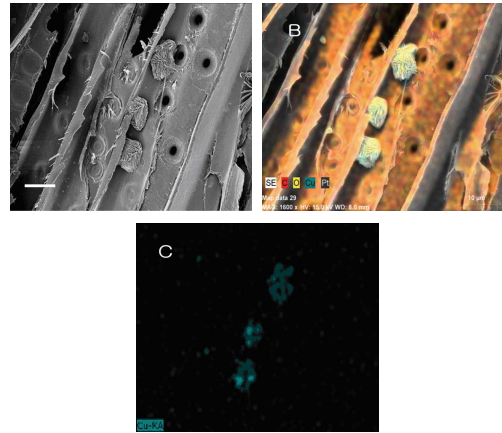


Fig. 6. Results of SEM-EDS map analysis of the wood specimen treated with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{okara}$ hydrolyzates (A: SEM image, B: total map analysis image, C: copper-map analysis image). The length of bar in the image A stands for $10\ \mu\text{m}$.

내강에 $20\sim 25\ \mu\text{m}$ 의 구형물질을 쉽게 발견할 수 있었는데, EDS분석을 통하여 이 물질이 두부비지와 황산구리의 반응물이라는 것과 용탈에 대해 내성을 보유한다는 것도 알 수 있었다. 한편 B의 존재는 EDS분석을 통하여 확인할 수 없었는데, 이 결과는 대부분의 B가 용탈과정 중에 용출되어 시편 내에 극미량이 존재하거나, B로부터 방출되는 에너지 양이 낮아 EDS가 B의 존재를 확인할 수 없었던 것으로 추측된다. 따라서 향후 연구에서는 OK의 B에 대한 정착제 역할을 확인하기 위하여 Atomic absorption spectroscopy를 이용한 원소 분석이 필요할 것으로 생각된다.

4. 결론

두부비지와 CS, B 등의 금속염을 사용한 친환경 인 목재방부제는 *P. placenta* 및 *G. trabeum*에 대해 우수한 방부효능을 가졌으며, 가수분해에 사용된 산 농도 및 온도의 증가, 그리고 CS/OK에 B의 첨가가 방부효능을 향상시켰다. 또한 두부비지 방부제를 주

입하고 용탈시킨 후 부후 실험을 완료한 목재 시편의 현미경 분석결과를 통해 목재 내에서 OK가 CS의 정착제 역할을 함으로써 용탈에 대한 내성을 보유한다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 두부비지 방부제가 환경 및 인체에 유해한 CCA나 현재 CCA 대체제로 사용되고 있는 고가의 ACQ 및 CuAz의 사용을 대신할 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 OK를 첨가하지 않은 CS, CS/B와 OK를 첨가하여 조제한 방부제 간에 방부효능에 차이가 없었으므로, 향후 연구에서는 방부액의 주입을 위해 사용된 감가압법과 방부효능과의 관계를 조사하고, 방부액에서 고형분 함량의 감소 등의 연구를 통해 최적의 방부제 조제 및 처리 조건을 확립하는 것이 두부비지 방부제의 실용화를 위해 필요할 것으로 생각된다. 또한 효소는 미생물을 이용한 두부비지의 가수분해물의 이용 방안, 철분, 망간, 아연 등과 같이 저가이면서 독성이 낮은 금속염을 이용한 방부제를 조제하여 방부효능을 평가하는 연구도 필요하다고 생각된다. 마지막으로 두부비지 방부제의 field test를 시행하여 실질적인 환경에서 장시간 노출에 대한 방부효능을 검증하는 등의 상용화 연구를 수행할 예정이다.

사 사

본 연구는 농림부 농림기술개발사업의 지원에 의해 수행되었습니다. 한편 CuAz의 무상 제공 및 방부액 주입을 위한 실험용 주입관의 사용을 허락하고, 본 연구에 관련된 여러 조건을 주신 (주) 중동의 조재성 박사님과 FE-SEM, EDS와 관련된 조언 및 실험 진행을 도와주신 서울대학교 농업생명과학공동기원의 김기우 박사님께 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 강희석, 윤현명, 장용철. 2006. CCA-방부목재 매립 컬럼 내에서의 비소, 구리 크롬의 배출특성. 한국폐기물학회 2006년 추계학술연구회발표논문집: 60~64
- 윤현명, 강희석, 장용철, 황혜진. 2005. CCA-방부처리 목재 소각제로부터의 비소, 크롬 및 구리의 용출특성에 관한 연구. 한국폐기물학회지. 22(8): 487~490.
- 이동흡, 이명재, 강창호, 여운홍. 2000. 정착 양생된 CCFZ, ACQ, CuAz 방부처리제에서 약제 주성분의 용탈성. 목재공학. 2000년 추계학술발표논문집, pp. 120~123.
- 이동흡, 오형민, 강창호, 여운홍. 2000. 수용성 목재방부제 CCFZ, ACQ 및 CuAz의 방부성능평가. 목재공학. 2000년 추계학술발표논문집, pp. 115~119.
- 김호용, 최인규, 안세희, 오세창, 홍창영, 민병철, 양인. 2008. 두부비지를 이용한 목재 방부제의 사용가능성 평가. 목재공학. 36(1): 110~113.
- Environmental Protection Agency. 2007. Chromated Copper Arsenate (CCA) Pesticides. US EPA. <http://www.epa.gov/oppad001/reregistration/cca/>.
- European Union Commission. 2007. CCA-Treated Timber Regulations. European Union. <http://homepage.mac.com/herinst/CCAtimber/regulations/Europe.html#restrictions>.
- 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. Forest Products Society. Proceeding 7308: 169~173.
- Shi, J. L., D. Kocafe, T. Amburgey, and J. Zhang. 2007. A comparative study on brown-rot fungus decay and subterranean termite resistance of thermally-modified and ACQ-C-treated wood. Holz als Roh- und Werkstoff 65(5): 353~358.
- Bland, D. E. 1963. Sorption of copper by wood constituents. Nature 200: 267.
- Lin, S. Y. 1993. Method for the treatment of wood with metal-lignin salts. U. S. Patent 5,246,739.
- Laks, P. E., P. A. McKaig, and R. W. Hemingway. 1998. Flavonoid biocides: Wood preservatives based on condensed tannins. Holzforschung 42(5): 299~306.
- Thevenon, M. F., A. Pizzi, and J. P. Haluk. 1998. Protein borates as non-toxic, long-term, wide-spectrum, ground-contact wood preservatives. Holzforschung 52(3): 241~248.
- Yang, I., M. L. Kuo, and D. J. Myers. 2006. Soy-protein combined with copper and boron compounds for providing effective wood preservation. JAOCS 83(3): 239~245.
- 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. KSWST. 2006 Proceedings of the Korean Society of Wood Science and Technology pp. 82~83.
16. American Society for Testing and Materials. 2005. Standard test method for wood preservatives by laboratory soil-block cultures. Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA, D 1413-05b. 3~4.
 17. Yoon, C. J. and K. W. Kim. 2008. Anatomical descriptions of silicified woods from Madagascar and Indonesia by scanning electron microscopy. *Micron* 39(7): 825~831.
 18. Johnson, B. R. and D. I. Gutzmer. 1978. Ammoniacal copper borate: a new treatment for wood preservation, *For. Prod. J.* 28(2): 33~36.
 19. DeGroot, R. C. and B. Woodward. 1999. Using copper-tolerant fungi to biodegrade wood treated with copper-based wood preservatives, *Int. Biodet. & Biodeg.* 44: 17~27.