목재공학 38(3): 191~198, 2010
Mokchae Konghak 38(3): 191~198, 2010

반응표면분석법을 이용한 팽나무 (*Celtis sinensis Persoon*)의 최적 변색제거조건 결정*1

김 성 환*2 · 나 종 범*2†

Optimization of Bleaching Conditions for Stain Removal in Japanese Hackberry (*Celtis sinensis* Persoon) Using Response Surface Methodology*1

Sung-Hwan Kim*2 · Jong-Bum Ra*2†

요 약

본 연구는 과산화수소를 사용하여 팽나무에 발생된 변색을 제거하기 위하여 수행되었다. 최적표백조건(반응온도, 반응시간, 과산화수소 농도)을 구하기 위하여 반응표면분석법(Response Surface Method) 중의 하나인 2^3 요인중심합성계획법에 따라 총 15가지 실험조건들이 선정되었다. 표백처리는 침지법에 의해서 수행되었으며 표백효과는 표백 전후의 명도차에 의해 평가되었다. 반응조건들이 명도차에 미치는 영향을 분석하여 반응표면분석모델을 구축할 수 있었으며, 반응표면분석모델의 R^2 값은 0.93으로 반응조건이 표백효과에 미치는 영향을 잘 반영하는 것으로 판단되었다. 표백에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 과산화수소 농도였으며, 그 다음으로 반응시간과 반응온도의 순이었다. 과산화수소 농도가 3% 이상의 경우 표백효과가 다소 감소하며 20°C에서는 원하는 표백효과를 획득할 수 없는 것으로 나타났다. 구축된 반응표면분석모델을 통하여 원하는 재색을 획득하기 위하여 사용될 수 있는 여러 가지 반응조건의 조합이 제시될 수 있었다.

ABSTRACT

This research was performed to investigate the effect of hydrogen peroxide on the stain removal in japanese hackberry. Response surface method (RSM) was used to optimize the bleaching conditions such as reaction temperature, reaction time and the concentration of

*1 접수 2010년 1월 12일, 채택 2010년 3월 29일
*2 진주산업대학교 인테리어재료공학과. Department of Interior Materials Engineering, College of Sciences and Engineering, Jinju National University, Jinju, Kyungnam 660-758, Korea
† 교신저자(corresponding author) : 나종범(e-mail: jb@jinju.ac.kr)

hydrogen peroxide. Fifteen different bleaching conditions were selected according to 2^3 factorial central composite design (CCD). The bleaching effect were evaluated by lightness differences of wood surface before and after the bleaching. The RSM model was determined and its R^2 values were 0.93, showing it well represented the bleaching effect. The most affecting factor on the stain removal was the concentration of hydrogen peroxide, followed by reaction time and reaction temperature. Second degree of concentration was proved to have an effect on the bleaching. Bleaching rates above 3% concentrations of hydrogen peroxide were tended to be slightly decreased, and low bleaching effect was found at 20℃. The determined RSM model may offer very practical ways to obtain the desired levels of bleaching because it offers multiple solutions.

Keywords: stain removal, response surface method, hydrogen peroxide, bleaching

1. 서 론

팽나무(*Celtis sinensis* Persoon)는 느릅나무과에 속하는 잎떨어지는 넓은잎 큰키나무이다. 해풍에 강하기 때문에 바닷가 주위에 방풍림으로 많이 식재되었으며, 현재 경상도, 전라도 같은 남부지방에 많이 서식하고 있다. 비중이 낮아 가볍고, 수축 및 팽창률이 적기 때문에 가구 및 목공예 제품을 만드는데 사용되어 왔으며, 특히 도장 혹은 염색처리를 할 경우 느티나무와 문양이 거의 비슷하기 때문에 최근 경남 일부 목공예업체에서는 팽나무를 활용하여 고부가가치 목공예 제품을 만들기 위한 시도를 하고 있다.

목공예 업체가 팽나무를 사용하는데 있어서 직면하는 문제 중의 하나는 팽나무의 건조 동안에 발생되는 변색이다. 이는 벌채 후 신속한 열기건조 혹은 방미처리와 같은 변색균에 의한 생물학적 열화를 방지하기 위한 변색예방 조치가 취해지지 않기 때문이다. 국내에서 변색예방 조치는 고가의 목재를 제외하고는 거의 행해지지 않으며, 특히 국내의 열악한 목공예 업체의 현실을 고려할 때 벌채 직후 변색예방 조치를 신속하게 적용하는 것은 어려울 것으로 판단된다. 따라서 변색된 팽나무를 고부가의 목공예 용도로 활용하기 위해서는 먼저 변색된 부위를 목재고유의 색상과 최대한 비슷한 색상으로 복원시키는 변색제거기술의 적용이 필요하다.

변색제거에 대한 국외 연구들을 살펴보면 주로 표백기술을 적용하여 수행되었으며(Bounous and Carter, 1983; Hulme, 1975; Lee *et al.*, 1995), 국내의 경우 라디아타소나무의 변색제거에 관한 연구가 김 등(2003)에 의해 일부 수행되었으나, 팽나무와 같은 활엽수에 대한 연구는 거의 수행되지 않았다. 김 등(2003)은 변색을 발생시키는 원인 균의 종류에 따라 변색정도가 상이할 뿐만 아니라 표백에 의한 재색의 회복정도가 목재의 수종에 따라 상이하기 때문에 변색제거를 위한 표백조건은 변색원인균과 사용수종에 따라 상이할 수 있다고 보고한 바 있다.

본 연구는 변색된 팽나무 제재목으로부터 변색제거기술을 개발하기 위한 기초연구로서 수행되었다. 환경에 미치는 영향을 고려하여 표백제로 과산화수소를 선정하였으며, 목재 고유의 재색에 가장 가까운 최적표백조건을 찾기 위하여 반응표면분석법(Response surface method)이 사용되었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료의 준비

자연적으로 변색이 발생된 팽나무로부터 표백시험용 변색시편(5 cm × 5 cm × 1 cm)이 제조되었다. 제조된 변색시편들은 실내에서 12% 함수율 선까지 건조시킨 후 변색된 시편들의 표백 전 색도값(CIE $L^*a^*b^*$)을 색차계(Chromameter CR-300)를 이용하여 측정하였다.

2.2. 표백처리

표백제로는 과산화수소를 사용하였으며 활성제로서 1% 규산나트륨과 1% 수산화나트륨의 혼합물을 사용하였다. 표백최적조건을 구하기 위하여 반응표면분석법(Response Surface Method)에 따라 온도조건(10, 20, 40, 60, 70℃), 반응시간(2.5, 3, 4, 5, 5.5 hours), 과산화수소 농도조건(0.5, 1, 2, 3, 3.5%)을 조합하여 총 15가지 표백조건을 선정하였다(Table 1). 본 연구에 사용된 반응표면분석법은 2^3 요인중심합성계획법(2^3 factorial central composite design)이며 중심값으로 반응온도 40℃, 반응시간 4 hours, 그리고 과산화수소 농도 2%를 사용하였다. 각 독립변수들은 중심값을 기준으로 -1.5에서 1.5의 값을 가지도록 변환되었다.

표백처리는 침지법에 의하여 수행되었다. 표백반응이 종료된 후 시편들의 표면에 잔류되어 있는 과산화수소 및 활성제를 제거하기 위하여 증류수로 수차례 세척되었다. 세척된 시편들은 실내에서 12%선까지 기건되었으며 표백 전 측정된 위치와 동일한 위치에서 색도값이 측정되었다.

2.3. 변색제거 정도 판정

표백에 의한 색상변화는 표백 전후의 명도개선정도($\triangle L^*$)에 따라 변색제거 정도를 판정하였다.

$$\triangle L^* = L^*_a - L^*_b \quad (1)$$

$\triangle L^*$: Lightness differences
L^*_a : lightness measured after bleaching
L^*_b : lightness measured before bleaching

2.4. 자료 분석

표백조건과 명도지수차이($\triangle L^*$)간의 관계식은 SAS를 이용하여 결정하였으며, 도출된 관계식을 이용하여 반응표면곡선(response surface plot)을 생성하였다.

Table 1. 2^3 factorial central composite design for the bleaching conditions

Group	Coded factors			Temp. (℃)	Time (hours)	Conc. (%)
	Temp.	Time	Conc.			
1	-1	-1	-1	20	3	1
2	-1	-1	1	20	3	3
3	-1	1	-1	20	5	1
4	-1	1	1	20	5	3
5	1	-1	-1	60	3	1
6	1	-1	1	60	3	3
7	1	1	-1	60	5	1
8	1	1	1	60	5	3
9	0	0	0	40	4	2
10	-1.5	0	0	10	4	2
11	1.5	0	0	70	4	2
12	0	-1.5	0	40	2.5	2
13	0	1.5	0	40	5.5	2
14	0	0	-1.5	40	4	0.5
15	0	0	1.5	40	4	3.5

3. 결과 및 고찰

Table 2는 표백처리 전후 팽나무의 색상변화를 색차계를 이용하여 측정한 색도값을 보여준다. 색도값 중 처리 전후 명도 값의 변화가 가장 큰 것으로 나타났으며, 김 등(2003)이 보고한 것처럼 크로마틱 지수 a^*와 b^*의 경우는 표백 전후 값의 변화가 균일하지 않기 때문에 변색제거 정도를 판명하는데 사용하기 어려운 것으로 판명되었다.

반응온도, 반응시간 및 과산화수소 농도가 표백 전후 명도차에 미치는 영향을 관계식으로 구하기 위하여 반응표면분석을 실시한 결과 도출된 관계식은 다음과 같다.

$$Y = 15.42 + 2.33X_1 + 6.21X_2 + 1.74X_3 - 1.13X_1^2 \ (R^2=0.93) \quad (2)$$

Y = change of lightness before/after bleaching
X_1 = coded concentration of hydrogen peroxide
X_2 = coded bleaching temperature
X_3 = coded bleaching time

Table 2. Bleaching efficiency of stained Japanese Hackberry under the various bleaching conditions

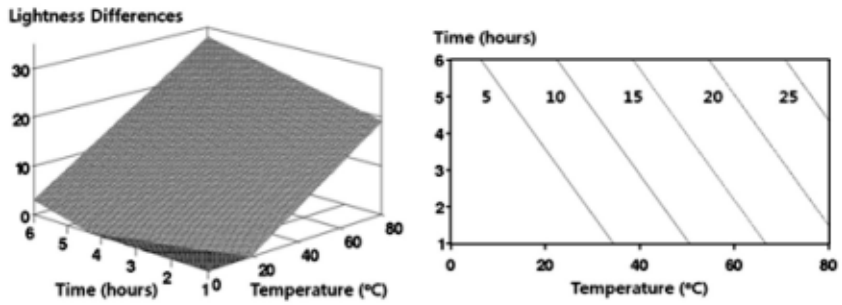
Temp. (℃)	Time (hour)	Conc. (%)	Before bleaching			After bleaching			⊿L*
			L*	a*	b*	L*	a*	b*	
20	3	1	64.68 *1 (2.51) *2	2.07 (0.82)	12.62 (2.14)	70.78 (3.73)	0.48 (0.39)	15.54 (2.96)	6.10 (1.22)
20	3	3	61.57 (1.76)	2.75 (1.22)	13.10 (2.59)	68.97 (5.31)	0.97 (1.67)	17.44 (3.43)	7.40 (3.55)
20	5	1	63.32 (5.20)	1.95 (0.75)	11.93 (2.42)	69.12 (4.01)	0.38 (0.59)	16.29 (3.33)	5.80 (-1.20)
20	5	3	64.03 (2.26)	1.51 (0.33)	11.45 (0.47)	75.04 (2.41)	0.22 (0.27)	15.42 (1.51)	11.01 (0.15)
60	3	1	64.34 (4.81)	1.92 (0.26)	12.78 (1.72)	81.64 (1.65)	0.22 (0.51)	17.26 (1.36)	17.30 (-3.17)
60	3	3	63.09 (3.56)	2.36 (0.97)	13.20 (1.65)	85.47 (2.47)	0.04 (0.77)	15.68 (1.53)	22.37 (-1.09)
60	5	1	63.69 (2.23)	2.44 (0.86)	13.34 (2.73)	86.38 (2.79)	-0.51 (0.54)	15.76 (1.75)	22.69 (0.56)
60	5	3	62.59 (3.30)	2.75 (1.08)	13.84 (2.68)	87.43 (1.99)	-0.47 (0.22)	15.04 (0.85)	24.84 (-1.30)
40	4	2	62.60 (4.14)	1.72 (0.50)	10.93 (1.56)	76.70 (2.87)	-0.11 (0.67)	16.18 (1.51)	14.10 (-1.27)
10	4	2	61.36 (6.32)	3.07 (0.58)	14.05 (0.83)	72.59 (3.89)	1.21 (1.05)	17.29 (1.43)	11.22 (-2.43)
70	4	2	61.58 (2.07)	2.87 (1.07)	12.94 (3.53)	86.66 (0.83)	-0.42 (0.47)	15.15 (1.88)	25.08 (-1.24)
40	2.5	2	61.78 (1.18)	1.49 (0.52)	9.91 (1.55)	74.69 (2.48)	0.27 (0.46)	15.51 (2.20)	12.91 (1.30)
40	5.5	2	63.79 (3.14)	2.47 (0.80)	12.94 (3.28)	83.79 (4.87)	0.16 (1.14)	15.77 (2.20)	20 (1.73)
40	4	0.5	60.33 (4.02)	1.86 (0.97)	10.86 (1.62)	68.97 (3.01)	1.49 (0.39)	14.95 (2.01)	8.64 (-1.01)
40	4	3.5	63.60 (6.99)	2.05 (0.20)	12.26 (2.57)	82.47 (1.95)	-0.24 (0.49)	16.53 (2.24)	18.88 (-5.04)

*1 Values represent means of 10 specimens. *2 Values represent the standard deviation.

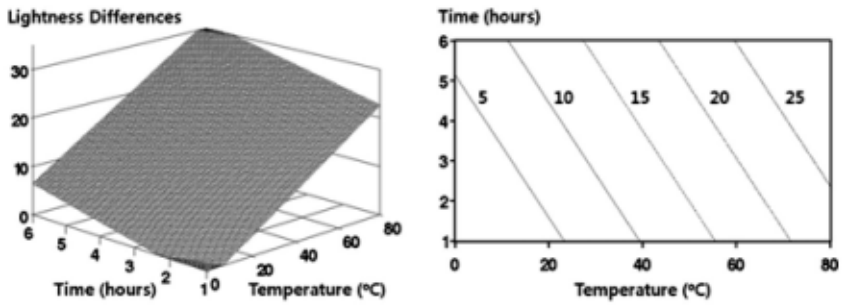
식 (2)에서 볼 수 있듯이 반응온도, 반응시간, 과산화수소 농도 및 과산화수소 농도의 이차항이 통계학적으로 유의성($\alpha = 0.05$)이 있는 것으로 나타났다. 식 (2)는 변환된 독립변수(coded factors)를 사용하여 도출된 반응표면분석모델이기 때문에 실제 독립변수(actual factor)의 관계식으로 전환하기 위해서는 다음과 같은 변환식이 필요하다.

$$X_1 = \frac{C - \frac{\max(C) + \min(C)}{2}}{\frac{\max(C) - \min(C)}{3}} \quad (3)$$

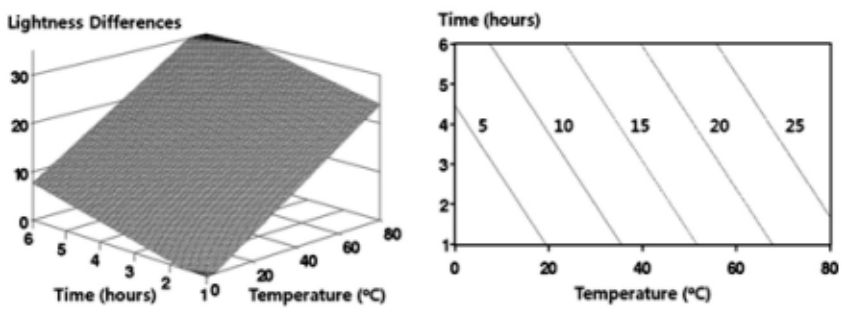
$$X_2 = \frac{T - \frac{\max(T) + \min(T)}{2}}{\frac{\max(T) - \min(T)}{3}} \quad (4)$$



(A) 1%



(B) 2%



(C) 3%

Fig. 1. Effect of reaction temperature and reaction time on lightness differences under the various concentration conditions of hydrogen peroxide.

$$X_3 = \frac{t - \frac{\max(t)+\min(t)}{2}}{\frac{\max(t)-\min(t)}{3}} \quad (5)$$

C = Concentration of hydrogen peroxide (%)
T = Bleaching temperature (°C)
t = Bleaching time (hours)

위 식 (3), (4), (5)를 식 (2)에 대입하여 도출된 최종 반응표면분석모델은 다음과 같다.

$$Y = -13.14 + 6.85C + 0.311T + 1.74t - 1.13C^2 \quad (6)$$

Y = Lightness differences

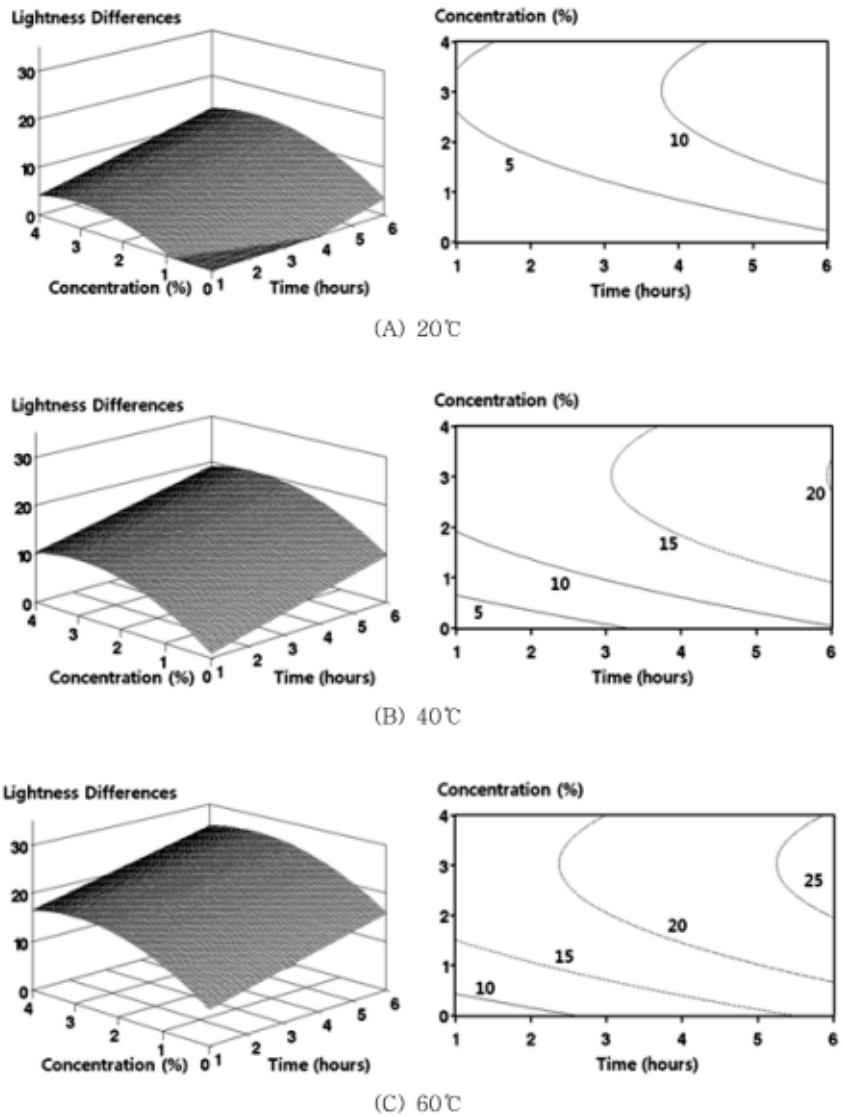
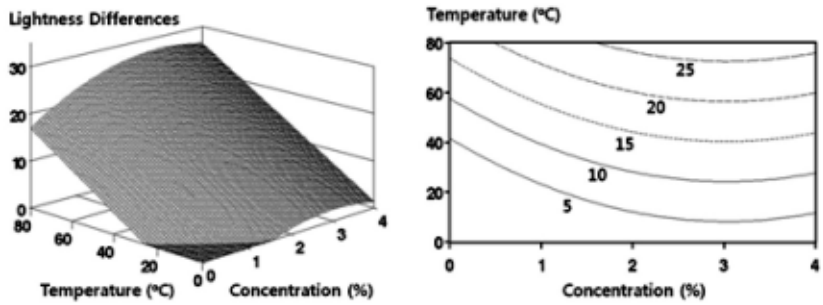


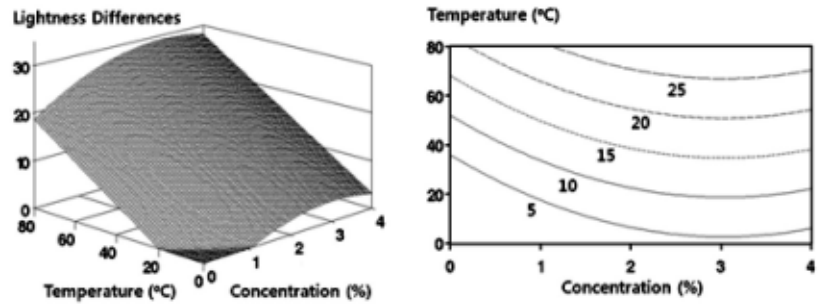
Fig. 2. Effect of concentration of hydrogen peroxide and reaction time on lightness differences under the various temperature conditions.

C = Concentrations of hydrogen peroxide (%)
T = Bleaching temperature (℃)
t = Bleaching time (hours)

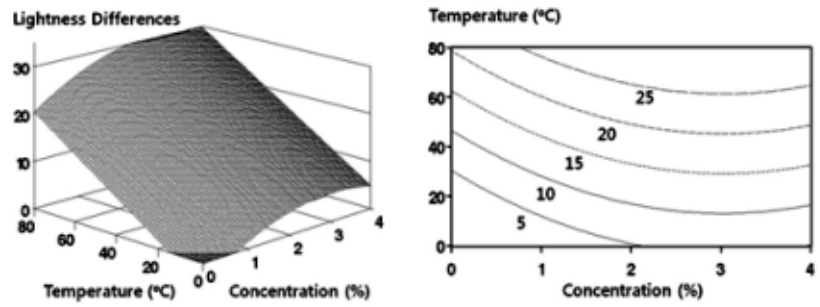
식 (6)으로부터 변색제거는 반응시간, 반응온도, 과산화수소 농도, 그리고 과산화수소 농도의 이차항으로 표현된다는 것을 볼 수 있다. 변수들의 계수를 비교함에 의하여 과산화수소 농도, 반응시간, 반응온도의 순으로 변색제거에 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 주어진 실험조건 하에서는 과산화수소 농도가 추출수율을 영향하는 가장 중요한 추출조건임을 알 수 있다. 도출된 관계식을 이용하여 생성된 반응표면곡선은 Fig. 1부터 Fig. 3에서 볼 수 있다.



(A) 3 hours



(B) 4 hours



(C) 5 hours

Fig 3. Effect of reaction temperature and concentration of hydrogen peroxide on lightness differences under the various bleaching conditions.

과산화수소 농도를 고정시켰을 때 표백온도와 표백시간이 팽나무의 명도 변화에 미치는 영향을 살펴보면 과산화수소 농도가 증가함에 따라 표백효과는 증가하였으나 효율은 점차 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 1). 참고로 각 표백조건에서의 명도 차에 대한 등고선 그래프의 간격이 좁으면 명도가 표백조건에 의해 크게 영향을 받음을 의미하며 등고선의 간격이 넓으면 영향을 적다는 것을 의미한다. Fig. 2는 온도조건을 고정시켰을 때 과산화수소 농도와 반응시간이 변색제거에 미치는 영향을 보여준다. 원래의 재색과 비슷한 색상을 내기 위해서는 표백 전후의 명도차가 최소 15 이상이 되어야 한다. 그러나 20°C의

경우 표백전후의 명도차가 15 이상을 초과하는 경우는 거의 없는 것으로 나타났다. 반면에 40°C의 경우 3%, 3시간을 적용할 경우, 60°C의 경우 1.5%, 1시간을 적용할 경우 15 정도의 표백효과가 나타나는 것으로 판명되었다. 이러한 결과는 과산화수소를 이용한 표백은 낮은 온도조건(상온)에서 사용하기 힘들다는 것을 의미한다. 온도가 표백에 미치는 영향을 좀 더 자세하게 파악하기 위하여 등고선 그래프를 살펴보면 농도의 영향을 나타내는 등고선 그래프가 직선을 나타낸 것과는 달리 곡선형태를 나타나는 것을 볼 수 있다(Fig. 2). 이는 반응표면분석모델이 과산화수소 농도의 이차항을 포함하고 있기 때문이다. 과산화수소의 농도를 증가시킴에 따라 명도차가 약간 감소하는 것을 볼 수 있는데, Fig. 2에서 볼 수 있듯이 모든 온도조건에서 과산화수소 농도 약 3% 이상을 사용할 경우 표백시간이 증가하여도 오히려 변색제거 효과는 감소하는 것으로 판명되었다.

Fig. 3은 표백시간을 고정하였을 경우 반응온도와 과산화수소 농도가 반응결과인 명도값의 변화에 미치는 영향을 보여준다. 등고선 그래프에서 볼 수 있듯이 농도와 온도가 증가함에 따라 표백효과도 증가함을 볼 수 있다. 참고로 3차원 그래프에서 평면을 나타내는 영역은 명도값의 변화가 30 이상으로 표백 후 목재의 재색이 원래 색상보다 과도하게 밝아진 것을 의미한다.

본 연구의 결과 구해진 반응표면모델은 원하는 명도차를 얻기 위하여 선택할 수 있는 반응조건들의 조합을 제공한다. 팽나무의 경우 최소 15 이상의 명도차를 얻어야 목재의 원 재색과 비슷한 색상을 지니게 되기 때문에 온도조건은 대략 40°C 이상에서 표백이 진행되어야 할 것으로 판단된다. 또한 과산화수소 농도가 3% 이상이 될 경우 표백효과가 약간 떨어지는 경향이 있기 때문에 농도는 3% 이내에서 선택하여야 할 것으로 판단된다.

4. 결　　론

반응표면분석법을 이용한 소나무와 팽나무의 최적 변색제거조건 결정에 대한 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1) 반응표면분석법 중 2^3 요인중심합성계획법을 사용하여 과산화수소 농도, 반응온도, 반응시간을 변수로 하여 표백전후 명도차를 나타내는 반응표면모델을 구축할 수 있었으며, 원하는 명도차를 얻을 수 있는 다양한 처리조건의 조합을 제시하였다.

2) 과산화수소의 농도가 가장 큰 영향을 미치는 인자인 것으로 나타났다. 그러나 3% 이상의 농도에서 표백효과가 다소 감소하는 것으로 나타났다.

3) 20°C에서는 표백효과가 다소 낮기 때문에 원하는 재색을 얻을 수 없었다. 과산화수소를 이용할 경우 대략 40°C 정도의 온도는 적용이 되어야 할 것으로 고려된다.

4) 본 연구의 결과를 활용하여 실대재 및 목구조물의 변색부위를 현장에서 직접 제거할 수 있는 현장적용기술의 개발이 필요하다.

참 고 문 헌

1. Bounous, E. P. and R. M. Carter. 1983. Wood bleaches and bleaching methods. In: Proc. Finishing eastern hardwoods, ed. by R. M. Carter, Forest Products Society, Madison, WI, U. S. A. pp. 29~36.
2. Hulme, M. A. 1975. Control of brown stain in eastern white pine with alkaline salts, Forest Products Journal 25(8): 38~41.
3. Lee, B. G., A. Maristany, C. C. Brunner, and J. J. Morrell. 1995. Removing fungal stain from ponderosa pine by caustic bleaching, Forest Products Jorunal 45(3): 56~60.
4. 김규혁, 김형준, 나종범, 김재진. 2003. 표백에 의한 라디에타소나무의 청변 제거. 목재공학 31(1): 46~51.