

열처리와 자외선처리를 이용한 삼나무 재색제어*1

윤 경 진*2 · 엄 창 득*2 · 박 준 호*2 · 이 양 우*3 · 최 인 규*2 · 이 전 제*2 · 여 환 명*2†

Control of Discoloration of Cedar Wood (*Cryptomeria japonica*) by Heat and UV Treatment*1

Kyung-Jin Yoon*2 · Chang-Deuk Eom*2 · Jun-Ho Park*2 · Yang-Woo Lee*3 ·
In-Gyu Choi*2 · Jun-Jae Lee*2 · Hwanmyeong Yeo*2†

요 약

삼나무의 심재 부위에는 흑화현상이 자주 발생한다. 심재 내 페놀성 추출물과 Norlignans 물질이 약알칼리하에서 산화함으로써 흑화현상이 발생한다고 보고된 바 있다. 본 연구에서는 삼나무 내부 흑심재와 변재간의 색상차를 줄여보고자 열처리와 광처리를 실시하였다. 열처리로는 열기건조, 진공가열건조, 열수처리를 적용하였고, 광처리로는 삼나무 표면에 자외선광을 조사하였다. 열처리와 광처리에서 온도와 함수율 및 자외선의 색상차 감소효과를 평가하였다. 색상차 감소 효과는 열수처리가 가장 우수하였으며, 산소량이 적은 저기압 상태에서 건조시킴으로써 산화반응을 줄여보고자 실시한 진공건조는 기대한 바와 달리 열기건조와 비슷한 정도의 목재 표면의 색상차 감소효과를 보였다. 광처리는 건조재 표면의 색상차 감소효과를 보여 대패가공 후 마감처리에 적합한 것으로 판단된다. 추후 효과적인 삼나무 재색제어를 위해서 각 처리별 최적 공정조건 탐색 및 복합처리 적용 기술개발이 필요하다.

ABSTRACT

Normally, cedar heartwood has a red color. However, it frequently changes black color (blackening phenomenon). It is reported that blackening phenomenon of cedar has been caused by oxidation of phenolics and norlignan extractives under weak alkaline conditions. In this study, heat treatment and UV irradiation were carried out to reduce the difference of color value

*1 접수 2008년 7월 14일, 채택 2008년 8월 4일

*2 서울대학교 산림과학부. Forest Sciences, Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National Univ., Korea

*3 서귀포 산림조합. Forestry Association of Seogwipo, Korea

† 주저자(corresponding author) : 여환명(e-mail: hyeo@snu.ac.kr)

between blackened wood and bright sap wood. Effects of temperature, moisture content, treatment time and light on decrease of color difference between blackened heartwood and sapwood were evaluated in each treatment. A decrement of different color value between blackened heartwood and bright sapwood by hot-water treatment was bigger than others. An effect of the vacuum drying was similar to that of the kiln drying. UV irradiation decreases the color difference between dried blackened heartwood and bright sapwood. It is suggested that UV irradiation could be used as final treatment to reduce the color difference on wood during drying process. Determination of optimum conditions and development of hybrid process for control of discoloration will be needed in a further study.

Keywords: cedar, heat treatment, UV irradiation, discoloration

1. 서 론

삼나무의 심재는 보통 적색계열을 나타내나 흑색으로 변한 부위도 자주 관찰된다. 이러한 흑화현상은 약알칼리상태에서 심재내의 페놀성 물질의 산화반응에 의해 일어난다고 알려져 있다(Kawazumi *et al.*, 1991). 또한 흑화현상이 일어난 흑심재는 일반 적색계열의 심재에 비해 회분, 금속성 이온, 추출물의 함량이 많고, 염기성인 경우가 많다는 보고가 있다(Kubo and Ataka, 1998). 이후 Abe *et al.* (1994)는 탄산수소(hydrogencarbonate)가 삼나무의 심재를 적색에서 검정색으로 변화시키는 물질이라 보고하였다. 삼나무 흑화현상의 변색기작에 대한 연구는 더 진행되어 탄산수소가 흑화현상의 주요 물질이 아니라 KHCO_3 에 의한 약알칼리 상태에서 심재 내의 Norlignans이 검정색 계열을 나타내는 물질로의 변환함으로써 흑화현상이 발생한다고 보고되었다(Takahashi, 1996; 1998). 그 후 Takahashi와 Mori (2006)는 삼나무 심재 내의 Norlignans 물질 중 Sequirin-C라는 물질이 약알칼리 하에 짙은 보라색 계열의 물질로 변하는데, absorption spectrum 확인 결과 이는 450과 525 nm에서 피크를 보이는 삼나무 흑심재의 스펙트럼과 일치함을 보여 Sequirin-C가 삼나무의 흑화현상의 가장 중요한 물질이라 보고하였다.

한편, Aydin과 Colakoglu (2005)는 오리나무와 너도밤나무에 대한 고온열기건조의 색상변화를 평가

하였다. Ishiguri *et al.* (2000, 2003)는 열처리와 제습열처리(smoke-heating)는 삼나무 산성화를 유도하여 심재의 흑화현상을 억제하고 색상을 밝게(yellow-white)한다고 보고하였다. 광처리에 대한 연구로는 광 노출에 의해 목재의 표면색이 변한다고 Minemura (1977)와 Ishiguri *et al.* (2003)에 의해 보고된 바 있다. Tolvaj (1995)는 UV광선에 의해 황화현상(Yellowing)이 발생하며, 이를 CIE $L^*a^*b^*$ 색상값 중 b^* 의 값이 상승하는 것으로 평가하였다. Mitsui (2003, 2004)는 xenon램프를 이용하여 일본산 편백나무에 광처리를 하였고, 이를 90°C, 90% RH 조건의 열처리와 비교하여 재색제어 효과를 평가하였다.

타수종의 경우도 재색변화에 관련한 연구는 계속되어져 왔는데, 특히 최근 목재교부가가치화를 위해서 균일색상화를 위한 필수공정 중에 행해질 수 있는 재색제어에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 예로 열기건조 중 단풍나무(Yeo and Smith, 2004)와 리기다 소나무(Yeo *et al.*, 2007)의 내부온도, 함수율 및 추출성분의 분포 변화에 따른 재색변화에 대한 연구가 진행되어진 바 있다.

그러나 국산 삼나무에 대한 재색제어 연구자료는 현재 미비한 상태이므로, 본 연구에서는 열기건조, 진공건조, 열수처리를 통한 열처리와 UV램프를 이용한 광처리를 통해 삼나무에 대한 주된 저평가 원인인 흑심재와 정상심재 및 변재간의 큰 색상차를

감소시켰다. 열처리의 경우 열과 수분 및 추출성분의 이동에 초점을 맞춰 고온고습 조건의 열기건조와 고온저압 상태의 진공건조, 그리고 각종 염색공정에 많이 사용되는 열수처리를 적용하여 국산 삼나무의 재색변화를 평가하였다. 각 처리 중 온도와 함수율 및 처리시간을 측정하여 삼나무 재색제어 기술개발 및 현장적용기술 개발의 기초자료를 확보하고자 하였다. 추후 효과적인 열처리와 광처리 조건 탐색 및 구체적인 재색제어 공정 설계와 수증저목, 열기건조, 태양광폭로 등 필수가공공정 또는 보관 시 피하기 힘든 환경조건에 노출되었을 때의 재색변화에 대한 추가연구가 필요하다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

제주산 삼나무 원목을 준비하여 서귀포산림조합 목재가공공장에서 제재하였다. 폭방향으로 한쪽 끝에 흑심재, 중앙에 정상심재, 그리고 다른 한쪽에 변재 부위가 균일하게 존재하게끔 제제한 두께(접선방향) 50 mm × 폭(방사방향) 150 mm × 길이(섬유방향) 3,700 mm의 판재를 이용하였다.

2.2. 열처리

2.2.1. 열기건조

건구온도 90°C, 상대습도 30%하에 Kiln dryer (한국중합기)를 이용하여 열기건조 하였다.

길이 3,700 mm 판재로부터 end matched 되도록 두께(접선방향) 50 mm × 폭(방사방향) 150 mm × 길이(섬유방향) 1,500 mm로 절단한 후, 두 개의 판재 모두 마구리부위는 밀봉하여 처리 중 섬유방향으로의 수분이동을 막은 상태에서, 총 72시간 동안 12시간 단위로 마구리로부터 길이방향으로 35 mm 떨어진 부위를 횡절하고, 이렇게 횡절하여 준비된 시편(접선방향 50 mm × 섬유방향 35 mm × 방사방향 150 mm)을 방사방향으로 35 mm씩 거단하여, 변재

부 표층에서 가장 가까운 시편(접선방향 50 mm × 섬유방향 35 mm × 방사방향 35 mm)을 변재부, 그와 동일한 크기의 나머지 3개의 시편을 각각 심재외부, 심재내부, 흑심재부로 구분하였다. 흑심재, 심재내부, 심재외부, 변재부의 L*a*b*색상값과 흑심재와 기타부위 간의 색상차(ΔE)와 함수율 변화를 측정하였다. 또한 열기건조 중 목재내부 열전달 현상을 분석하기 위해 data logger (Campbell scientific INC, CR1000)를 이용하여 목재 표면, 내부, 중심부의 온도변화를 실시간으로 측정하였다.

2.2.2. 진공건조

두께(접선방향) 50 mm × 폭(방사방향) 150 mm × 길이(섬유방향) 300 mm로 폭방향으로 한쪽 끝에 흑심재, 중앙에 정상심재, 그리고 다른 한쪽에 변재 부위가 균일하게 존재하게끔 제제한 8개의 삼나무 판재를 450 mmHg, 60°C 조건하에 Auto clave를 이용하여 진공건조 하였다.

삼나무 시편의 흑심재, 심재내부, 심재외부, 변재부의 색상과 함수율 변화 그리고 목재 표면, 내부, 중심부의 온도변화는 열기건조 중의 방법과 동일하게 측정하였다.

2.2.3. 열수처리

두께(접선방향) 50 mm × 폭(방사방향) 150 mm × 길이(섬유방향) 300 mm로 폭방향으로 한쪽 끝에 흑심재, 중앙에 정상심재, 그리고 다른 한쪽에 변재 부위가 균일하게 존재하게끔 제제한 8개의 삼나무 판재를 70°C 조건하에 항온수조(한국중합기)를 이용하여 열수처리를 하였다.

삼나무 시편의 흑심재, 심재내부, 심재외부, 변재부의 색상과 함수율 변화 그리고 목재 표면, 내부, 중심부의 온도변화는 열기건조 중의 방법과 동일하게 측정하였다.

2.3. 광처리

열기건조된 삼나무재를 두께 20 mm × 폭 60 mm

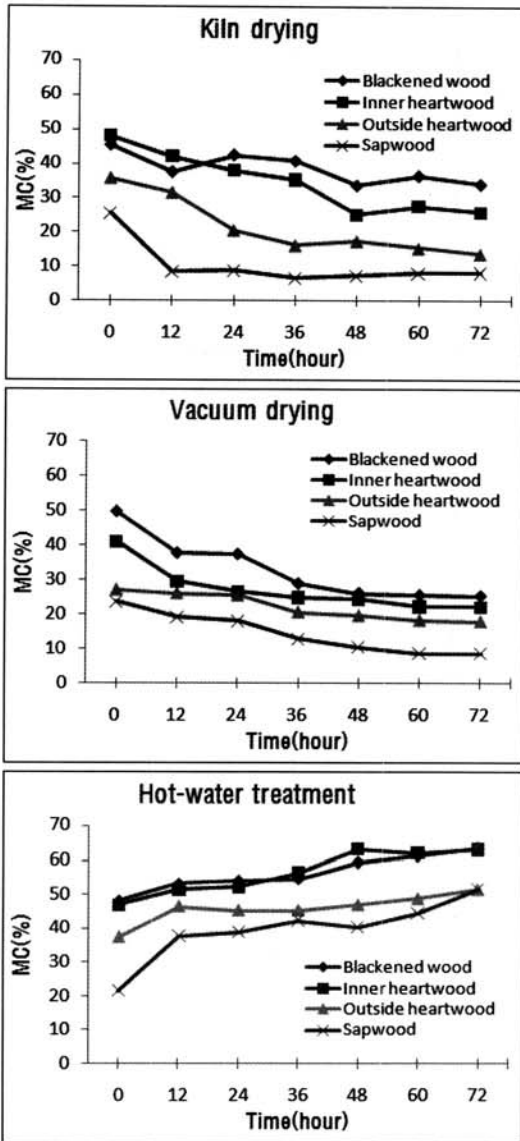


Fig. 1. The change of moisture content during heat treatments.

× 길이 300 mm로 총 6개의 시편을 제작하고, 시편 3개씩 MC 18%와 22%로 조습처리한 후 40W UV램프(Sankyo Denki CO, UV Lamp)를 이용하여 총 18시간동안 6시간 단위로 흑심재 부위와 변재부의 처리시간별 색상값을 측정하였다.

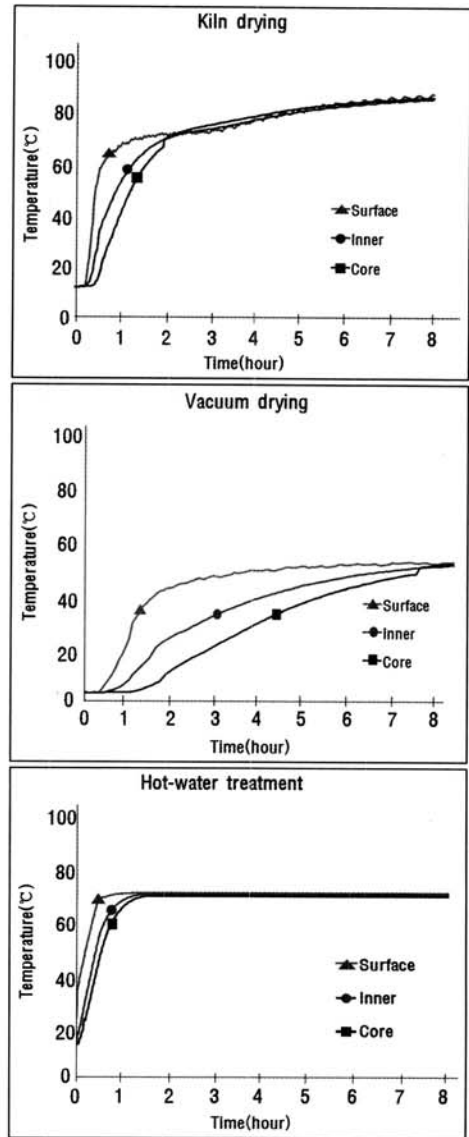


Fig. 2. The change of temperature during heat treatments.

2.4. 색상값 및 색상차 측정

열처리된 시편의 경우 부위별 색상의 측정값 신뢰도를 높이기 위해 동일부위를 3회 반복 측정 하였다. 시간단위로 흑심재, 심재내부, 심재외부, 변재

부로 구분하여 절단된 육면체의 6면의 L*a*b*색상값을 분광측색계(Konika minolta, CM-2600d)를 이용하여 3회 반복측정한 후, 총 18개의 측정치의 평균을 부위별 대표치로 이용하였다.

광처리된 시편은 흑심재와 변재 부분에 각각 10개씩 반경 10 mm의 원을 그려 시간별로 동일한 곳의 색상값을 측정하였으며, 10개의 색상값의 평균을 대표치로 이용하였다.

흑심재와 기타부위 간의 색상차는 L*a*b* 3차원 색차공간의 두 지점간의 거리로 표현되는 $\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$ 을 적용하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리 중 함수율 변화

Fig. 1은 열처리 중 함수율 변화를 보여준다. 열기 건조 실험결과 건조개시 후 12시간까지는 목재표면의 수분증발과 내부 자유수 유동으로 인해 변재의 함수율 감소폭이 컸고, 36시간 이후에는 전 부위에서 함수율 감소속도가 줄어드는데 이는 목재 내부 자유수의 유동이 줄어들고, 세포벽을 통한 확산과 수증기 확산이 진행되기 때문으로 생각된다. 가열 진공건조 시 함수율 변화는 열기건조와 비슷한 양상을 보였고, 진공건조의 특성상 목재 중심부 흑심재의 함수율 감소 효과는 열기건조보다 우수하였다. 열수처리 시 열수의 수분이 목재표면을 통해 침투하여 점차 내부로 확산되므로 모든 부위의 함수율이 증가하였다.

3.2. 열처리 중 온도 변화

Fig. 2는 열처리 중 온도 변화를 보여준다. 데이터 로거를 이용해 삼나무 시편의 중심, 내부, 표면의 온도를 측정한 결과, 열기건조 시 7시간 이후 모든 부위의 온도가 설정온도인 90℃에 근접하였고 최초 2시간 동안의 각 부위의 온도차와 변화가 매우 컸다. 가열진공 건조는 8시간 이후 56℃에 도달하였다. 열

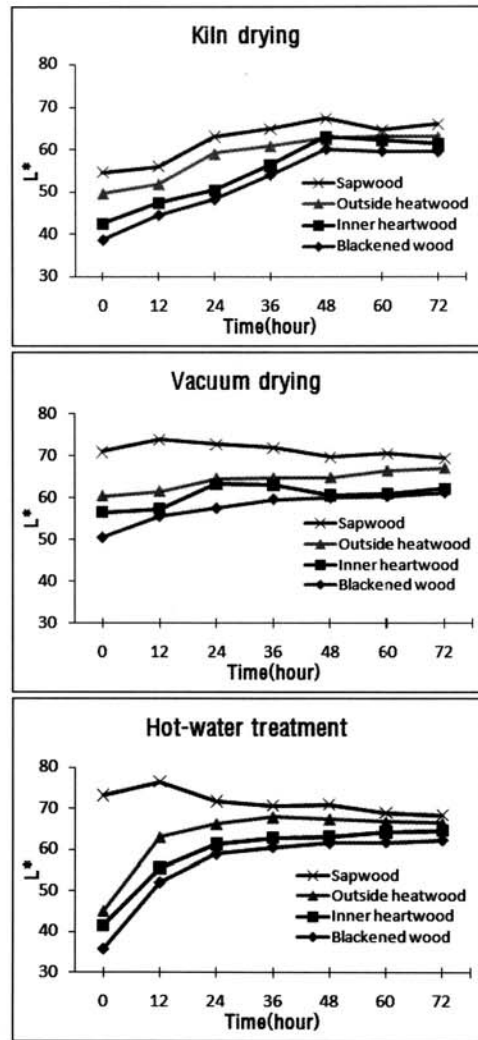


Fig. 3. The change of brightness (L*) during heat treatments.

수처리 시에는 2시간 이후 설정온도인 70℃에 도달하였다. 열수처리는 열수에 의해 빠른 열전달이 이루어져 타처리에 비해 설정온도 도달시간이 짧았다. 처리시간 단축 측면에서 그 효과가 기대된다.

3.3. 열처리별 명도(L*) 변화

Fig. 3은 열처리별 명도(L*)의 변화를 보여준다.

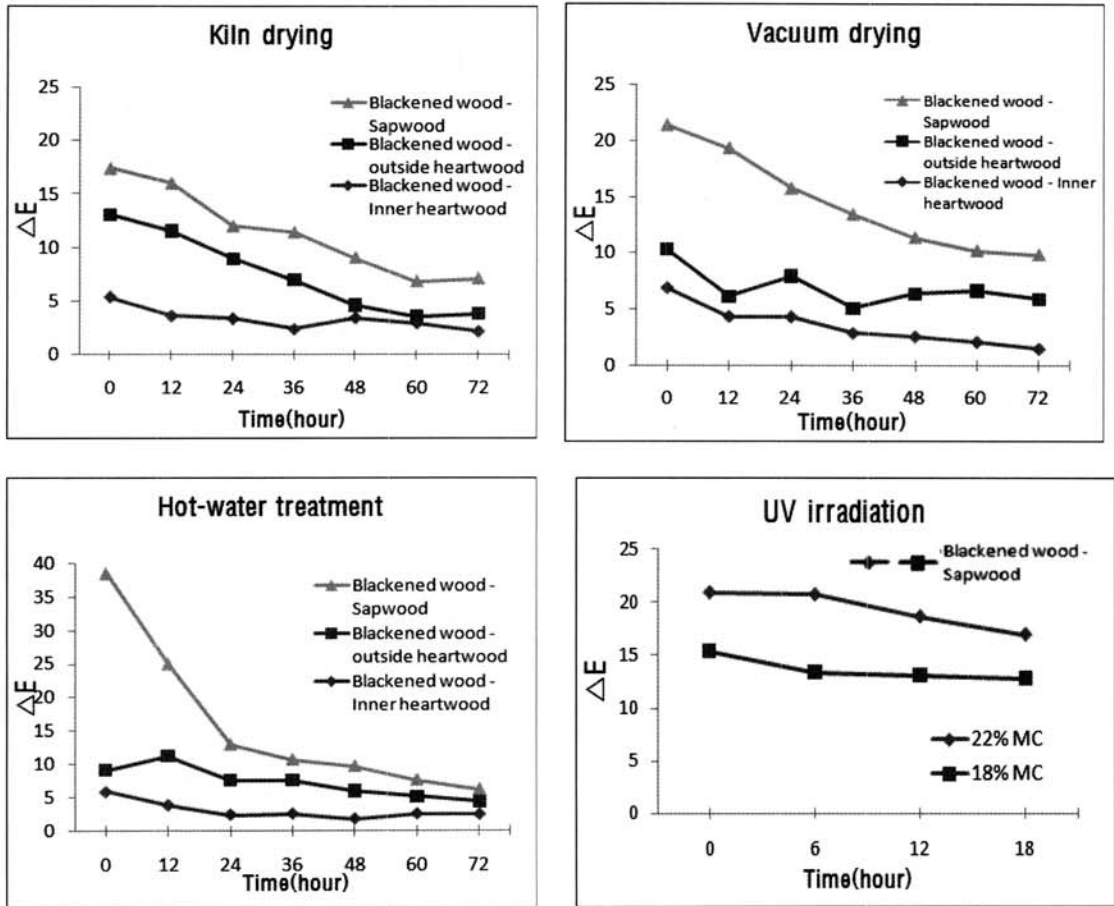


Fig. 4. The change of ΔE (difference of color value) during heat treatments.

열기건조가 진행됨에 따라 재내 모든 부위에서 L^* 이 증가하여 명도가 높아졌는데, 흑심재가 가장 명도 증가폭이 컸고 그 다음으로 심재내부, 외부, 변재 순으로 명도 증가폭이 컸다. 또한 처리가 진행됨에 따라 각 부위간의 명도차이는 점차 감소하는 것을 확인하였다. 가열 진공건조 중 변재의 명도는 큰 변화가 없으나, 흑심재와 심재의 명도는 다소 증가하여 채색이 밝아짐을 확인하였다. 열수처리가 진행됨에 따라 부위별 명도는 흑심재는 35.77에서 62.18로 높아졌고, 표면은 73.13에서 68.37로 낮아졌다. 이는 열수처리간 흑심재의 추출물이 열수와 목재내부를 통해 변재부위로 이동한 것으로 판단된다. 이 효과

는 색상차를 줄일 뿐만 아니라 추출성분을 변재부위로 이동시킴으로써 목재 전체 내구성 향상에 기여할 것으로 사료된다.

3.4. 처리별 흑심재와 기타부위 간의 색상차(ΔE) 비교

Fig. 4는 열처리와 광처리 시 흑심재와 기타부위 간의 색상차(ΔE) 변화를 처리시간별로 보여준다. 열기건조 처리전 흑심재와 변재 간의 색상차 17.48은 처리 후 7.17로 10.31 감소하여 열기건조 후 흑심재와 변재간의 색상차가 감소함을 확인하였다. 진공

Table 1. Decrement rate of color value difference* (%) in each treatment

	Kiln drying	Vacuum drying	Hot-water treatment	UV treatment
ΔE (before)	17.48	21.46	38.55	20.94
ΔE (after)	7.17	9.88	6.28	16.97
Decrement of Color value difference	10.31	11.58	32.27	3.97
Decrement rate of color value difference* (%)	58.98	53.96	83.71	18.95

$$* \text{Decrement rate} = \frac{\Delta E(\text{before}) - \Delta E(\text{after})}{\Delta E(\text{before})} \times 100$$

건조에 의해 흑심재와 변재간의 색상차가 처리전 21.46에서 진공건조 후 9.88로 11.58 감소하여 색상차가 감소됨을 확인하였다. 열수처리 시 흑심재와 변재의 색상차는 처리전 38.55에서 6.28로 매우 큰 색상차 감소 효과를 확인하였다. 광처리 시 함수율 22% 삼나무 시편은 색상차가 처리전 20.94에서 16.97로 감소되었고, 함수율 18% 삼나무 시편은 처리전 15.40에서 12.84로 감소되었다. 실용화를 위해서는 UV광원의 출력 조절을 통한 색상 변화 평가가 추후 필요하다. UV처리를 통해 흑심재와 밝은 색의 변재의 색상차를 줄일 수 있었던 주된 이유는 변재의 명도(L*)가 낮아지고 b*값이 커졌기 때문이다. Tolvaj (1995)는 UV에 의해 목재 표면은 열과 자외선에 의한 황화현상(Yellowing)이 발생하며, 이를 통해 목재 표면에 인위적인 노화(Artificial ageing)와 같은 효과를 나타낼 수 있다고 보고하였고, Ishiguri *et al.* (2003)는 약산성 조건의 제습열처리에 의해 흑화현상이 억제된 삼나무의 흑심재에 UV처리를 통해 밝은 노란색에서 붉은색으로 변하는 반면 약알칼리성 처리로 흑화현상이 촉진된 흑심재에 UV처리를 한 결과 흑심재에 큰 색상변화는 없었지만 a*와 b*이 증가함을 보고하였다. 본 연구에서는 UV처리를 통해 밝은 변재 부위에는 황화현상으로 b* 값을 높이고, 흑심재의 a*와 b*값을 높임으로써 삼나무의 색상차($\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$)를 줄일 수 있음을 확인하였다.

Table 1은 각 처리별로 흑심재와 변재 간의 색상차 감소분과 감소율을 보여준다. "색상차 감소분"은

"처리전 흑심재와 변재 간의 색상차 - 처리후 흑심재와 변재 간의 색상차"로 정의되며, 이 값은 열기건조 10.31, 진공건조 11.58, 열수처리 32.27, UV처리 3.97로 평가 되었다. 처리전 흑심재와 변재 간의 색상차가 상이하여 이를 보정하기 위해 색상차 감소율을 "색상차 감소분/처리전 흑심재와 변재간의 색상차 × 100"으로 정의하여 처리별 색상차 감소효과를 비교하였다. 이 처리별 색상차 감소율은 열기건조 58.98%, 진공건조 53.96%, 열수처리 83.71%, UV처리 18.95%로 평가되었다.

4. 결 론

각 처리별 흑심재와 변재 간의 색상차 감소율(처리후 흑심재와 변재간의 색상차 감소분/처리전 흑심재와 변재간의 색상차)은 열기건조 59%, 진공건조 54%, 열수처리 84%, UV처리 19%로 평가되었다. 이로서 생재 삼나무의 극심한 부위별 색상차를 건조와 열수처리 그리고 광처리에 의해 줄일 수 있음을 확인하였다. 특히 열수처리가 삼나무의 흑심재와 변재간의 색상차 감소에 큰 효과가 있음을 확인하였다. 열수처리에 의해 심재 내의 항균효과를 가지는 Terpenes와 Lignans 그리고 Flavonoids 등의 추출물이 변재로 이동하여 목재 내후성을 증대시킬 수 있다는 장점이 기대된다. 열수처리 전과 후의 흑심재와 정상심재 그리고 변재 내 추출물 성분 및 함량 변화와 이에 의한 항균 및 항증 성능 향상에 대한 확인이 필요하다. 반면 열화에 의한 목재 강도 약화

와 내부수분 증가로 인한 소요건조에너지 증가 유무에 대한 분석이 이루어져야 할 것이다. 본 연구의 결과를 통해 열수전처리 후 열기건조 또는 진공건조하고 마감처리로 UV 광처리를 실시하는 삼나무 재색 제어 시스템을 구성할 수 있다. 그러나 실제 제조공정에 본 처리 방법을 도입하기 위해 각 처리별 최적 조건 탐색 및 복합처리의 재색제어 효과에 관한 추가연구가 필요하다.

사 사

본 연구는 산림청 '산림과학기술개발사업(과제번호 S120708L1001004)'의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

참 고 문 헌

1. Abe, Z, K. Oda, and J. Matsumura. 1994. The color changes of Sugi (*Cyptomeria Japonica*) heartwood from reddish brown to black. The color change and its causes. Mokuzaï Gakkaishi 40: 1119~1125.
2. Aydin, I. and G. Colakoglu. 2005. Effects of surface inactivation, high temperature drying and preservative treatment on surface roughness and color of alder and beech wood. Applied Surface Science 252: 430~440.
3. Ishiguri, F, M. Andoh, S. Yokota, and N. Yoshizawa. 1998. Wood quality of Sugi (*Cyptomeria Japonica D. Don*) by smoke-heating with increased far-infrared radiation. J. Soc. Mat. Sci. Japan 47: 361~367.
4. Ishiguri, F, K. Saitoh, M. Andoh, Z. Abe, S. Yokata, and N. Yoshizawa. 2000. Improvement of Heartwood Color of Black-Colored Sugi by UV Irradiation after Smoke Heating. Holzforschung. 54: 294~300.
5. Ishiguri, F, S. Maruyama, K. Takahashi, Z. Abe, S. Yokota, M. Andoh, and N. Yoshizawa. 2003. Extractives relating to heartwood color changes in sugi by a combination of smoke-heating and UV radiation exposure. J Wood Sci. 49: 135~139.
6. Kawazumi, K., K. Oda, and J. Tsutsumi. 1991. Heartwood properties of Sugi (*Cyptomeria Japonica*): Moisture content of green wood, hot water extractives and lightness. Sci. Bull. Fac. Agr. Kyushu Univ. 64: 29~39.
7. Kubo, T. and S. Ataka. 1998. Blackening of sugi heartwood in relation to metal content and moisture content. J Wood Sci. 44: 137~141.
8. Minemura, S. 1977. Mokuzaï no hikari niyoru henshoku. Wood Industry 32: 339~343.
9. Mitsui, K., A. Murata, and S. Tsuchikawa. 2003. Colour Modification of wood by light-irradiation and heat treatment. In Van Acker J, Hill editors. Proceedings of the First European Conference on Wood Modification. Ghent : Ghent University. 2003a: 43~52.
10. Mitsui, K., A. Murata, S. Tsuchikawa, and M. Kohara. 2004. Wood photography using light irradiation and heat treatment. Wiley Periodicals. 29: 312~316.
11. Takahashi, K. 1996. Relationship between the blackening phenomenon and norlignans of Sugi (*Cyptomeria Japonica*) heartwood. I. A case of partially black heartwood. Mokuzaï Gakkaishi 42: 998~1005.
12. Takahashi, K. 1998. Relationship between the blackening phenomenon and norlignans of Sugi (*Cyptomeria Japonica*) heartwood. On blackening heartwood containing two main norlignans, sugiresinol and hydroxysugiresinol. Mokuzaï Gakkaishi 44: 125~133.
13. Takahashi, K. and K. Mori. 2006. Relationships between blacking phenomenon and norlignans of sugi heartwood III : Coloration of norlignans with alkaline treatment. J Wood Sci. 42: 998~1005.
14. Tolvaj, L. and O. Faix. 1995. Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIE L*a*b* color measurements. 1: Effect of UV light. Holzforschung 49: 397~404.
15. Yeo, H. and W. B. Smith. 2004. Control of interior darkening in hard maple. Wood and Fiber Science. 36(3): 417~422.
16. Yeo, H, C. D. Eom, Y. J. Han, B. J. Ahn, and W. B. Smith. 2007. Control of Discoloration of Pitch Pine. Forest Products Journal. 77(12): 58~64.