

## 표백에 의한 라디에타소나무의 청변 제거\*1

김규혁\*2† · 김형준\*2 · 나종범\*3 · 김재진\*4

### Removing Sapstain of Radiata Pine by Bleaching\*1

Gyu-Hyeok Kim\*2† · Hyung-Jun Kim\*2 · Jong-Bum Ra\*3 · Jae-Jin Kim\*4

#### 요 약

본 연구는 라디에타소나무 제재목의 균 변색을 제거하기 위한 표백처리의 사용 가능성을 조사하기 위하여 수행하였다. 염소계 표백제인 아염소산나트륨과 차아염소산나트륨은 표백조건(약제농도, 처리온도, 처리시간)의 조절에 따라 만족할만한 변색제거 효과를 얻을 수 있었다. 비염소계 표백제인 과산화수소는 표백조건에 조절만으로는 변색제거가 불가능하였으나 규산나트륨과 수산화나트륨을 활성제로 첨가하는 경우에는 염소계 표백제보다 탁월한 변색제거 효과를 나타내었다. 그러나 활성제 첨가에 따라 재색의 녹색화 문제가 발생하였는데, 앞으로 이러한 문제점을 해결하기 위한 연구가 진행되어야 할 것이다. 또한, 앞으로 본 연구를 통해 개발된 변색제거 방법의 현장 적용을 위한 후속 연구도 필요하다고 본다.

#### ABSTRACT

The feasibility of using bleaching treatments for removing fungal stain was evaluated on heavily stained radiata pine sapwood. Sodium chlorite and sodium hypochlorite appeared to destain fungal discoloration by providing proper treatment conditions (chemical concentration, treatment temperature, and treatment time), while hydrogen peroxide did not remove fungal stain under the bleaching regimes evaluated. The addition of sodium silicate and sodium hydroxide in the hydrogen peroxide solution as a buffer could remove fungal discoloration completely; however, the color of wood surface turned faint green after

\*1 접수 2002년 2월 6일, 채택 2002년 7월 15일

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2000-041-G00071).

\*2 고려대학교 생명환경과학대학, College of Life and Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-701, Korea.

\*3 진주산업대학교 임산공학과, Department of Forest Products Engineering, Jinju National University, Jinju 660-758, Korea

\*4 Department of Wood Science, University of British Columbia, Vancouver, B.C. Canada V6T 1Z4

† 주저자(corresponding author): 김규혁(e-mail: lovewood@korea.ac.kr)

bleaching, thereby reducing the lightness of bleached samples. The results suggest that hydrogen peroxide bleaching could be a feasible method for removing fungal discoloration of stained radiata pine sapwood, although further research is needed to solve the problem of color change after bleaching. Also, further tests under field conditions are recommended.

**Keywords:** bleaching, fungal stain, radiata pine sapwood, sodium chlorite, sodium hypochlorite, hydrogen peroxide

## 1. 서 론

목재의 생물학적 변색은 역학적 성질은 거의 영향하지 않으나 목재 고유의 미적 가치를 상실시켜 목재 업계에 막대한 경제적 손실을 초래한다. 따라서 생물학적 변색은 제재 직후 신속한 열기건조를 실시하거나 또는 신속한 건조가 불가피한 경우에는 방미처리를 실시함에 의해 예방되어야 한다(Zabel and Morrell, 1992). 그러나 국내의 현실을 보면, 고가의 특수 제재목이나 화장단판을 제외하고는 변색예방을 위한 어떠한 조치도 취하지 않기 때문에 상당량의 목재가 변색되어 저부가 용도, 예를 들어 건축가설재, 토틀판, 일회용 파렛트용 목재 등으로 싸게 판매하고 있는 실정이다. 따라서 불가피하게 발생한 균 변색을 제거하여 목재 고유의 색상을 최대한 회복시켜 줌으로써 제재목의 상품가치를 제고할 수 있는 변색제거 기술의 개발 및 보급이 시급한 실정이다.

일반적으로 변색은 화학약품을 이용한 표백에 의해 제거가 가능한 것으로 알려져 이에 대한 연구들이 일부 수행되었으며(Bounous and Carter, 1983; Hulme, 1975; Lee *et al.*, 1995), 국내에는 외국에서 수행된 연구결과가 일부 소개되는 정도에 그치고 있다(공, 1992). 참고로 변색제거 기술 개발에 대한 외국의 연구가 예상외로 많지 않은 이유는 변색방제가 제대로 되기 때문에 변색제거에 대한 필요성이 그 만큼 적기 때문이라 사료된다. 변색의 색은 원인 균의 종류에 따라 상이할 뿐만 아니라 표백에 의한 재색의 회복 정도가 변색 목재의 수종에 따라 상이하기 때문에 외국의 연구결과를 국내 사용 수종에 그대로 적용하는 것은 문제가 있다고 본다. 따라서 변색제거 기술의 개발도 국내에서 문제가 되는 변색 원인균과 사용 수종에 적

합한 기술이어야 할 것이다.

본 연구는 국내 사용량이 가장 많으면서 균 변색에 매우 예민한 라디에타소나무(*Pinus radiata* D. Don) 제재목의 균 변색 제거기술을 개발하기 위하여 수행되었다. 실제 자연 상태에서 변색된 제재목의 변색 부위를 표백·제거할 수 있는 적정 표백제의 종류와 최대 표백효과를 발휘할 수 있는 이들의 처리조건을 구명하여 본 보에 보고한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 변색시편의 준비

자연상태에서 심하게 변색된 라디에타소나무 변재부 제재목으로부터 횡단면의 크기가 5mm(두께)×50mm(폭)이고 길이가 50mm인 시편을 준비한 후, 색차계(Color Techno System, Co, Model: JP 7200F)를 이용하여 각 시편의 표백 전 색도값(CIE L\*a\*b\*)을 측정하였다.

### 2.2. 표백처리

25, 40, 60, 80℃로 조정된 과산화수소, 아염소산나트륨, 차아염소산나트륨 1.0, 2.5, 5.0% 수용액에 변색시편을 3, 6, 9시간 침지함에 의해 표백을 실시하였다. 침지가 종료되면 시편을 증류수로 수 차례 세척한 후 기건시켜 표백 전 색도값이 측정되었던 위치와 동일한 위치에서 표백 후 색도값을 측정하였다.

### 2.3. 변색제거 정도 판정

일반적으로 표백에 의한 변색제거 정도는 식 (1)에 의해 계산되는 변색시편의 표백 후 백색도(whiteness; W)와 무변색 시편의 백색도를 비교함에 의해 판정한다. 그러나 표백에 의한 크로마틱 지수  $a^*$ 와  $b^*$ 의 변화가 일정하지 않은 관계로 표백에 의해 실제 변색이 제거된 경우에도 표백 후 백색도가 표백 전 백색도보다 낮은 경우가 나타나는 문제점이 발견되어 백색도를 이용한 변색제거 정도 판정은 불가능하였다. 그리고 Lee 등(1995)이 사용한 식 (2)에 의해 계산되는 백색도 역시 표백에 의한 크로마틱 지수인  $b^*$ 의 변화가 일정하지 않은 관계로 백색도를 이용한 변색제거 정도 판정은 불가능하였다. 따라서 본 연구에서는 표백이 주로 목재의 명도를 영향을 주는 점에 착안하여 식 (3)의 표백 전후의 명도지수  $L^*$ 의 차이( $\Delta L^*$ ), 즉 표백에 의한 명도 개선정도에 의해 변색제거 정도를 판정하였다. 표백 전후 변색시편의 육안관찰 결과와 표백에 의한 명도지수 차이를 비교한 결과, 명도지수 차이가 8 이상이면 표백에 의한 변색제거가 가능한 것으로 간주하였다.

$$W = 100 - \{[(100 - L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]\}^{1/2} \quad (1)$$

$$W = L^* - b^* \quad (2)$$

$$\Delta L^* = L^*_a - L^*_b \quad (3)$$

$L^*_a$  : lightness measured after bleaching

$L^*_b$  : lightness measured before bleaching

### 2.4. 활성제 첨가에 따른 과산화수소의 변색제거 효과

염소계 표백제는 변색제거를 위한 표백효과에 관계 없이 환경오염을 일으킬 수 있는 문제점을 지니고 있다. 따라서 단독처리시 변색제거 효과가 뛰어나지 않은 과산화수소에 활성제(buffer)를 첨가하여 변색제거 효과의 개선 여부를 조사하였다. Table 1에 보여주는 다양한 농도로 조정된 규산나트륨과 수산화나트륨의 혼합물을 활성제로 2.5% 과산화수소 수용액에 첨가하여 온도를 60℃로 조정한 후 변색시편을 3시간

침지하였다. 변색제거 정도는 2.3항에 제시된 명도지수의 개선정도에 의해 판정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

과산화수소 표백에 의한 변색제거는 본 실험에서 적용된 어떠한 조건에서도 불가능하였으나 아염산나트륨과 차아염소산나트륨 표백에 의한 변색제거는 약제농도, 처리온도, 처리시간의 조절에 의해 가능하였다(Fig. 1). 과산화수소 표백의 경우, 약제농도, 처리온도, 처리시간을 증가시키면 명도지수가 약간 개선되었으나 이는 변색제거에 의한 개선이 아니라 처리용 시편에 일부 포함된 미변색 부위의 표백에 의해 발생하는 현상으로 밝혀졌다. 아염소산나트륨 표백의 경우, 약제농도와 처리시간에 관계없이 60℃ 이하의 온도에서는 표백에 의한 변색제거가 불가능하였다. 그러나 80℃ 온도가 적용된 경우에는 명도지수의 급격한 개선이 이루어지면서 변색제거가 가능하여 처리온도 조건이 아염소산나트륨의 표백효과에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 약제농도와 처리시간을 증가시키면 명도지수가 약간 개선되기는 하나 단지 약제농도와 처리시간 조절에 의해서는 원하는 변색제거가 불가능하였다. 따라서 아염소산나트륨 표백을 이용한 변색제거는 80℃로 가열된 1% 아염소산나트륨 수용액에 변색 목재를 6시간 침지함에 의해 가능하다고 할 수 있다. 차아염소산나트륨 표백의 경우, 처리온도 80℃의 경우를 제외하고는 본 실험에서 적용된 최저 처리조건에서 표백 전후의 명도지수 차이가 8 이상으로 변색제거가 가능하였다. 처리조건이 강화되면 표면 리그닌 열화에 의한 표면섬유의 분해 문제와 처리온도 증가에 따른 재색의 농색화 문제가 발생하기 때문에 변색제거를 위한 차아염소산나트륨 표백처리에는 저농도 약제를 이용하여 40℃ 또는 그 이하의 온도조건에서 3시간 이하로 실시하여야 할 것으로 판단된다. 참고로 문화재 복원용 소나무 원목의 변색제거를 위하여 차아염소산나트륨을 유효성분으로 하는 공업용 락스를 사용하는 현장 종사자들에 의하면 변색제거 후 목재가 물러지면서 가공시 문제가 발생한다고 하는데, 이러한 현상은 표면섬유의 분해와 관련되

Table 1. Effect of buffer treatment using sodium silicate and sodium hydroxide on removing fungal stain in stained radiata pine samples treated with 2.5% hydrogen peroxide\*<sup>1</sup>

Concentration (%)		Before bleaching			After bleaching			Improvement in lightness (%)
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	NaOH	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
0	0	68.52	1.29	14.13	73.26	-0.12	14.20	4.74
1	0	67.09	1.29	11.57	85.16	-1.70	11.85	18.08
1	0.5	67.04	1.12	11.31	85.45	-1.92	14.34	18.42
1	1	66.47	2.01	13.13	82.77	-1.79	16.81	16.29
1	2	66.54	1.43	12.34	79.21	-1.13	23.09	12.67
1	3	66.55	1.63	13.07	78.48	-0.68	23.62	11.93
2	1	66.56	1.95	12.83	83.97	-1.91	16.86	17.41
2	2	66.60	1.99	14.29	80.19	-1.07	23.81	13.58
2	3	66.63	1.83	13.29	74.71	0.01	23.72	8.08
3	1	66.66	1.82	14.09	83.90	-2.21	17.79	17.25
3	2	66.70	2.04	13.97	79.60	-1.56	23.05	12.91
3	3	66.70	1.82	13.44	75.80	-0.64	24.58	9.10

\*<sup>1</sup> Values represent means of five specimens.

여 표면경도가 약해지기 때문이라 사료된다.

활성제가 첨가된 과산화수소로 표백한 결과, 규산나트륨 만을 단독으로 첨가하였을 경우를 포함하여 규산나트륨과 수산화나트륨의 혼합 첨가의 경우에도 활성제의 농도에 관계없이 모든 처리조건에서 표백 전후의 명도지수 차이가 8 이상으로 변색제거는 가능하였다(Table 1). 규산나트륨 농도를 1% 이상으로 증가시켜도 뚜렷한 명도 개선은 나타나지 않았으며, 일정한 규산나트륨 농도 조건에서는 수산화나트륨 농도가 증가할수록 재색이 어두워지면서 명도 개선 정도가 떨어졌다. 이렇게 활성제 첨가에 따른 과산화수소의 산도(pH) 변화를 이용한 표백은 염소계 표백제인 아염소산나트륨과 차아염소산나트륨의 표백효과보다 우수하였으나 변색제거 후 재색이 옅은 녹색을 띠는 문제점이 발생하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 (+)이면 적색, (-)이면 녹색을 나타내는 크로마틱 지수 a\*가 표백처리 후에 (-)로 변함이 이를 입증해준다. 표백 후 목재가 녹색을 띠는 문제점을 해결하기 위하여 표백처리 후 1% 초산을 중화제로 이용하여 목재표면에 남아 있는 활성제 성분들의 중화를 시도하였다. Table 2에 보여주는 다양한 농도로 조정된 규산나트륨과 수산화나트륨의 혼합물을 2.5% 과산화

수소 수용액에 첨가하여 온도를 60°C로 조정한 후 변색시편을 3시간 침지하였다. 침지가 종료되면 시편을 증류수로 수 차례 세척하고 1% 초산에 10초간 침지하였다가 15분간 실내에 방치하고 다시 증류수로 세척하여 시편을 기건시킨 후 색도를 측정하였다. 수산화나트륨이 첨가되지 않거나 0.5% 첨가된 경우에는 녹색이 제거되지 않았으나 수산화나트륨 농도가 1% 또는 그 이상인 경우에는 Table 2에서 볼 수 있듯이 a\*값이 (+)값을 가지면서 녹색이 제거되었다. 그러나 수산화나트륨이 첨가농도가 1% 또는 그 이상인 경우에는 표백 후 목재의 색이 중화처리 전보다 어두워지면서 중화제를 사용하지 않는 경우보다 L\*값의 항상 정도가 심각하게 낮아지는 경향을 보였다(Table 2). 본 실험의 결과, 1% 규산나트륨과 1% 수산화나트륨 혼합물을 활성제로 과산화수소에 첨가하여 표백 후 1% 초산을 중화제로 사용함에 의해 재색이 녹색을 띠지 않으면서 변색제거가 가능한 것으로 나타났다. 앞으로 본 연구를 통해 개발된 변색제거 방법의 현장 적용을 위한 실험과 다양한 활성제와 중화제의 종류 및 처리농도와 표백처리 조건(과산화수소의 농도, 처리온도, 처리시간)을 변수로 경제적인 변색제거 기준을 마련하기 위한 후속 연구가 필요하다고 본다.

Table 2. Effect of neutralization treatment using 1% acetic acid on removing greenish color of samples treated with 2.5% hydrogen peroxide and sodium silicate/sodium hydroxide buffer\*<sup>1</sup>

Concentration (%)		Before bleaching			After bleaching			Improvement in lightness (%)
NaSiO <sub>3</sub>	NaOH	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
1	0	70.07	1.68	13.65	87.15	-1.74	14.07	17.08
1	0.5	70.07	1.83	14.52	86.44	-1.21	16.78	16.38
1	1	70.17	1.91	14.63	78.35	0.61	22.16	8.18
1	2	70.16	1.98	14.57	74.26	0.27	25.80	4.10
1	3	70.17	1.94	14.69	69.92	1.79	26.12	-0.24

\*<sup>1</sup> Values represent means of five specimens.

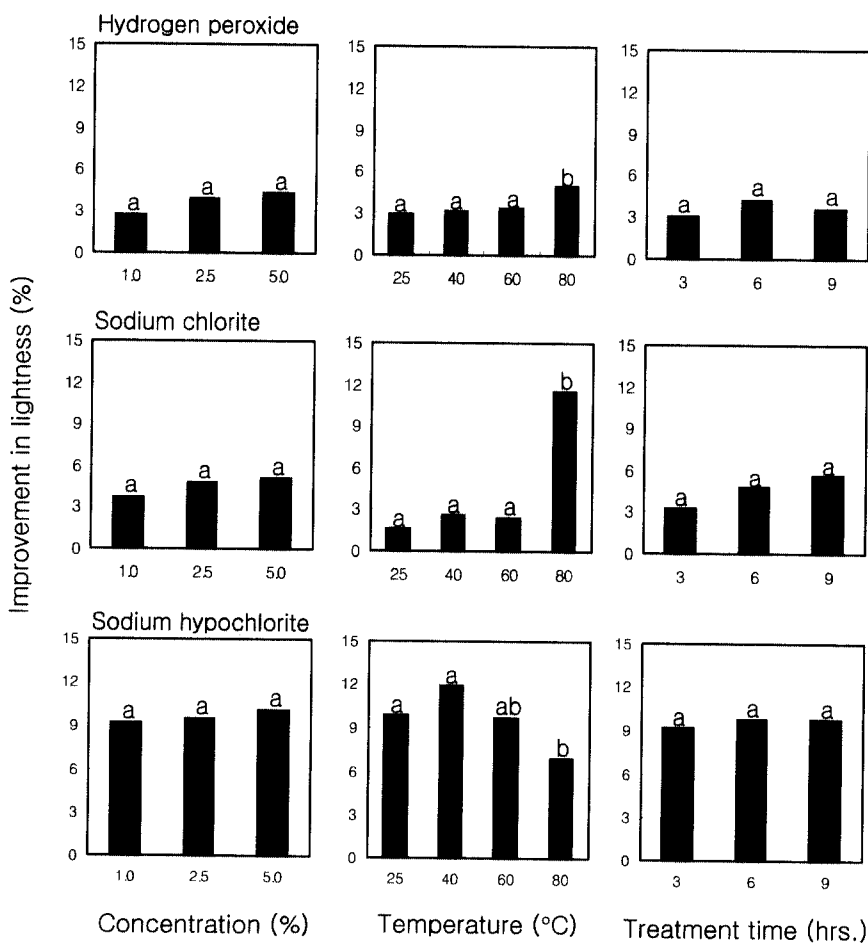


Fig. 1. Effect of the concentration of bleaching solution, treatment temperature, and treatment time on mean improvement in lightness, when other treatment conditions were combined. Bars with same letter are not significantly different(Duncan's multiple range test,  $\alpha = 0.05$ ).

## 4. 결 론

아염소산나트륨 표백을 이용한 변색제거는 80℃로 가열된 1% 아염소산나트륨 수용액에 변색 목재를 6시간 침지함에 의해 가능하였으나 차아염소산나트륨 표백은 본 실험에서 적용된 최저 표백조건(40℃ 또는 그 이하의 온도의 1% 차아염소산나트륨 수용액에 3시간 이하 침지)에서도 완벽한 변색제거가 가능하였다. 단순히 표백조건의 조절만으로는 과산화수소를 이용한 변색제거는 불가능하였으나, 활성제로 규산나트륨과 수산화나트륨을 적절한 농도를 첨가할 경우에는 염소계 표백제 이상의 탁월한 변색제거 효과를 발휘하였다. 활성제 첨가로 인해 표백 후 재색이 녹색을 띠는 것을 해결하기 위해 사용된 중화제인 초산의 효과는 첨가농도에 따라 상이하였으나 효과가 두드러지지 않는 것으로 밝혀졌다.

## 참 고 문 헌

1. Bounous, E. P. and R. M. Carter. 1983. Wood bleaches and bleaching methods. In: Proc. Finishing eastern hardwoods (R. M. Carter ed.). 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 Journal* 45(3): 56~60.
4. Zabel, R. A. and J. J. Morrell. 1992. Wood microbiology: Decay and its prevention. Academic Press, Inc. San Diego, CA, U. S. A. 476 pp.
5. 공영토. 1992. 목재의 조색기술. 목재공학 20(4): 85~102.