

## CCA 방부처리 목재로부터 크롬, 구리 및 비소의 용탈 특성

김 희 갑\*, 김 동 진

강원대학교 자연과학대학 환경과학과

### Characteristics of Chromium, Copper, and Arsenic Leaching from CCA-Treated Wood

Hekap Kim\* and Dong-Jin Kim

Department of Environmental Science, College of Natural Sciences,  
Gangwon National University, Chuncheon, Gangwon-do 200-701, Korea

#### ABSTRACT

A laboratory experiment was conducted to study the characteristics of leaching of Cr, Cu, and As from chromated copper arsenate (CCA)-treated wood. The wood species tested was hemlock spruce (10 cm × 10 cm × 10 cm cube). The leaching experiment was conducted over 60 days using 1 L of leachants whose pHs were adjusted to 2.0, 3.7, and 5.6, respectively with nitric acid, and also using lake water, according to the OECD guideline. Each leachate was analyzed for Cr and Cu using flame-AAS, and for As using vapor generation-AAS. Three metals were leached at the highest levels at pH 2.0 but almost at similar levels at the other conditions. Cumulative quantities over 60 days of a leaching period were in order of As > Cu > Cr. As was predicted to leach with an increase in flux over a 10 year period, while Cr and Cu fluxes were predicted to decrease with time. This result suggests that arsenic can pose a health risk to humans over a long period of time, when CCA-treated wood is used for building facilities (e.g., playgrounds, residential purposes, etc.) with which humans frequently contact.

**Key words** : acidity, As, CCA, leaching, wood

#### 서 론

1930년대 영국에서 개발된 CCA (chromated copper arsenate)는 크롬(Cr), 구리(Cu) 및 비소(As)의 산화물로 구성된 방부제이다(AWPA, 1999). Cu 및 As는 각각 살균 및 살충 역할을 하고, Cr은 두 성

분을 셀룰로오스 및 리그닌과 같은 나무의 구성 물질에 고착시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다(Bull, 2000). 우리나라에 CCA 방부목재가 도입된 것은 1980년대이며, CrO<sub>3</sub>, CuO 및 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 구성비가 47.5, 18.5 및 34.0%인 CCA-3호가 가장 널리 사용되어 왔다. CCA로 방부처리된 목재는 데크, 야외용 의자 및 탁자, 다리, 목조 주택, 울타리, 어린이 놀이터 등 실외에서 다양한 목적으로 널리 사용되었다.

그런데, CCA 방부 목재 시설물로부터 용탈된 성

\* To whom correspondence should be addressed.  
Tel: +82-33-250-8577, Fax: +82-33-251-3991  
E-mail: hekapkim@hotmail.com

분이 수서생물인 조류에 강한 독성을 나타낸다는 것이 보고되면서 (Stauber and Florence, 1987), 1990년대 초부터 미국, 캐나다, 호주, 뉴질랜드 등에서 CCA 성분의 용탈 특성에 대한 연구가 수행되어, CCA 방부목재 사용으로 인한 환경오염 가능성이 제기되어 왔다 (Warner and Solomon, 1990; Cooper, 1991; Breslin and Adler-Ivanbrook, 1998). 반면에 국내에서는 목재 방부제의 정착 특성, CCA 성분의 용탈 특성, 방부목재의 폐기 등에 관한 연구가 일부 수행되었지만, CCA 방부목재로부터 CCA 성분이 용탈되어 인접 환경을 오염시킬 가능성 아주 높지는 않은 것으로 보고되었다 (김규혁 등, 2003).

이와 같은 용탈실험은 어떠한 방법에 의해 실시하느냐에 따라 그 결과가 크게 다를 수 있다. American Wood Preservers' Association (AWPA)는 탈이온수 (deionized water)를 사용한 용탈 방법을 제시하고 있는 반면에 (AWPA, 1997), 미국 EPA에 의해 개발된 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) (EPA, 1992), SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) (EPA, 1994) 및 MEP (Multiple Extraction Procedure) (EPA, 1988)에서는 각각 pH 4.93 (초산), 4.20 (황산과 질산) 및 3.0 (초산)을 사용하는 용탈실험 방법을 제시하고 있다. 반면에, OECD에 의해 개발된 방법에서는 용탈 조건에 맞게 탈이온수를 사용하여 pH를 맞추어 제조하되, 특별한 조건이 없는 경우에는 pH 5.5~5.8의 조건 하에서 실험하는 것을 권장하고 있다 (OECD, 2003). 따라서 각기 다른 pH 조건 하에서 실시된 용탈실험에서 얻어진 용탈량과 용탈 패턴의 결과는 크게 다를 수 있다.

이와 같은 용탈실험을 실시할 때 용탈액의 pH를 산성으로 조절해야 하는 이유는, 방부목재가 실외에 사용될 때 강우와 접촉하는 것을 모사하기 위함이다. 우리나라 강우의 pH는 강우 시기와 지역에 따라 차이가 있기는 하지만, 대부분의 경우 연평균 5.6 이하의 산성을 나타내고 있으며, 낮은 경우에는 3.5까지도 기록하였다.

이 연구에서는 최근에 발표된 OECD ESD의 지침에 (PECD, 2003) 따라 목재 시편을 제작하여 가압 방부처리한 후, 방부목재로부터 용탈되는 유효 성분을 용탈시간, 온도 및 pH로 구분하여 용탈 조건에 따른 용탈량과 용탈 패턴을 평가하였다. pH의 조절에는 질산이 사용되었으며, 선택한 pH는 2.0,

3.7 및 5.6이었고 온도는 20°C이었다. 또한 방부목재가 호소수와 같은 담수와 접촉하여 사용되기도 하기 때문에, 호소수를 직접 용탈 용매로 사용해서도 용탈실험을 실시하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 목재 시편 제작

용탈실험에 사용된 목재는 솔송나무 (hemlock spruce)였고, 시중에서 구입하여 10 cm × 10 cm × 10 cm의 규격으로 재단하였다. 가압 방부처리 전에 목재를 충분히 건조시킨 후, (주)중동에 의뢰해 Kopper Arch Co. (말레이시아)로부터 수입한 CCA-3호로 처리하였다. 처리과정을 요약하면 다음과 같다. 전배기 (pre-vacuum) 과정을 통해 목재 중에 함유되어 있는 공기를 빼낸 후에, 2% CCA 용액에 30분 동안 담그고, 15 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 300분 동안 가하여 CCA 성분을 침윤시킨 후, 600 mmHg에서 30분 동안 후배기 (post-vacuum) 과정을 통해 과잉의 방부액을 빼냈다. 그런 후에 자연 기후의 조건에서 3주 동안 양생하고 건조하여, 방부제의 유효 성분들이 목재 내에 정착하도록 처리하였다.

### 2. 용탈실험

OECD (2003)에서는 강우에 의한 용탈실험 시 접촉 매질과 수용 환경 매질이 각각 강우 및 토양일 경우에는 목재 면적/목재 부피의 비가 40 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>가 되도록 하고, 그렇게 하는 것이 어려울 경우에는 10 cm × 10 cm × 10 cm의 정육면체로 실험하도록 하고 있다. 용탈 온도는 20 ± 2°C, 그리고 초기부터 종기까지 총 60일이 되도록 총 11회에 걸쳐 용탈실험을 하도록 하고 있다.

용탈액의 pH는 3차 초순수에 질산 (Wako Chemicals Co., 일본)을 가해 각각 2.0, 3.7 및 5.6으로 조절하였으며, CCA 방부목재와 자연수와의 접촉을 모사하기 위해 강원도 춘천의 의암호의 물을 채취한 후 별도의 처리 없이 실험에 사용하였다. 각 조건마다 세 번씩 반복하였으며, 또한 조건별로 대조군으로 방부처리되지 않은 목재 시편을 동일한 조건에서 용탈실험 하였다.

방부처리한 목재 시편은 직경 5 cm, 높이 20 cm

크기의 원통형 유리 수조에 넣고 1 L의 용탈액을 가한 후, 목재 전체가 용탈액에 잠기게 하기 위해 플라스틱 막대로 위에서 누른 상태에서 용기의 뚜껑을 닫은 후 테이프로 밀봉하였다. 각 용기는 진탕배양기(Vision Scientific Co., 한국)에 넣고 20°C, 10 rpm에서 초기부터 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50 및 60일까지(실험 간격은 각각 1, 1, 2, 2, 2, 2, 10, 10, 10, 10일) 용탈실험을 실시하였다. 각 용탈 기간이 종료될 때마다 용탈액의 pH를 측정하였으며, 각 용탈액의 부피를 측정해 용탈량을 보정하였다.

### 3. 시료의 분석

각 용탈액은 여과지(No. 3, 공극 크기 6 µm, Whatman)로 여과하고 질산을 가하여 산의 농도가 약 1% 정도 되게 한 후, AAS (SpectrAA 400, Varian Inc., USA)로 Cr, Cu 및 As에 대하여 분석하였다. 금속의 농도가 높아 대부분의 경우 50~100배 희석한 후 분석하였으며, 3회 반복하여 분석한 결과의 평균을 자료의 분석에 사용하였다. Cr 및 Cu에 대한 분석은 flame-AAS에 따라 실시하였다(U.S. EPA, 1998). 반면에 As에 대한 분석은 hydride generation-AAS (Øygaard *et al.*, 1999)를 수정하여 분석하였으며, 이를 요약하면 다음과 같다. 시료 5 mL를 40 mL의 유리용기에 넣고, 초순수로 약 20 mL까지 채운 후 진한 염산(37%, 동우화인, 한국) 5 mL를 가하였다. 여기에 20%의 L(+)-ascorbic acid (Wako Chemical Co., 일본) 수용액 5 mL와 50% KI (Junsei Chemical Co., 일본) 용액 2 mL를 가한 후, 증류수를 넣어 40 mL까지 채우고 60°C에서 20분 동안 가열하였다. 이와 같이 준비된 시료는 VGA-76 (Varian)을 사용하여 0.6% NaBH<sub>4</sub>+0.5% NaOH 및 10 N HCl로 As를 arsine (AsH<sub>3</sub>) 형태로 환원시킨 후 AAS로 분석하였다.

### 4. 정도관리

이 연구에서는 분석 자료의 질을 확보하기 위해 다음과 같은 정도관리 과정을 실시하였다. 추출, 전처리 및 분석에 사용된 플라스틱 및 유리 용기는 수돗물로 씻은 후 증류수로 헹궈주고, 이어서 20%의 질산(HNO<sub>3</sub>) 및 초순수로 세척하여 오염을 최소화하였다. 질산과 염산은 유해금속 측정용(Wako Chemical Co., 일본) 또는 반도체급(동우화인, 한국)

으로 사용하였다. 분석 과정 중에 기기의 안정성을 점검하기 위해 매 10개의 시료마다 중복 시료 및 외부 표준시료를 분석하였다.

각 성분에 대한 방법검출한계(MDL)는 다음의 방법에 따라 결정하였다. 먼저 reagent blank에 대해 10번 반복하여 측정된 값의 표준편차(standard deviation, SD)를 구한 후에, 이 값에 3을 곱하여 기기검출한계(instrument detection limit, IDL)를 구하였다. 이 IDL의 3배에 해당되는 농도의 표준용액을 만든 후에, 일곱 번의 반복 측정을 하여 얻은 결과의 SD를 구하고, 이 값에 3.14를 곱하여 MDL을 구하였다(즉, MDL=3.14×SD). Cr, Cu 및 As에 대한 MDL은 각각 0.1, 0.2 및 0.002 mg/L이었다. 또한 매질에 표준물질을 spike하여 두 번 반복 분석하여 얻은 재현성(relative percent difference, RPD%)은 Cr, Cu 및 As에 대해 각각 0.8, 2.7 및 0.5%이었다.

### 5. 누적용탈량, 플럭스 및 배출계수 산정

각 용탈조건에서 얻어진 자료들을 이용하여 목재 단위면적 당 일정한 시간 간격에 용탈된 총량 [ $Q_d(\Delta t)$ , mg/m<sup>2</sup>], 단위면적 당 실험 초기부터 일정한 시간까지 용탈된 누적용탈량 [ $Q_c(t)$ , mg/m<sup>2</sup>],  $Q_d(\Delta t)$ 를 일정한 시간 간격( $\Delta t$ )으로 나눈 플럭스 [Flux( $\Delta t$ ), mg/m<sup>2</sup>/d]를 계산하였으며, 이를 식으로 나타내면 다음과 같다(OECD, 2003).

$$Q_d(\Delta t) = \frac{C \cdot V_{\text{leachate}}}{A_{\text{wood}}} \quad (\text{Equation 1})$$

$$Q_c(t) = \sum_{j=\Delta t_1}^{\Delta t_n} Q_d(\Delta t)(j) \quad (\text{Equation 2})$$

$$\text{Flux}(\Delta t) = \frac{Q_d(\Delta t)}{\Delta t} \quad (\text{Equation 3})$$

여기에서

C: 어떤 시점  $t_n$ 에서 용탈액 중 방부제 성분의 농도(mg/L)

$V_{\text{leachate}}$ : 용탈액의 부피(L)

$A_{\text{wood}}$ : 목재 시편의 표면적(m<sup>2</sup>)

각 측정 시점  $t$ 에서 용탈된 각 성분의 누적용탈량은 그림으로 나타내었다. 또한 각 시간 간격( $\Delta t$ )에 대한 평균 일일 플럭스인 Flux( $\Delta t$ )를 ' $\Delta t$ '의 평

균 시간'에 대한 그래프로 나타냈다. 여기에서  $\Delta t$ 의 평균 시간은  $t_i + (t_{i+1} - t_i)/2$ 로 계산하였다. 이를 log 스케일로 바꾸어 표현하면 거의 직선에 가까운 그림으로 표현하여 시간의 경과에 따른 Flux( $\Delta t$ )의 변화 경향을 쉽게 파악할 수 있다(OECD, 2003).

실험적인 Flux( $\Delta t$ )= $f(t)$ 에 대한 log 스케일의 그래프, 즉  $\log_{10} \text{Flux}(\Delta t) = f(\log_{10} t)$ 에서 모든 측정 점들은 일반적으로 규칙적인 분포를 보인다. 여기에서 서부터 2차 단순 다항회귀식을 사용하여 배출계수  $a$ ,  $b$  및  $c$ 를 구한 후, 10년 동안에 걸친 Flux( $\Delta t$ )의 변화를 예측하였다(OECD, 2003).

$$\log_{10} \text{Flux}(\Delta t) = a + b \log_{10}(t) + c \log_{10}(t)^2$$

(Equation 4)

## 결과 및 고찰

### 1. 용탈액의 pH 및 농도의 변화

질산으로 pH를 조절하여 용탈액을 만들어 실시한 용탈실험에서 용탈액의 pH는 모든 조건에서 초기에 비해 증가하였다. pH 2.0 및 5.6에서는 변화가 작은 편이어서 각각 최대 2.7(1일) 및 6.5(60일)까지 증가한 반면에, pH 3.7에서는 모든 기간에 대한 용탈액의 pH가 5.3~6.3의 범위로 크게 증가하였다. 그 결과 pH 3.7 및 5.6의 조건에서 초기의 pH는 1.9만큼의 차이가 났지만, 용탈실험 종료 시 pH는 서로 유사한 값을 나타냈다. 그렇지만 호소수에서는 초기의 pH인 7.0에 비해 모든 시료에서 pH가 오히려 감소하여 5.9~6.6의 범위를 나타냈다.

기존의 다른 연구자들에 의한 용탈실험에서는 용탈액의 pH 변화에 대한 언급이 전혀 없었지만, 아마도 이 연구와 유사한 결과를 나타냈을 것으로 추정된다. pH가 증가한 이유는 분명하지는 않지만, 다음과 같이 설명할 수 있다. 본 연구에서 시편으로 사용한 목재는 침엽수로서 리그닌이 약 20~30% 정도 함유되어 있다(황병호, 2004). 반면에 염기성을 나타내는 질소 원소는 단지 0.05~0.4% 정도만 함유되어 있다. 그렇지만, 1% 미만의 소량으로 존재하는 석회(CaO)가 물에 의해  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 되고, 이것이 질산과 반응하면서 pH를 증가시킨 원인이 되었다고 생각된다. 이와는 달리 pH가 중성인 호소수의 경우에는 석회의 용탈이 상대적으로 적은 반면에, 자연수 중에 존재하는 구리이온과 같은

양이온들이 리그닌 중에 함유된 phenoxide 작용기와 착물을 생성하면서 수소이온의 해리를 용이하게 하여 pH가 다소 감소하는 결과가 나타나지 않았을까 생각된다. 그렇지만, 그 원인을 밝히기 위해서는 별도의 연구가 수행되어야 한다.

네 가지의 다른 조건 하에서 실시한 용탈실험에서 각 용탈액 중 Cr, Cu 및 As의 농도는 Table 1에 나타났다. 호소수를 사용한 경우에는 호소수 자체에 함유되어 있는 세 가지의 성분에 대해 분석하였는데, 농도가 Cr, Cu 및 As에 대해 각각 0.13, 0.12 및 3.4  $\mu\text{g/L}$ 로 매우 낮은 수준으로 존재하여 분석 결과인 mg/L 수준에 영향을 끼치지 않았지만, 이 값을 보정한 후에 자료를 분석하였다. pH 2.0의 조건에서 세 성분의 농도가 다른 조건에 비해 현저하게 높았으며, 나머지 세 조건에서의 용탈 농도는 각 성분마다 거의 유사한 수준을 나타냈다. 특징적인 것은 비소의 경우 초기에는 용탈 농도가 구리보다 낮은 수준이었으나, 시간이 경과할수록 농도가 증가해 pH 2.0에서는 50일 때부터, 3.7과 5.6에서는 6일째부터, 그리고 호소수에서는 5일째부터 구리의 농도보다 높은 것을 알 수 있다. 반면에, 크롬의 경우에는 용탈 기간 동안에 두드러진 농도의 변화가 없었으며, 구리 및 비소에 비해서도 낮은 농도로 용탈됨을 알 수 있다.

### 2. 누적용탈량 및 Flux

무기산과 호소수를 사용하여 용탈실험한 결과에

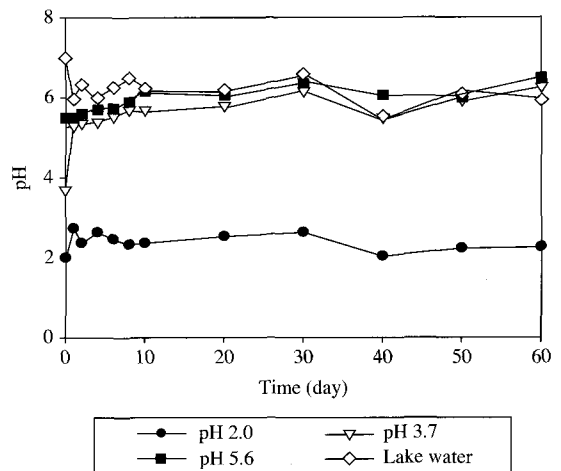


Fig. 1. Variation of pH values with leaching time (day).

대한  $Q_d(\Delta t)$ 를 Table 2에 나타냈다. 또한 이로부터 누적용탈량 [ $Q_c(t)$ ]과 플럭스 [Flux( $\Delta t$ )]를 계산하여 Fig. 2와 3에 나타냈다.

60일 동안의 누적용탈량 [ $Q_c(t)$ ]은 모든 조건에서 As>Cu>Cr의 순서로 뚜렷하게 나타났다. 또한 네 가지의 실험 조건 중 pH가 가장 낮은 2.0의 조건에서 세 가지 성분의 누적용탈량이 다른 세 조건에 비해 훨씬 높았다(Fig. 2). 반면에 pH 3.7, 5.6 및 호소수 간에는 누적용탈량이 거의 차이를 보이지 않았다(Fig. 2). 이로 미루어 볼 때, pH가 금속 성분의 용탈에 매우 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. pH 3.7, pH 5.6 및 호소수 간에 용탈량의 차이가 거의 없는 것은 초기에는 pH가 달랐지만, 용탈이

진행되면서 pH의 변화가 일어나 실험 종료 시점에 서는 pH가 거의 유사한 수준으로 되었기 때문이라고 할 수 있다(Fig. 1).

Fig. 3에서는 시간에 따른 flux( $\Delta t$ )의 변화를 log 값으로 변환하여 나타냈다. Cr(a)과 Cu(b)는 네 가지의 모든 조건에서 시간이 경과함에 따라 flux( $\Delta t$ )가 감소하는 경향을 보여주고 있다. 특히 Cu의 경우에는 Cr에 비해 경사도가 급한 것으로 미루어, 초기에는 높은 flux로 용탈되다가 시간이 경과함에 따라 flux가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 반면에 As(c)는 Cr 및 Cu와는 다르게 시간이 경과함에 따라 오히려 flux( $\Delta t$ )가 증가해 시간이 경과할수록 초기에 비해 점점 더 많이 용탈될 것이라는 것

**Table 1.** Leaching of chromium, copper, and arsenic from CCA-treated wood in four different conditions over the 60-day leaching period

Time (day)	Cr (mg/L)				Cu (mg/L)				As (mg/L)			
	pH 2.0	pH 3.7	pH 5.6	Lake water	pH 2.0	pH 3.7	pH 5.6	Lake water	pH 2.0	pH 3.7	pH 5.6	Lake water
1	5.5	0.68	0.77	0.73	36	4.6	4.1	3.5	8.9	1.8	2.1	2.8
2	4.9	0.50	0.43	0.39	28	2.2	1.9	1.3	7.5	1.3	1.3	1.2
4	7.3	0.54	0.57	0.51	35	2.4	2.5	1.6	8.4	2.1	2.3	2.4
6	6.6	0.45	0.44	0.41	33	2.0	1.8	1.3	8.1	2.7	2.6	2.5
8	5.4	0.40	0.38	0.32	30	1.1	0.84	0.56	10	3.7	3.0	2.7
10	4.8	0.36	0.36	0.31	22	0.84	0.66	0.24	10	3.9	3.3	7.1
20	13	1.2	1.2	1.3	47	3.1	4.0	3.1	22	7.9	11	19
30	17	0.91	0.96	0.98	65	1.2	1.7	2.7	53	12	11	16
40	22	0.64	0.67	0.83	76	1.6	1.5	2.4	56	15	15	17
50	19	0.41	0.40	0.38	51	0.75	0.48	0.96	87	31	36	26
60	17	0.29	0.38	0.38	44	0.32	0.78	1.0	224	22	30	23

**Table 2.** Total quantity [ $Q_d(\Delta t)$ ] of chromium, copper, and arsenic leached within a time interval per m<sup>2</sup> of wood area

Time (day)	Cr (mg/m <sup>2</sup> )				Cu (mg/m <sup>2</sup> )				As (mg/m <sup>2</sup> )			
	pH 2.0	pH 3.7	pH 5.6	Lake water	pH 2.0	pH 3.7	pH 5.6	Lake water	pH 2.0	pH 3.7	pH 5.6	Lake water
1	80	9.7	10.9	9.7	520	65	57	47	128	25	36	37
2	76	7.7	6.7	6.0	440	34	29	20	116	21	20	19
4	116	8.6	9.0	7.7	554	38	40	24	134	34	36	37
6	107	7.3	7.1	6.5	534	32	30	20	132	44	41	39
8	89	6.5	6.2	5.0	499	17	14	9	167	59	49	41
10	79	5.9	5.8	5.0	367	14	11	4	166	63	53	113
20	205	18.2	18.8	18.0	739	48	63	44	346	124	181	273
30	273	14.2	15.6	15.1	1047	19	27	41	850	182	182	238
40	360	10.4	10.9	13.2	1236	25	24	38	907	242	239	274
50	313	6.6	6.4	5.9	820	12	8	15	1414	497	583	403
60	278	4.9	6.2	6.0	734	5	13	16	3726	372	491	369

을 보여주었다.

### 3. 배출계수의 산정 및 flux 장기 예측

식 4의 2차 다항식에 의해 모델 계수  $a, b$  및  $c$ 를 구해 Table 3에 나타냈다. Cr 및 Cu에 대한 결정계수( $r^2$ )는 최저 0.797에서 최고 0.982의 높은 값을

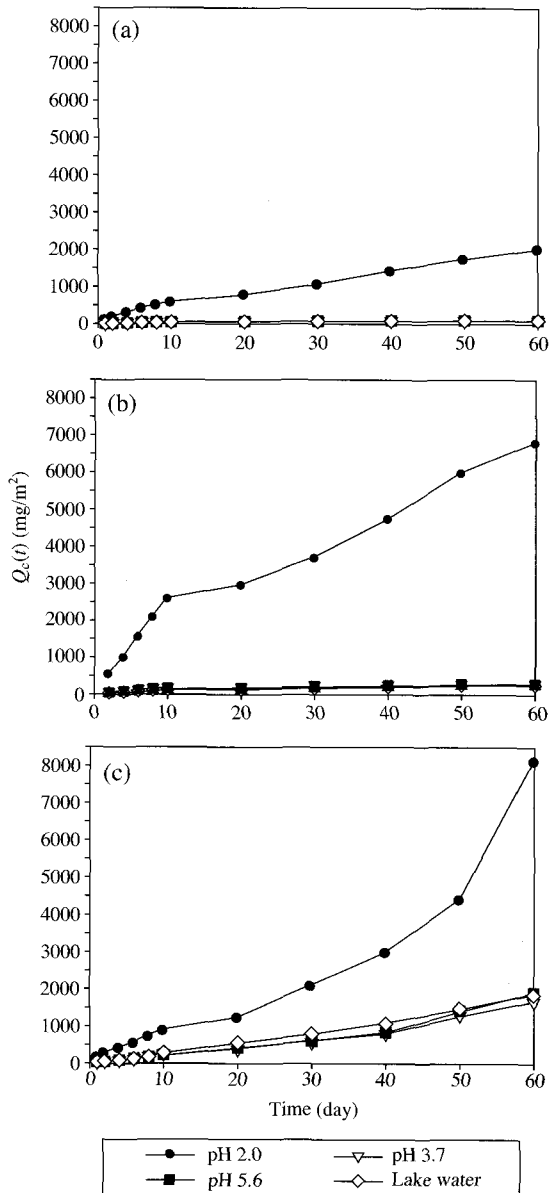


Fig. 2. Plots of the cumulative quantities of Cr (a), Cu (b), and As (c) at each measurement time point (day).

보인 반면에, As에 대한 결정계수는 0.202~0.544의 비교적 작은 값을 나타냈다.

위에서 구한 배출계수  $a, b$  및  $c$ 값을 사용하여 사용 초기부터 10년 동안의 flux( $\Delta t$ )를 예측하였다

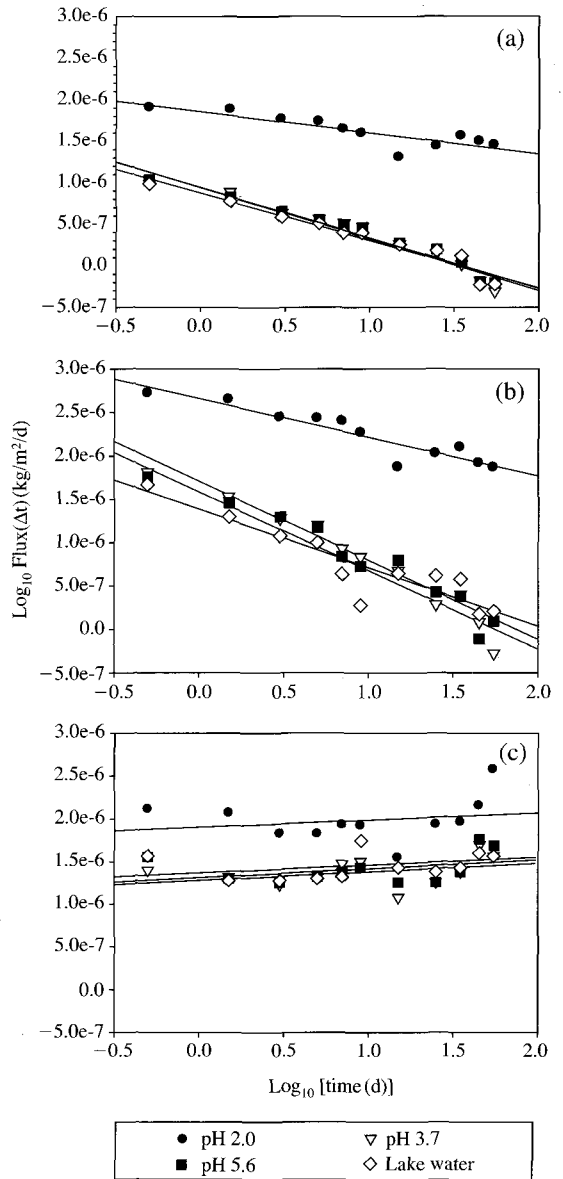


Fig. 3. Variations of the average daily flux( $\Delta t$ ) values of Cr (a), Cu (b), and As (c) during a time interval with time. The flux values for Cr and Cu decreased with time at four different conditions, whereas those for As increased with time.

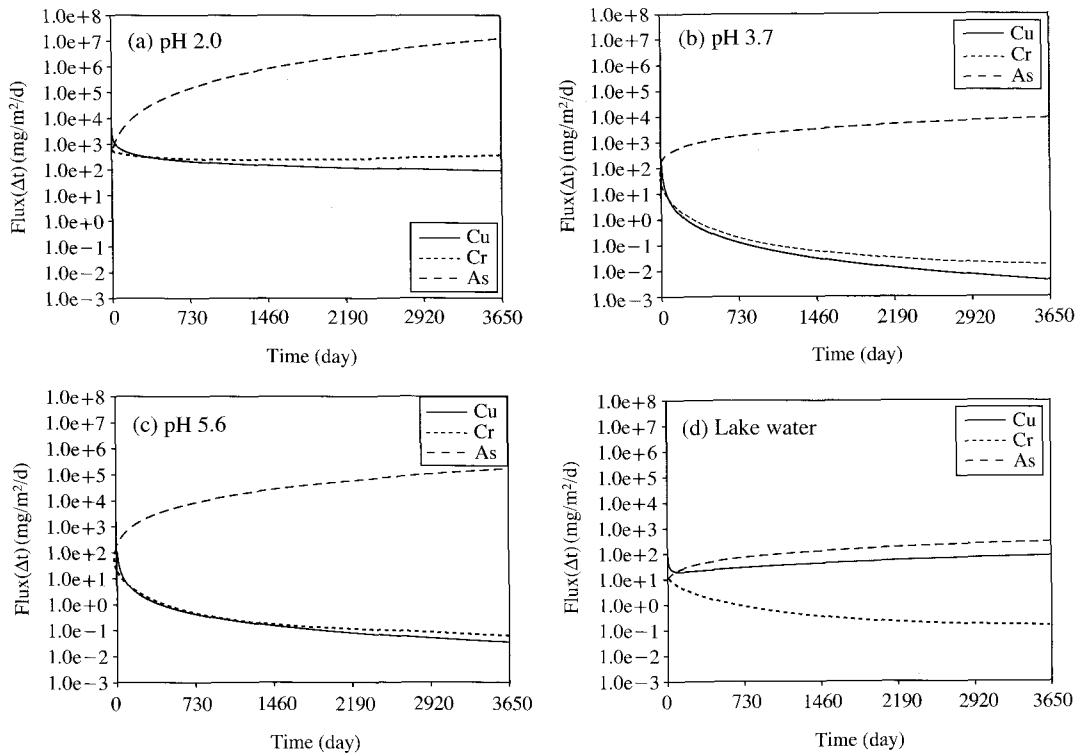
**Table 3.** Parameters *a*, *b*, and *c* determined by second-order simple polynomial regression equations at four experimental conditions

Condition	Metal	$\log_{10} \text{Flux}(t) = a + b \log_{10}(t) + c \log_{10}(t)^2$			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>r</i> <sup>2</sup>
pH 2.0	Cr	2.755	-0.487	-0.0054	0.905
	Cu	1.967	-0.471	0.0975	0.797
	As	2.221	-1.024	0.592	0.542
pH 3.7	Cr	1.772	-0.630	-0.229	0.982
	Cu	0.965	-0.297	-0.210	0.982
	As	1.414	-0.301	0.205	0.217
pH 5.6	Cr	1.729	-0.714	-0.130	0.946
	Cu	0.990	-0.403	-0.140	0.979
	As	1.537	-0.640	0.391	0.544
Lake water	Cr	1.670	-1.299	0.306	0.844
	Cu	0.940	-0.453	-0.0909	0.954
	As	0.147	-0.258	0.177	0.202

(Fig. 4). pH 2.0 (a), 3.7 (b) 및 5.6 (c)의 조건 하에서, 각 성분별로 flux( $\Delta t$ )는 유사한 경향을 나타냈다. 즉, As는 장기간에 걸쳐 계속해서 flux( $\Delta t$ )가 증가할 것으로 예측된 반면에, Cr과 Cu는 시간에 따라 flux( $\Delta t$ )가 감소할 것으로 예측되었다. As는 특히 pH 2.0에서 모든 구간에서 flux( $\Delta t$ )의 값이 급격하게 증가하는 경향을 보여, 아주 낮은 pH에서는 높은 농도로 장기간에 걸쳐 목재 내의 비소 성분이 환경 중으로 용탈될 수 있다는 것을 보여주었다. pH 3.7과 pH 5.6 사이에는 flux( $\Delta t$ ) 변동에 있어 큰 차이를 나타내지 않았다. 한편, 호소수 (d)에서는 Cu의 flux( $\Delta t$ )가 다른 조건과는 다른 특징을 나타내 초기에는 급격하게 감소하다가 200일이 경과한 시점부터 10년까지는 계속 증가하는 경향을 나타냈다.

**4. 용탈 특성**

이 연구에서 무기산을 사용하여 용탈실험을 한



**Fig. 4.** Fitted daily flux(*t*) versus time (10 years): (a) pH 2.0, (b) pH 3.7, (c) pH 5.6, and (d) lake water. As fluxes increased over 10 years at all conditions, whereas Cr and Cu fluxes decreased with time except for lake water, for which Cu fluxes increased with time after 200 days.

것은 실외에서 방부목재가 사용될 경우 산성 강우와 접촉하여 일어나는 용탈 특성을 보기 위한 것이었다. 반면에 호소수를 용탈액으로 사용한 것은 방부목재가 담수와 접촉하는 상황을 모사한 것이었다. 이 연구에서는 OECD의 지침에 따라 용탈실험을 실시하였지만, 실험 기간 중에 용탈액의 pH가 변하는 문제점이 있다. 따라서 강우와의 접촉을 모사하기 위해서는 인위적으로 용탈액을 위에서 뿌려주면서 얻은 용탈액을 분석하는 것이 더 실제적인 상황을 잘 모사할 수 있을 것으로 생각된다.

그렇지만, 이 실험을 통해 세 가지 성분 중에서 발암성 등의 독성을 나타내는 As의 용탈이 가장 잘 일어날 뿐만 아니라, 장기간에 걸쳐서도 용탈이 지속되어 목재 내에 함유되어 있는 As의 대부분이 환경 중으로 용탈될 수 있다는 것을 분명히 알 수 있었다. 또한 호소수의 경우에는 pH가 다른 용탈액에 비해 낮지만, 호소수 중에 존재하는 부식질(부식산 및 펠릭산)로 인해 pH 3.7 및 5.6과 거의 유사한 수준으로 금속 성분들이 용탈되는 것을 알 수 있었다(Kartal *et al.*, 2007).

Warner and Solomon (1990)은 pH 3.5, 4.5, 5.5(이상 citric acid/NaOH buffer), 7.0(중류수) 및 8.5(borax/HCl buffer)의 조건과 더불어, 0.1 N 황산으로 pH를 2.5, 3.5 및 4.5로 맞추어 용탈실험을 실시한 결과, 낮은 pH에서 더 많은 용탈이 일어났으며, 황산보다는 citric acid buffer를 사용한 경우에 더 많은 용탈이 일어났다. 또한 세 성분의 용탈 순서는 이 연구 결과와는 다르게 Cu > As > Cr이었다. Cr의 용탈률이 가장 작은 것은 Cr이 목재 중의 리그닌과 강하게 결합하기 때문이다(Bull, 2000). 반면에, Cu는 셀룰로오스에, 그리고 As는 Cu 또는 Cr의 arsenate 형태로 비교적 약하게 결합되어 Cr에 비해 더 잘 용탈된다(Bull, 2000). 또한 citric acid는 세 개의 carboxyl기와 한 개의 hydroxy(-OH)기를 갖고 있는 유기산이기 때문에, Cu 이온과 킬레이트를 잘 생성하여 Cu의 용탈을 용이하게 해 주는 것으로 생각된다.

따라서 이와 같은 용탈실험을 실시할 때에는 어떤 종류의 산을 사용하느냐에 따라 결과가 다르기 때문에 주의를 해야 한다. 물론 가장 좋은 것은 대상 용탈 매질을 직접 사용하는 것이지만, 그렇지 못할 경우가 많다. 그럴 경우에는 목재와 접촉하는 매질이 어떤 산을 많이 함유하고 있느냐를 고려해

야 한다. 강우와의 접촉을 모사할 때에는 질산이나 황산과 같은 무기산을, 호소수의 접촉은 무기산과 유기산 두 가지를 함께, 그리고 토양과의 접촉을 모사할 경우에는 유기산(특히 부식산)을 사용하는 것이 실제적인 용탈을 잘 모의할 것으로 판단된다.

## 5. 환경 중 용탈 및 향후 대책

미국, 유럽 등에서 CCA 방부목재의 사용으로 인한 환경오염, 특히 토양 오염과 관련된 많은 연구 결과가 발표되었다(Stilwell and Gorney, 1997; Hingston *et al.*, 2001; Chirenje *et al.*, 2003; Townsend *et al.*, 2003; Lebow *et al.*, 2004). 텍, 펜스, 전봇대에 인접한 토양에서 Cr, Cu 및 As의 농도가 증가하는 것이 관찰되었으며, 수평적으로 약 0.3 m 정도까지의 농도 구배가 일어났다(Chirenje *et al.*, 2003). 또한 구조물의 연한이 짧을수록 주변의 토양 오염도가 높았는데, 이는 2년 이내의 사용 기간 동안에 많은 양의 금속 성분이 용탈되기 때문인 것으로 해석되었다. 미국에서 실시한 연구에서는 텍, 보도 및 다리에 인접한 토양에서 금속의 농도가 현저하게 증가하여, Cr, Cu 및 As의 배경 농도가 각각 8.62, 6.05 및 1.34 mg/kg인 반면에, 인접 토양에서는 각각 31.1, 28.5 및 37.2 mg/kg으로 As > Cu > Cr의 순으로 토양에서의 농도 증가가 관찰되었다. 그리고 수직 농도구배는 약 20 cm의 깊이까지 관찰되었다(Townsend *et al.*, 2003).

한편 국내에서 환경 중 농도 분포와 관련되어 계단시설물, 방음벽, 텍, 통나무집, 공원시설물 등에서 실시된 연구에서도 유사한 연구 결과를 얻었는데, 수평 분포가 약 1 m 정도까지도 관찰되었다(김희갑 등, 2006; Kim *et al.*, 2007; Kim *et al.*, submitted). 이는 여름철의 집중 강우로 인해 용탈된 금속 성분들이 강우와 함께 토양 표면에서 더 먼 거리를 이동하기 때문인 것으로 해석된다. 또한 하천과 접촉하는 곳이나 다리 또는 주변에 많은 양의 CCA 방부목재가 사용됨으로 인해 퇴적물에서, 특히 독성이 강한 Cu와 As의 농도도 증가하여 저서생물에 영향을 미칠 수 있음을 시사하였다(김희갑 등, 투고 중). 또한 CCA 방부목재를 1년 동안 실외에 노출시킨 후 목재 중의 함량을 분석한 결과, 비소는 초기 대비 약 85%까지 용탈되었으며, 지상에서



강우와 접촉하는 경우보다는 토양에 묻혀 있을 경우에 더 용탈되는 것을 알 수 있었다(구진회 등, 투고 중).

이와 같은 일련의 국내 연구 결과에 따라 환경부에서는 2007년 10월 8일자로 오산화비소( $As_2O_5$ ) 및 이를 0.1% 이상 함유한 혼합물질이 목제품에 사용되는 것을 금지하는 고시를 발표했다. 그렇지만, 기존에 설치된 시설물이 폐기되기 전까지는 사용되는 과정에서 계속해서 용탈이 일어날 수 있으므로 이에 대한 대책을 수립하여야 한다. 현재까지 알려진 가장 좋은 방법은 표면을 발수제나 오일스테인으로 코팅 처리하는 것으로 알려져 있다(U.S. EPA, 2005). 따라서 국내 여건에 맞는 목재 표면 코팅제를 찾아 방부목재의 표면을 적절하게 처리하여 기존에 사용 중인 CCA 방부목재로부터 추가적으로 금속 성분이 용탈되는 것을 막거나 최소화하기 위한 조치가 이루어져야 할 것이다.

### 결 론

OECD의 지침에 따라 무기산인 질산을 사용하여 60일 동안 CCA 방부목재에 대한 용탈실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Cr, Cu 및 As 모두 pH가 가장 낮은 조건인 pH 2.0의 조건에서 가장 많이 용탈되었으며, pH 3.7, 5.6 및 호소수의 조건에서의 용탈량은 거의 유사하였는데, 이는 용탈 중 pH가 거의 유사한 수준이 6 정도로 변하기 때문이었다. 따라서 pH가 CCA 성분 용탈에 있어서 중요한 변수임을 알 수 있었다. 세 성분의 누적용탈량은  $As > Cu > Cr$ 의 순서였으며, 10년의 장기간에 걸친 예측 용탈량도 As가 가장 높았다. Cr은 pH 2.0, 3.7 및 5.6의 조건에서 시간의 증가에 따라  $flux(\Delta t)$  모두 감소하였으나, 호소수에서는 장기간에 걸쳐서 오히려 증가할 것으로 예측되었다. 한편 As는 초기뿐만 아니라 장기간에 걸쳐 계속해서 용탈이 일어날 것으로 예측되어, 인체와 접촉이 일어날 수 있는 장소에 사용될 경우에는 As에 대한 노출로 인한 건강상의 장애가 우려되었다. 앞으로 CCA 방부목재가 더 이상 사용될 수 없도록 규제하고 있지만, 기존 시설물로부터 As나 Cu와 같은 유해 성분이 추가적으로 용탈되는 것을 막기 위한 조치가 필요하다.

### 감사의 글

이 연구는 환경부의 차세대 핵심환경기술개발사업(091-031-019)에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

### 참 고 문 헌

- 구진회, 송병열, 김희갑. 자연환경에 노출된 CCA 방부목재로부터 크롬, 구리 및 비소의 용탈 특성, 분석과학(투고 중).
- 김규혁, 공일근, 나종범, 조재성, 김재진. CCA 처리재로부터 방부제 유효성분의 용제추출, 한국목재공학회 2003; 31(4): 50-56.
- 김희갑, 구진회, 송병열, 김동진. CCA 방부목재 사용으로 인한 소하천 퇴적물의 오염, 한국환경농학회지(투고 중).
- 김희갑, 김동진, 박정규, 신용승, 황인영, 김윤관. 방부제 CCA로 처리된 목재를 사용한 계단, 테크 및 방음벽에 인접한 토양에서 크롬, 구리 및 비소의 분포, 한국지하수토양환경학회지 2006; 11(1): 54-64.
- 황병호, 리그닌 화학구조 모델의 역사적 고찰, 임산에너지 2004; 23(1): 45-68.
- American Wood Preservers' Association (AWPA). Standard method of determining the leachability of wood preservatives E11-97. In: Book of Standards, Granbury, TX, 1997.
- American Wood Preservers' Association (AWPA). American Wood Preservers' Association Book of Standards, Granbury, TX, USA, 1999.
- Breslin VT and Adler-Ivanbrook L. Release of copper, chromium and arsenic from CCA-C treated lumber in estuaries, Estuar Coast Shelf Sci 1998; 46: 111-125.
- Bull DC. The chemistry of chromated copper arsenate, Wood Sci Technol 2000; 34: 367-376.
- Chirenje T, Ma LQ, Clark C and Reeves M. Cu, Cr and As distribution in soils adjacent to pressure-treated decks, fences and poles, Environ Pollut 2003; 124: 407-417.
- Cooper PA. Leaching of CCA from treated wood: pH effects, Forest Prod J 1991; 41(1): 30-32.
- Hingston JA, Collins CD, Murphy RJ and Lester JN. Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review, Environ Pollut 2001; 111(1): 53-66.
- Kartal SN, Hwang W-J and Imamura Y. Evaluation of effect of leaching medium on the release of copper, chromium, and arsenic from treated wood, Build Environ 2007;

- 42(3): 1188-1193.
- Kim H, Kim D-J, Koo J-H, Park J-G and Jang Y-C. Distribution and mobility of chromium, copper, and arsenic in soils collected near CCA-treated wood structures in Korea, *Sci Total Environ* 2007; 374: 273-281.
- Kim H, Song B and Koo J. Spatial distributions of chromium, copper, and arsenic concentrations in soils near three log structures and a sound barrier, all constructed with CCA-treated wood, *J Kor Soc Soil Groundwat Environ* (submitted).
- Lebow S, Foster D and Evans J. Long-Term soil accumulation of chromium, copper and arsenic adjacent to preservative-treated wood, *Bull Environ Contam Toxicol* 2004; 72: 225-232.
- OECD. Series on Emission Scenario Documents Number 2: Emission Scenario Document for Wood Preservatives-Part 3, 2003.
- Øygard JK, Lundebye A and Julshamin K. Determination of inorganic arsenic in marine food samples by hydrochloric acid distillation and flow-injection hydride-generation atomic absorption spectrometry, *J AOAC Int* 1999; 82(5): 1217-1223.
- Stauber JL and Florence TM. Mechanism of toxicity of ionic copper and copper complexes to algae, *Mar Biol* 1987; 94: 511-519.
- Stilwell DE and Gorny KD. Contamination of soil with copper, chromium and arsenic under decks built from pressure treated wood, *Bull Environ Contam Toxicol* 1997; 58(1): 22-29.
- Townsend T, Solo-Gabriele H, Tolaymat T, Stook K and Hosein N. Chromium, copper and arsenic concentrations in soil underneath CCA-treated wood structures, *Soil Sediment Contam* 2003; 12: 779-798.
- U.S. EPA. Test method 1320 multiple extraction procedure, 1988.
- U.S. EPA. Test method 1311-1 toxicity characteristic leaching procedure, 1992.
- U.S. EPA, Test Method 1312 Synthetic Precipitation Leaching Procedure, 1994.
- U.S. EPA. Method 7000B flame atomic absorption spectrophotometry, 1998.
- U.S. EPA. Evaluation of effectiveness of coatings in reducing dislodgeable arsenic, chromium, and copper from CCA treated wood, 2005.
- Warner JE and Solomon KR. Acidity as a factor in leaching of copper, chromium and arsenic from CCA-treated dimension lumber, *Environ Toxicol Chem* 1990; 9: 1331-1337.