J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 18, No. 5, 2009, 52-62

≫ 研究論文 ≪

豆腐비지 酸 加水分解物로 調製한 木材防腐劑에서 酸 濃度와 구리/硼素系 鹽 添加에 따른 防腐能의 影響†

鄭翰燮*・金虎勇*・安世喜**・崔仁圭*・吳世昌**・韓奎成***・✞梁寅****

*서울大學校 農業生命科學大學 山林科學部 環境材料科學專攻
**大邱大學校 生命環境大學 山林資源學科
***忠北大學校 農業生命環境大學 木材종이科學科
****서울大學校 農業生命科學研究院

Effects of Acid Concentration and the Addition of Copper/Boron Salts on the Efficacy of Okara-based Wood Preservatives†

Han-Seob Jeong*, Ho-Yong Kim*, Sye Hee Ahn, In-Gyu Choi*, Sei Chang Oh**, Gyu-Seong Han*** and ✞In Yang******

**Department of Forest Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea*
***Division of Life & Environmental Resources, Daegu University, Daegu 712-714, Korea*
****School of Forest Resources, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea*
*****Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea*

요 약

두부비지를 이용한 친환경적인 목재방부제를 조제하고, 두부비지 가수분해에 사용하는 산의 농도 및 염의 구성에 따른 방부능의 영향을 조사하는 실험을 수행하였다. 두부비지 방부제는 25°C에서 1시간 동안 0, 1%, 그리고 2% 황산에 의해 가수분해된 두부비지와 염화구리 또는/그리고 붕산나트륨으로 조제되었고, 목재시편 내에 감가압법으로 주입하여 주입된 시편을 70°C 열수에서 72시간 동안의 용탈실험을 거친 후, 갈색부후균 *Trametes palustris* 및 백색부후균 *Tyromyces versicolor*에 대한 내후성을 조사하였다. 실험결과 두부비지를 가수분해한 산의 농도가 높아짐에 따라 방부제의 주입능과 내후성이 증가하였고, 용탈성은 감소하였다. 두부비지 산 가수분해물/구리염 또는 두부비지 산 가수분해물/구리염/붕소염으로 처리된 목재시편은 *T. palustris* 및 *T. versicolor*에 대한 우수한 방부효능을 보였으나, 두부비지 산 가수분해물/붕소염 또는 두부비지가 포함되지 않은 방부제로 처리된 목재시편은 *T. palustris*에 의한 부후가 관찰되었다. 상기 결과를 토대로 1% 황산에 의해 가수분해한 두부비지, 염화구리 그리고 붕산나트륨으로 조제한 목재방부제가 두부비지를 이용한 목재방부제 조제의 최적 조건으로 평가되었다.

주제어 : 두부, 두부비지, 목재방부제, 내후성

Abstract

This research was carried out to formulate environmentally friendly wood preservatives with okara and to investigate the effects of the acid concentration used for the hydrolysis of okara and salt type on the decay resistance of the preservatives. Okara-based preservatives were formulated with okara hydrolyzates, which were prepared with 0, 1%, and 2% sulfuric acid at 25°C for 1 hr, and salts such as copper chloride and/or sodium borate. The preservatives were treated into wood blocks by vacuum-pressure method, and then the treated wood blocks were leached in 70°C hot water for 72 hrs. The fungal treatments of the leached wood blocks were conducted by brown-rot fungus, *Tyromyces palustris*, and white-rot fungus, *Trametes versicolor*, to

† 2009년 7월 20일 접수, 2009년 8월 20일 1차수정
2009년 10월 1일 2차수정, 2009년 10월 8일 수리
✞E-mail: dahadad@naver.com

examine the decay resistance of the preservatives. As the acid concentration used for hydrolysis of okara increased, the treatability and decay resistance of the preservatives were improved, which the leachability was decreased. Wood blocks treated with the okara/copper or okara/copper/borax, showed very good decay resistance against *T. palustris* and *T. versicolor*. However, wood blocks treated with the okara/borax and okara-free preservative solutions, were observed the fungal decay by *T. palustris*. The optimal conditions for the preparation of okara-based wood preservatives were formulated with okara hydrolyzed with 1% sulfuric acid, copper chloride and borax.

Key words : tofu, okara, wood preservatives, decay resistance

1. 서 론

크롬구리비소 화합물계 목재방부제인 chromated copper arsenate(이하 CCA)는 1990년대 말까지 목재방부제 시장의 주류를 이루며 목조건물 및 놀이터, 공원 벤치 등에 광범위하게 사용되었다. 그러나 CCA에 포함된 크롬 및 비소와 같은 독성물질이 인체에 유해하며, CCA 처리 방부목을 폐기하는 과정에서 발생되는 연기 또는 재에서 비소의 배출 등이 보고되면서 CCA의 사용 적합성이 환경적인 측면에서 심각하게 검토되었다.[1-4] 결과적으로 미국 정부는 2004년부터 비소가 함유된 목재방부제의 사용을 부분적으로 금지하였으며,[5] 유럽 연합(EU)에서도 2004년부터 CCA의 제조 및 사용을 전면적으로 규제하였다.[6] 국내에서도 2007년 10월 8일부터 환경부고시 제2007-152호에 의해 오산화 비소(Arsenic pentoxide) 및 이를 0.1% 이상 함유한 혼합 물질과 그 중 하나로 처리된 목제품 등의 제조, 수입, 그리고 사용을 금지하였다.[7] 현재 CCA의 대체 방부제로서 방부효능이 우수한 것으로 밝혀진 구리알킬암모늄 화합물계(alkaline copper quaternary, 이하 ACQ) 및 구리아졸 화합물계 목재방부제(copper azole, 이하 CuAz) 등이 미국, 일본, 캐나다 등을 비롯한 여러 선진국에서 주로 사용되고 있으나,[8] 두 종류의 방부제는 고가이며, 국내에서 주로 사용되고 있는 CuAz의 경우 대부분을 영국으로부터 수입하고 있어 ACQ 및 CuAz를 대체할 수 있는 방부제에 대한 연구 및 개발이 절실한 상황이다.

최근 CCA의 대체방부제로서 독성물질의 함유량이 낮은 환경 친화적인 목재방부제 그리고 고가인 ACQ 및 CuAz의 대체방부제로서 방부제 제조 비용을 절감할 수 있는 경제적인 목재방부제에 대한 관심이 집중되고 있으며, 특히 목재방부제의 원료로 농축산 유기폐기물을 이용하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다.[9,10] 이러한 연구 가운데 polyphenol계 화합물의 일종이며 목재 수피 내에 다량 함유되어 있는 탄닌을 화학적으로 개질하고 이렇게 개질된 탄닌을 구리와 반응시켜 착염을 형성시킨 후, 이를 목재 내에 주입하여 목재 부후균에 대한 저항성을 향상시켰던 연구가 있었으며,[11] 일부 지역에서 목재방부제로 사용되고 있는 붕소계 화합물을 단백질 성분과 결합시켜 방부제를 조제하는 다양한 연구가 보고되었다.[10,12,13] 본 연구에서는 목재방부제 조제에 있어서 방부 유효성분인 구리 및 붕소계 염과 착염을 형성할 수 있는 원료를 탐색하였고, 특히 구리 그리고/또는 붕소계 염과 착염의 형성이 용이하다고 알려진 단백질계 유기폐기물의 공급원을 모색하는 과정에서 일정량의 단백질을 함유하고 있으며 저렴한 가격으로 대량 확보가 가능한 두부비지를 친환경 목재방부제의 원료로 선택하게 되었다.

두부비지는 대두를 침지, 마쇄, 여과한 후 두부 또는 두유로 제조하는 과정에서 발생하는 부산물로서 대두의 약 60% 정도가 부산물인 두부비지로 발생된다. 두부 및 두유 제조과정에 따라 차이는 있으나, 두부비지는 약 80% 정도의 수분을 함유하고 있으며, 건조무게 기준으로 27%의 단백질, 53%의 탄수화물 및 조섬유, 12%의 지방, 8%의 회분을 함유하고 있는 것으로 연구 결과에서 밝혀졌다.[14] 그러나 다른 식품 또는 산업 부산물에 비해 상대적으로 높은 두부비지의 단백질 함량에도 불구하고, 연간 배출되는 상당 양의 두부비지는 유기폐기물로 취급되고 있으며, 현재 단백질 공급원으로서의 축산용 사료 그리고 토질 개선을 위한 유기질 비료로서 효능이 입증되어 농가 중심으로 극히 소량만이 이용되고 있는 실정이다. 또한 대도시 주변에서 배출되는 두부비지의 경우 두부 또는 두유 제조업체에서 직접 수거 및 처리비용을 부담하고 폐기되고 있다. 따라서 두부비지를 이용하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있으며, 국내의 경우, 식품용 가식성필름의 제조,[15] 천연 항균성 물질인 박테리오신의 생산,[16,17] 그리고 실험용 배지의 성분으로 사용[18] 등의 일부 연구가 보고된 바 있다.

두부비지를 이용한 목재방부제를 제조하기 위하여 두부비지의 단백질 성분과 일반적으로 방부효능이 있다고 알려진 염과의 착염을 형성시킬 필요가 있다. 두부비지 방부제 내에서 사용이 가능한 염으로는 기존의 목재방부제에 사용되어 방부효능이 확인된 구리계 금속염과 방부효능을 가지고 있는 염 가운데 상대적으로 가격이 저렴하고 취급이 용이한 붕소계 염 등이 사용될 수 있다. 특히 구리계 금속염은 단백질과 킬레이트 반응하여 용이하게 착염을 형성시키며,[19] 붕소계 금속염들도 단백질과 반응을 통해 착염을 형성한다고 보고된 바 있어[20,21] 두부비지와 함께 방부제 조제를 위한 염으로 사용되었다.

본 연구에서는 두부비지와 구리계 금속염인 염화구리 또는/그리고 붕소계 염인 붕산나트륨을 사용하여 목재 방부제를 조제하고, 방부제 조제에 있어 사용된 염의 종류와 두부비지의 가수분해를 위해 사용된 산농도에 따른 갈색 부후균 *Tyromyces palustris*와 백색 부후균 *Trametes versicolor*에 대한 방부효능의 차이를 알아보고 이 결과를 토대로 두부비지 방부제의 최적 조제조건을 탐색하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용된 두부비지는 ㈜ CJ(서울, 구로)에서 공급받은 비지를 사용하였으며, 두부비지의 부패를 방지하기 위하여 -4°C이하의 냉동고에 보관하였다. 방부제 조제를 위하여 냉동 보관된 두부비지를 상온에서 해동시키고, 70°C 오븐에서 24시간 동안 건조한 후, 가정용 소형 믹서기로 분쇄하고, 실험용 표준체로 선별하여 60mesh 이하의 분말을 사용하였다.

방부제 주입을 위해 사용된 목재는 웨스턴 햄록(*Tsuga heterophylla*)이었으며, 실험용 시편의 크기는 2.1 cm×2.1 cm×2.3 cm(가로, 세로, 높이)의 직육면체 모양으로 절삭하여 사용하였다.

두부비지와 함께 방부제 조제에 있어 방부효능을 부여하기 위해 첨가된 염으로는 염화구리(copper chloride, $CuCl_2$)와 붕산나트륨(sodium borate, $Na_2B_4O_710H_2O$)을 사용하였으며, 상기 염은 덕산화학(경기, 용인)에서 구입하여 사용하였다.

두부비지 방부제의 방부효능을 확인하기 위하여 부후균으로 갈색 부후균인 *Tyromyces palustris*(FFPRI 0507)와 백색부후균인 *Trametes versicolor*(FFPRI 1030)을 사용하였다.

2.2. 두부비지 방부제 조제

방부제 내에서 방부효능을 제공하는 염과 두부비지의 반응정도를 향상시키기 위하여 두부비지 분말(60mesh 이하)을 황산(H_2SO_4)으로 가수분해하였다. 즉, 200 g의 두부비지 분말을 일정한 농도의 황산 용액 350 mL에 넣고, 교반기용 프로펠러로 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 산 농도에 의한 가수분해 정도가 실제 두부비지 방부제의 주입능, 용탈성 및 방부 효능에 미치는 영향을 조사하기 위하여 황산의 농도를 0, 1%, 2%로 조절하여 두부비지의 가수분해를 실시하였다.

두부비지 방부제는 두부비지 산 가수분해물(이하 OK), 염화구리(이하 CC) 또는/그리고 붕산나트륨(이하 B)를 반응시켜 조제하였으며, 배합 비율은 고형분 함량을 기준으로 1 part의 OK, 1 part의 CC, 0.5 part의 B로 구성하였다. 목재시편에 실제로 적용된 방부액의 조제는 480mL의 증류수에 OK, CC 그리고/또는 B의 총 고형분 20g을 첨가하여 조제하였으며, 방부액 내의 총 고형분 함량은 4%로 조절하였다. 본 연구에서 조제된 방부액은 두부비지의 가수분해에 사용된 산농도(0, 1%, 2%)와 염의 종류(CC, CC/B, B)에 따라 9 종류였으며, OK가 들어가지 않은 방부액(CC, CC/B, B) 3 종류도 두부비지 가수분해물 첨가 여부에 따른 차이를 확인하기 위하여 준비하였다.

2.3. 두부비지 방부제 주입

조제된 방부제는 충북대학교(충북, 청주)의 실험용 주약관을 이용하여 목재 시편에 주입하였다. 방부액을 목재 시편에 처리하기 전 20 mL의 암모니아수(NH_4OH)를 두부비지 방부제에 첨가하였으며, 목재 시편을 주약관 안에 고정적으로 배치한 후 목재 시편 12개당 500 mL의 방부액을 투입하여 처리하였다. 목재 시편이 방부액에 완전히 침지된 것을 확인한 후, 주약관을 닫아 밀폐시키고 진공펌프로 20분 동안 550 mmHg 감압하였으며, 다시 질소로 20분 동안 8 kgf/cm^2 가압하여 방부제를 주입하였다. 주입이 완료된 목재 시편은 주약관에서 꺼내어 24시간 동안 대기 건조시키고 80℃ 오븐에서 24시간 동안 재건조시킨 후 건조 무게를 측정하였다. 실제 목재 시편 내로 주입된 방부제의 양은 방부제가 주입된 시편의 건조중량과 초기 시편의 건조 중량 차이로 측정하였으며, 처리된 방부제의 고형분 양에 대한 목재 시편으로 주입된 방부제 양을 퍼센트로 나타내어 주입능(treatability)이라 명시하였다.

2.4. 두부비지 방부제 용탈

방부제의 주입이 완료된 목재시편들을 desiccator에 넣고, 30분 동안 진공 흡입기를 통해 저온수를 목재 시편 내로 완전히 침투시킨 후 포화된 시편들을 3L의 추출기에 넣고, 350 mL/h의 속도로 순환되는 70°C의 열수로 72시간 동안 용탈하였다. 용탈이 완료된 목재 시편들은 공기 중에서 24시간 동안 건조시킨 후, 80°C 오븐에서 24시간 동안 재건조한 후 건조 무게를 측정하였다. 방부제가 목재로부터 용탈된 양은 방부제가 주입된 건조 시편 중량과 용탈시킨 건조 시편 중량의 차이로 측정하였으며, 목재 시편으로 주입된 방부제 양에 대한 용탈된 양을 퍼센트로 나타내어 용탈성(leachability)이라 명시하였다.

2.5. 두부비지 방부제 방부 효능

2.5.1. 모래 배지 조제

두부비지 방부제의 방부효능 실험은 KS F 2213에 기술된 시험방법에 준하여 시행하였다. 균의 배양을 위해 사용된 배지는 2.5%의 glucose, 1%의 malt extract, 0.5%의 peptone, 0.3%의 potassium phosphate, 0.2%의 magnesium sulfate의 액상 배지를 조제한 후, 12 cm×9 cm×20 cm(가로, 세로, 높이)의 유리병 26개(*T. palustris*, *T. versicolor* 각 13개)에 각각 모래 300 g과 액체 배지 80 mL를 넣고 병을 흔들어 조제한 액상 배지가 균일하게 분포하도록 만들었다. 모래 배지가 완성된 유리병은 autoclave를 이용하여 121°C에서 30분 동안 멸균시키고, 병이 충분히 식은 후에 균주 *T. palustris*와 *T. versicolor*를 각각 13개의 모래 배지에 접종하였다. 균주 접종 후에는 균이 충분히 자라날 수 있도록 24±2°C, 습도 75%의 항온항습기에서 배양하였다.

2.5.2. 균에 의한 부후

균이 배양병의 모래 표면을 충분히 덮을 만큼 생장을 확인한 후 3개의 목재 시편을 각 배양병에 투입하였다. 목재 시편을 투입할 시 횡단면이 모래와 접촉하도록 하였으며, 목재 시편 간에는 서로 닿지 않도록 일정한 간격을 두고 투입하였다. 목재 시편 투입이 완료된 배양병은 24±2°C, 습도 75%의 항온항습기에 넣고 배양하였으며, 3주 간격으로 부후 양상을 관찰하였다.

2.5.3. 방부 효능 측정

항온항습기 배양 시작일 기준으로 12주 후에 배양을 완료시켰으며, 목재 시편은 배양병에서 꺼내어 표면에 있는 균사들을 brush로 완전히 제거한 후, 105°C 오븐에서 24시간 동안 건조한 다음 건조 무게를 측정하였다. 균에 의해 감소된 중량은 용탈 후 건조 시편 중량과 균에 의해 부후된 건조 시편 중량의 차이로 얻었다. 용탈 후 건조 시편 중량에 대한 균에 의한 중량감소를 퍼센트로 계산하여 중량감소율(weight loss)을 측정하였다.

2.6. 통계 분석

본 연구에서 조사된 주입능, 용탈성, 및 중량 감소율의 값은 3×4 다원변량분석법에 의해 분석하였으며, 통계학적 분석은 Statistical Analysis System programming package(version 9.1)을 이용하여 실시하였다. 모든 통계처리는 95% 신뢰도를 적용시켰으며, 분산분석을 통해 $p<0.05$ 수준에서 유의성을 가진다고 분석된 결과에 대하여 Least Significant Difference test를 이용하여 각 실험군 간 차이에 대한 유의성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 두부비지 방부제 주입능

두부비지 또는 두부비지의 산 가수분해물(이하 OK), copper chloride(이하 CC) 또는/그리고 sodium borate(이하 B)로 조제된 방부제의 종류 및 각 방부제의 주입능 측정 결과는 Table 1과 같고, 각 변수들의 통계분석표는 Table 2와 같다. 두부비지 방부제의 주입능은 방부제 조제에 있어 두부비지의 첨가 여부, 두부비지의 산 가수분해 정도 그리고 두부비지와 함께 첨가된 염의 종류(CC, CC/B, B)에 의해 영향을 받았으며, 그 범위는 43.70-73.66%에 분포하고 있었다. 먼저 방부제 조제에 있어 두부비지의 첨가 여부에 따른 주입능을 비교하면, 두부비지의 첨가없이 조제한 CC 및 CC/B의 주입능이 52.11%와 47.34%인 반면 두부비지와 함께 조제한 OK/CC 및 OK/CC/B의 주입능은 64.81%와 66.72%로 두부비지와 함께 조제한 방부제의 주입능이 통계학적으로 높은 것으로 나타났다($p=0.01$). 이와 같이 두부비지 방부제의 주입능이 두부비지의 첨가없이 조제한 CC 그리고 CC/B의 주입능보다 높았던 원인은, 두부비지 방부제를 목재시편에 주입하기에 앞서 암모니아수를 첨가함에 따라 두부비지와 구리계 또는/그리고 붕소계 염의 킬레이팅 반응으로 생성된 착염이 일시적으로 해리되고 분자량이 감소하여 결과적으로 주입이 용이해진 것이라 사료되며, Yang *et al.*(2006)[9]의 연구에서도 상기와 유사한 결과를 확인할 수 있었다. 한편 B가 첨가된 방부

Table 1. Formulations of okara-based preservatives and their effectiveness against brown-rot fungus (*Tyromyces palustris*), and white-rot fungus (*Trametes versicolor*)

Acid concentration (%)	Salt	Treatability[1] (%)		Leachability[2] (%)		Weight loss[3] (%)			
						T. palustris		T. versicolor	
no okara	CC[4]	52.11	(5.76)	6.69	(0.50)	5.70	(1.68)	1.69	(0.26)
0		55.29	(5.07)	3.62	(0.46)	4.92	(2.18)	1.61	(0.35)
1		68.68	(7.68)	4.16	(0.54)	4.25	(0.88)	1.52	(0.66)
2		70.45	(5.99)	4.79	(0.56)	3.31	(1.00)	1.44	(0.29)
no okara	CC/B	47.34	(3.24)	6.15	(0.60)	5.92	(1.79)	1.49	(0.15)
0		54.50	(4.31)	3.40	(0.44)	6.92	(3.05)	1.54	(0.58)
1		72.02	(10.80)	4.19	(0.54)	2.57	(1.32)	1.74	(0.63)
2		73.66	(7.49)	4.32	(0.31)	1.71	(0.37)	1.94	(0.34)
no okara	B[5]	48.26	(5.66)	9.76	(1.24)	21.33	(4.62)	1.37	(0.27)
0		43.70	(6.02)	4.58	(0.70)	22.27	(8.17)	1.14	(0.15)
1		53.94	(8.63)	5.14	(0.88)	20.47	(6.42)	1.68	(0.89)
2		47.22	(6.99)	7.15	(0.83)	28.53	(3.73)	1.42	(0.30)
Control						24.66	(2.79)	13.74	(1.94)

Numbers in parentheses are standard deviations

[1]Treatability means the percentage of actual retention to the target retention

[2]Leachability means the percentage of preservative leached from treated specimens

[3]Weight loss means the percentage of weight loss after exposing specimens to the brown-rot fungus and white-rot fungus for 12 weeks

[4]Copper chloride ($CuCl_2$)

[5]Sodium borate ($Na_2B_4O_710H_2O$)

Table 2. Analysis of variance for the treatability (*top*) and leachability (*bottom*) of okara-based wood preservatives

Treatability					
Source	DF[1]	SS[2]	MS[3]	F Value	Pr > F
Acid concentration	3	7274.604041	2424.868014	53.18	<.0001
Salt	2	5815.464306	2907.732153	63.76	<.0001
Interaction	6	2564.150611	427.358435	9.37	<.0001
Error	132	6019.383520	45.601390		
Total	143	21673.602480			
Leachability					
Source	DF[1]	SS[2]	MS[3]	F Value	Pr > F
Acid concentration	3	277.3703854	92.4567951	201.29	<.0001
Salt	2	129.0955556	64.5477778	140.53	<.0001
Interaction	6	33.9946167	5.6657694	12.34	<.0001
Error	132	60.6293083	0.4593129		
Total	143	501.0898660			

[1]DF means degrees of freedom

[2]SS means sum of squares

[3]MS means mean square

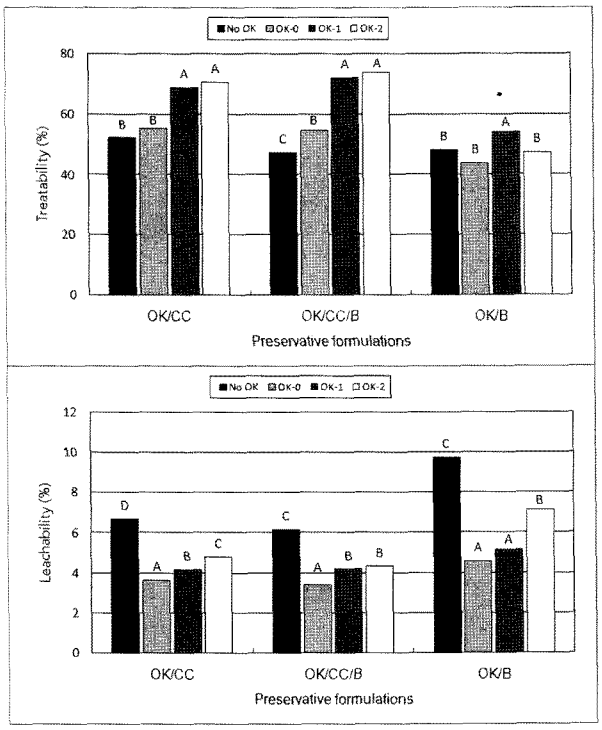


Fig. 1. Effects of the acid concentration used for the hydrolysis of okara and salt type on the treatability (*top*) and leachability (*bottom*) of okara-based wood preservatives. OK : okara (OK-0, -1, -2 : okara hydrolyzed by 0, 1%, and 2% sulfuric acid), CC : Copper chloride ($CuCl_2$), B : Sodium borate ($Na_2B_4O_710H_2O$). Different capital letters over columns indicate significant difference at p=0.05 (least significance difference test).

제들 중에서는, B만을 이용하여 조제한 방부제의 주입능이 48.26%로 두부비지와 함께 조제한 OK-0/B, OK-2/B의 주입능과 통계학적으로 차이가 없었지만(Fig. 1), OK-1/B의 주입능은 53.94%로 통계학적으로 높은 결과를 보였다(p=0.01).

방부효능을 부여하기 위해 사용된 염의 종류에 따른 두부비지 방부제의 주입능을 조사한 결과, OK/CC와 OK/CC/B의 주입능 간에는 통계학적으로 차이가 없었으나(p=0.11), OK/B의 주입능은 OK/CC와 OK/CC/B에 비하여 낮은 것으로 나타났다(p=0.01). 상기 결과들은 구리계 염이 붕소계 염보다 두부비지와 킬레이팅 반응을 상대적으로 용이하게 일으켜 착염이 많이 형성되며, 방부제의 주입에 앞서 암모니아수 첨가에 의해 해리된 두부비지와 구리계 염이 양생과정 중에 서로 반응하여 착염을 재형성하고 목재 시편 내에 잔류함으로써 주입능이 높은 것으로 생각된다. 상기의 추론은 Ahn *et al.*(2008)[22]의 연구에서 두부비지 방부제로 처리한 목재 시편의 Atomic Absorption spectroscopy 분석 결과, OK/CC를 주입한 목재시편에 구리 잔류량이 OK/CC/B를 주입한 목재시편보다 높았다는 결과로부터 확인할 수 있었다.

두부비지의 산 가수분해 정도에 따른 주입능을 비교하면, 산을 이용하지 않고 가수분해된 두부비지(이하 OK-0), 1% 및 2%의 황산으로 가수분해된 두부비지(이하 OK-1, OK-2)를 이용하여 조제한 방부제의 주입능은 각각 51.16%, 64.88%, 63.78%로 조사되었으며(Table 1), OK-1과 OK-2 간 주입능에는 통계학적으로 차이가 없었으나(p=0.30), OK-0의 주입능은 OK-1 및 OK-2에 비해 낮은 것으로 분석되었다(p=0.01). 두부비지의 산가수분해물을 사용한 방부제에서 통계학적으로 높은 주입능은 산가수분해를 통해 분자량이 작아진 두부비지와 구리계 또는/그리고 붕소계 염의 킬레이팅 반응으로 형성된 착염이 목재 내로 용이하게 주입될 수 있을 만큼 적당한 분자량을 보유한 결과라 생각한다. 상기 결과들을 종합하면 목재시편 내로 두부비지 방부제의 적절한 주입을 위하여 두부비지의 가수분해가 필요하다는 결론

을 얻었다.

3.2. 두부비지 방부제 용탈성

두부비지 방부제의 용탈량은 3.40-9.76%에 분포하였으며, 방부제의 조제 조건에 따른 용탈성 결과는 Table 1과 같고, 각 변수들의 통계분석표는 Table 2와 같다. 먼저 두부비지 첨가 여부에 따른 용탈성 차이를 비교한 결과, CC, CC/B 및 B 만을 주입한 목재 시편의 평균 용탈량이 6.69%, 6.15%, 9.76%인 반면, 두부비지와 함께 조제한 방부제 - OK/CC, OK/CC/B, OK/B - 로 처리한 목재 시편의 용탈량은 4.19%, 3.97%, 5.62%로 두부비지와 함께 조제한 방부제로 처리한 목재시편에서 용탈량이 적었는데, 이는 두부비지와 구리계 또는/그리고 붕소계 염이 킬레이팅 반응에 의하여 착염을 형성하고 이 착염이 암모니아수의 사용으로 일시적으로 해리됨으로써 목재 내로 용이하게 주입된 후 양생과정 중에 불용성의 착염을 재형성함으로써 목재 내에서 효과적으로 정착하게 되고 결과적으로 용탈에 대한 저항성을 보유한 것으로 생각된다.

두부비지 방부제 조제에 있어 사용된 염의 종류에 따른 용탈성을 비교하면, OK/CC/B의 용탈량은 OK/CC에 비해 통계학적으로 낮았으며(p=0.03), OK/CC의 용탈량은 OK/B에 비해 통계학적으로 크게 낮은 것으로 조사되었다(p=0.01). 상기 결과는 목재 시편으로 주입된 두부비지-구리-붕소 킬레이팅 착염이 두부비지-구리 착염보다 목재 내에서 효과적으로 정착하기 때문으로 생각되며, 이러한 추론은 Ahn *et al.*(2008)의 연구에서 OK/CC/B를 주입한 목재 시편의 용탈액에서 구리 함량이 OK/CC를 주입한 시편보다 낮았다는 결과를 토대로 얻어진 것이다.[22] OK/B로 처리한 시편에서의 높은 용탈량은 두부비지와 붕소염 간의 낮은 킬레이팅 반응뿐만 아니라 붕소 자체의 높은 수용해성도 하나의 원인으로 작용했을 것이라 생각한다.

두부비지의 산 가수분해 정도에 따른 용탈량은 OK-0, OK-1, OK-2로 처리한 시편에서 각각 3.87%, 4.50%, 5.42%로 측정되었으며, OK-0보다는 OK-1에서, OK-1보다는 OK-2로 조제한 방부제로 처리한 시편에서 용탈량이 통계학적으로 증가하는 것으로 나타났다(p=0.01). 이러한 결과는, Fig. 1에서 보는 바와 같이, 두부비지의 가수분해를 위해 사용된 산의 농도가 높을수록 두부비지 산가수분해물의 양은 증가하고 가수분해된 두부비지 입자가 작아지면서 구리계 또는/그리고 붕소계 염과 킬레이팅 착염을 형성하지 못한 두부비지 가수분해물이 열수를 이용한 추출과정 중에 용탈되어 나온 결과라 생각한다. 따라서 두부비지 방부제의 방부효능 향상을 위하여 구리계 또는/그리고 붕소계 염의 첨가량 증가와 함께 두부비지의 가수분해 정도를 증가시킨다면 많은 킬레이팅 착염이 생성되고, 용탈과정 중에 목재 내에 잔류하게 되는 착염의 수를 증가시켜 방부효능의 향상을 가져올 것으로 판단된다.

3.3. 두부비지 방부제 방부효능

두부비지 방부제로 처리한 목재시편에서 방부효능을 부여하는 염의 종류와 두부비지의 가수분해를 위해 사용된 산농도에 따른 *Trametes versicolor*에 대한 방부효능 결과는 Table 1과 같고, 각 변수들의 통계분석표는 Table 3과 같다. *T. versicolor*에 대한 대조구 시편의 중량 감소율이 13.74%인 반면, 두부비지 방부제로 처리한 목재시편의 *T. versicolor*에 대한 중량 감소율은 1.14-1.94%로 산림청에서 고시한 최소방부능(평균 무게 감소율 3.0% 이하) 조건을 모두 만족하였다(Fig. 2). 특히, 두부비지와 함께 조제한 모든 방부제뿐만 아니라 두부비지의 첨가없이 조제된 방부액(CC, CC/B, B)으로 처리한 시편에서도 매우 낮은 중량감소율을 보여주었는데, 이렇게 우수한 방부효능은 *T. versicolor* 균주 자체의 목재 부후력이 낮을 뿐만 아니라, 두부비지가 포함되지 않은 방부액도 *T. versicolor*에 대해 충분히 방부효능을 발휘할 수 있을 만큼 구리 또는/그리고 붕소계 염이 목재 내에 잔류하고 있기 때문으로 생각한다.

Table 1은 두부비지 방부제를 주입한 후 용탈시킨 목재 시편 및 대조구 시편의 *Tyromyces palustris*에 대한 방부효능 결과를 보여주며, 각 변수들의 통계분석표는 Table 3과 같다. *T. palustris*에 대한 대조구 시편의 중량 감소율은 24.66%로 나타났으나, OK/CC와 OK/CC/B로 처리한 시편의 중량 감소율은 1.71-6.92%로 대조구 시편에 비해 매우 우수한 방부효능을 보유한 것으로 조사되었으며, 염의 종류와 두부비지의 가수분해를 위하여 사용된 산농도에 따라 중량 감소율은 통계학적으로 차이가 있는 것으로 나타났다. 먼저 두부비지와 함께 방부제 조제에 사용된 염의 종류에 따른 *T. palustris*에 대한 방부효능 결과를 알아보면, OK/CC/B를 주입하고 용탈시킨 시편의 중량 감소율이 3.73%로 가장 낮았으며, OK/CC는 통계학적으로 OK/CC/B보다 약간 높은 4.17%의 중량 감소율을 보여주었다(p=0.02). 그러나 OK/B로 처리한 시편의 중량 감소율은 23.76%로 대조구 시편과도 큰 차이를 보이지 않았는데, 이러

Table 3. Analysis of variance for the efficacy of okara-based wood preservatives against the brown-rot fungus *Tyromyces palustris* (*top*), the white-rot fungus *Trametes versicolor* (*bottom*)

T. palustris					
Source	DF[1)]	SS[2)]	MS[3)]	F Value	Pr > F
Acid concentration	3	59.708126	19.902709	1.43	0.243
Salt	2	5617.989108	2808.994554	201.80	<.0001
Interaction	6	314.674503	52.445750	3.77	0.003
Error	60	835.177350	13.919623		
Total	71	6827.549088			
T. versicolor					
Source	DF[1)]	SS[2)]	MS[3)]	F Value	Pr > F
Acid concentration	3	0.40613833	0.13537944	0.63	0.5985
Salt	2	0.75297000	0.37648500	1.76	0.1838
Interaction	6	1.15297667	0.19216278	0.90	0.5056
Error	48	10.29544000	0.21448833		
Total	59	12.60752500			

[1)]DF means degrees of freedom
[2)]SS means sum of squares
[3)]MS means mean square

한 결과는 B의 용탈에 의해 *T. palustris*에 대한 충분한 부후 저항력을 보유할 만큼의 B가 목재 시편 내에 잔류하지 않은 결과라 생각하며, 따라서 OK/B는 본 연구에서 사용된 조제 조건에서 목재 방부제로 사용하기에는 적합하지 않다는 결론을 얻었다.

한편 OK/CC와 OK/CC/B로 처리한 시편의 *T. palustris*에 대한 방부효능을 두부비지의 가수분해를 위해 사용된 산농도에 따라 비교한 결과는 Fig. 2 및 Fig. 3과 같다. OK/CC는 두부비지를 사용하지 않은 방부제(CC)에 비해 통계학적으로 *T. palustris*에 대한 우수한 방부효능을 보유하는 것으로 나타났다(Fig. 2). 한편 가수분해를 위해 사용된 산의 농도에 대한 방부 효능은 통계학적으로 차이는 없었으나(Fig. 2), 서서히 향상되는 것으로 나타났다(Fig. 3). CC 및 B를 함께 이용하여 조제한 방부제에서, CC/B와 가수분해하지 않은 두부비지를 이용하여 조제한 OK-0/CC/B의 방부효능 간에는 통계학적으로 차이가 없으나, 두부비지의 산 가수분해물(OK-1, OK-2)을 이용하여 조제한 OK-1/CC/B과 OK-2/CC/B의 방부효능은 CC/B 그리고 OK-0/CC/B보다 우수한 것으로 나타났으며(Fig. 2), 특히 OK-1/CC/B와 OK-2/CC/B를 처리한 시편의 방부효능은 산림청에서 고시한 최소방부능(평균 무게감소율 3.0% 이하)을 만족시키는 우수한 부후 저항성을 보여 주었다. 또한 OK/CC/B 처리 시편의 경우, 두부비지를 가수분해하지 않은 OK-0/CC/B 처리 시편에서 일시적으로 방부효능이 저하되는 결과를 나타냈지만, 산의 농도를 증가시킨 OK-1/CC/B, OK-2/CC/B로 처리할수록 방부효능이 점진적으로 향상되는 것을 볼 수 있었다(Fig. 3). 이와 같은 결과는 두부비지를 산으로 가수분해함으로써 CC 및 B와 킬레이트 반응에 의한 착염을 형성할 수 있는 가능성이 증가하게 되고, 결과적으로 이렇게 증가된 두부비지-구리-붕소의 착염이 왕성한 부후력을 가진 *T. palustris*에 대해 충분한 방부효능을 보이는 것으로 생각한다.

4. 결 론

본 연구에서는 두부비지 또는 두부비지의 황산(1%, 2%) 가수분해물과 구리 또는/그리고 붕소 염을 이용하여 목재방부제를 조제하였다. 이렇게 조제된 방부제를 웨스턴 햄록 목재 시편에 감가압법을 이용하여 주입하고, 주입된 시편을 열수에서 72시간 동안 용탈한 후, 용탈된 시편의 *T. versicolor* 및 *T. palustris*에 대한 방부효능을 조사하였다. 두부비지 방부제의 주입능은 산

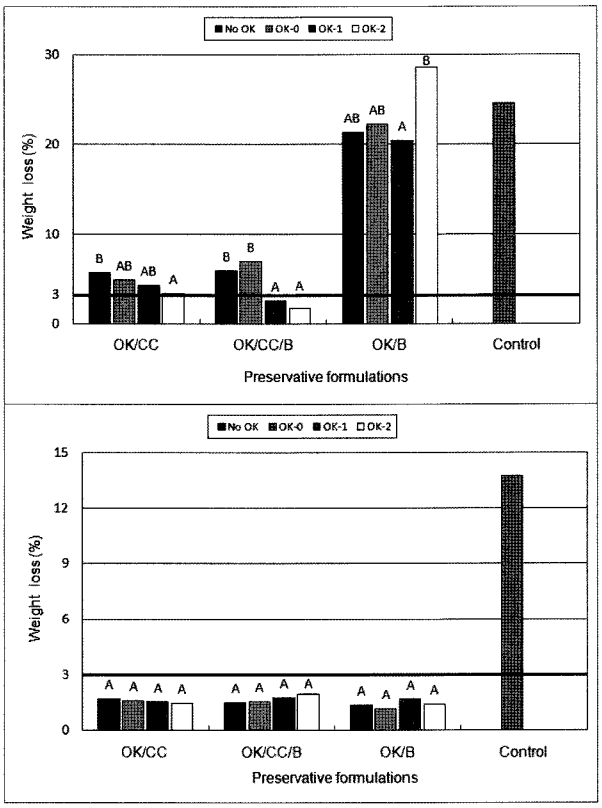


Fig. 2. Effects of the acid concentration used for the hydrolysis of okara and salt type on the efficacy of okara-based wood preservatives against the brown-rot fungus *Tyromyces palustris* (*top*), the white-rot fungus *Trametes versicolor* (*bottom*). OK : okara (OK-0, -1, -2 : okara hydrolyzed by 0, 1%, and 2% sulfuric acid), CC : Copper chloride ($CuCl_2$), B : Sodium borate ($Na_2B_4O_710H_2O$). Different capital letters over columns indicate significant difference at p=0.05 (least significance difference test). Bold line indicates maximum permissible limit published by Korea Forest Service, government agency.

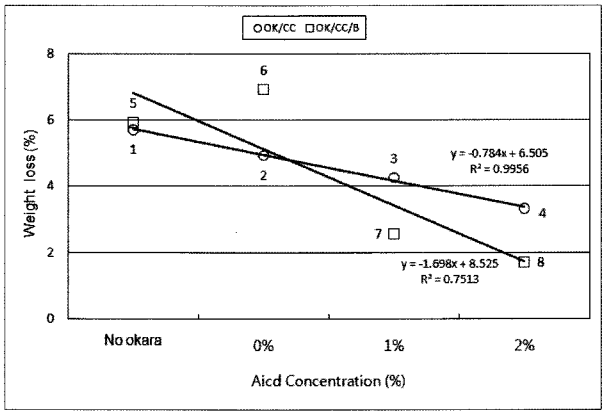


Fig. 3. Interaction effect of the acid concentration used for the hydrolysis of okara and the addition of copper/boron or copper salt in okara-based wood preservatives on its preservative efficacy against the brown-rot fungus *Tyromyces palustris*. CC : Copper chloride ($CuCl_2$), B : Sodium borate ($Na_2B_4O_710H_2O$).

농도의 증가와 함께 증가하였으며, 염의 첨가도 긍정적인 영향을 미쳤다. 용탈성 측면에서는 가수분해되지 않은 두부비지를 이용하거나, 구리 그리고 붕소계 염을 사용하여 조제한 방부액이 상대적으로 우수한 용탈 저항성을 나타냈다. 두부비지 방부제의 *T. versicolor*에 대한 방부효능은 산 농도와 첨가된 금속염의 종류에 관계없이 매우 우수하였으며, *T. palustris*에 대한 방부효능은 구리, 붕소계 염과 함께 두부비지의 산가수분해물을 사용하여 조제한 방부제에서 우수한 것으로 나타났다. 본 연구 결과를 종합하면 국내에서 방부목으로 주로 사용되고 있는 웨스턴 햄록의 방부효능은 두부비지의 1% 황산 가수분해물, 염화구리, 그리고 붕산나트륨을 염으로 사용하여 조제한 방부제에서 우수한 것으로 조사되었으며, 본 연구 범위 내에서 최적의 두부비지 방부제 조제 조건이라 생각한다. 현재 상기 조건에 의해 조제된 방부제를 실제 지주목에 방부 처리하여 야외실험을 수행하고 있으며, 야외실험 결과에 따라 두부비지 방부제의 상용화를 결정할 수 있을 것으로 생각한다.

감사의 글

본 연구는 농림수산식품부 농림기술개발사업(과제번호: 106096-03-3-HD110)의 지원에 의해 수행되었습니다. 본 연구의 원활한 진행을 위해 여러 조언과 문제점 해결에 도움을 주신 (주) 중동의 조재성 박사님과 방부제의 주입실험, 방부제가 주입된 목재시편의 용탈실험 그리고 야지실험에 도움을 주신 충북대학교 목재종이과학과의 노승복, 윤태구님께도 깊은 감사를 드립니다.

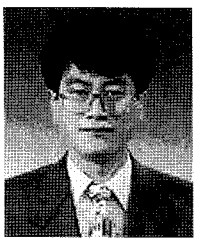
참고문헌

1. Brown, C. and Eaton, R. 2001: *Toxicity of chromated copper arsenate (CCA)-treated wood to non-target marine fouling communities in Langstone Harbour*, Portsmouth, UK., Marine pollution bulletin, **42**(4), pp. 310-318.
2. Baldwin, W. Pasek, E. and Osborne, P. 1996: *Sediment toxicity study of CCA-C-treated marine piles,* Forest Products Journal, **46**(3), pp. 42-50.
3. Kakitani, T. *et al.*, 2004: *Effect of pyrolysis on solvent extractability of toxic metals from chromated copper arsenate (CCA)-treated wood,* Journal of hazardous materials, **109**(1-3), pp. 53-57.
4. Solo-Gabriele, H. *et al.*, 2002: *Characteristics of chromated copper arsenate-treated wood ash,* Journal of hazardous materials, **89**(2-3), pp. 213-232.
5. Environmental Protection Agency: Chromated copper arsenate(CCA) pesticides. http://www.epa.gov/oppad001/reregistration/cca/index.htm (access date: January 30, 2007).
6. European Union Commission: CCA-Treated Timber Regulations, European Union. http://homepage.mac.com/herinst/CCAtimber/regulations/Europe.html#restrictions (access date: May 27, 2007).
7. 환경부: 법령/정책: 법령정보: 고시/훈령/예규: 환경부고시 제2007-152호, '제조・수입 또는 사용 등을 금지하거나 제한하는 화학물질에 관한 규정 일부개정'. http://www.me.go.kr/dev/common/download_s.jsp?filename=2007_152.hwp&pCd1=10&pCd2=3&pCd3=69
8. Freeman, M. Nicholas, D. and Schultz, T. 2006: 2 *Nonarsenical Wood Protection: Alternatives for Chromated Copper Arsenate, Creosote and Pentachlorophenol,* Environmental Impacts of Treated Wood, p. 19.
9. Yang, I. Kuo, M. and Myers, D. 2006: *Soy protein combined with copper and boron compounds for providing effective wood preservation,* Journal of the American Oil Chemists' Society, **83**(3), pp. 239-245.
10. Thevenon, M. Pizzi, A. and Haluk, J. 1998: *Protein borates as non-toxic, long-term, wide-spectrum, ground-contact wood preservatives,* Holzforschung, **52**(3), pp. 241-248.
11. Haruhiko Yamaguchi KY, 2001: *Influence of Tannin-Copper Complexes as Preservatvies for Wood on Mechanism of Decomposition by Brown-rot Fungus FomitopsisPalustris,* Holzforschung, **55**, pp. 464-470.
12. Thevenon, M. Pizzi, A. and Haluk, J. 1998: *One-step tannin fixation of non-toxic protein borates wood preservatives,* Holz als Roh- und Werkstoff, **56**(1).
13. Thevenon, M. *et al.*, 1998: *Normalised biological tests of protein borates wood preservatives*;[Standardisierte Biotests von Proteinborat als Holzschutzmittel], Holz als Roh-und Werkstoff (Germany).
14. Hackler, L. *et al.*, 1963: *A comparison of the nutritional value of protein from several soybean fractions,* Journal of Nutrition, **80**(2), pp. 205.
15. 조승용, 박장우, 이철, 1999: *비지 단백질로 제조한 가식성필름의 기계적 및 물질투과특성,* 한국포장학회지, **5**(2), pp. 9-16.
16. 이명숙, *et al.*, 1999. *두부비지를 이용한 박테리오신 생산,* 한국식품영양과학회지, **28**(1), pp. 74-80.
17. 이선희, 이명숙, 2000: *박테리오신의 생산을 위한 두부비지의 이용 1. 두부비지에서 분리한 Bacillus sp. 에 의한 Amylase 의 생산조건,* 한국식품위생안전성학회지, **15**(3), pp. 271-276.
18. Ohno, A. Ano, T. and Shoda, M. 1996: *Use of soybean curd residue, okara, for the solid state substrate in the production of a lipopeptide antibiotic, iturin A, by Bacillus subtilis NB 22,* Process Biochemistry, **31**(8), pp. 801-806.

19. Mazela, B. and Polus-Ratajczak, I. 2003: *Use of animal proteins to limit leaching of active copper ions preservatives from treated wood,* Holzforschung, **57**(6), pp. 593-596.
20. Mazela, B. *et al.*, 2007: *Protein impact on the capability of the protein-borate preservative penetration and distribution into pine and aspen wood,* Holz als Roh-und Werkstoff, **65**(2), pp. 137-144.
21. Thevenon, M. and Pizzi, A. 2003: *Polyborate ions' influence on the durability of wood treated with non-toxic protein borate preservatives,* Holz als Roh-und Werkstoff, **61**(6), pp. 457-464.
22. Ahn, S. *et al.*, 2008: *Efficacy of wood preservatives formulated from okara with copper and/or boron salts,* Journal of Wood Science, **54**(6), pp. 495-501.

鄭 翰 燮

- 2008 서울대학교 환경재료과학과 졸업 농학사
- 현재 서울대학교 환경재료과학전공 목재화학연구실 석사과정

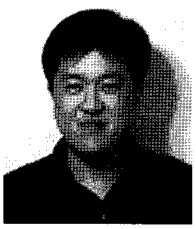


安 世 喜

- 서울대학교 임산공학과 농학사
- 서울대학교 임산공학과 농학석사
- 서울대학교 임산공학과 농학박사
- 현재 대구대학교 생명환경대학 산림자원학과 정교수

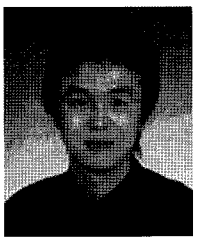
吳 世 昌

- 서울대학교 임산공학과 농학사
- 서울대학교 임산공학과 농학석사
- 서울대학교 임산공학과 농학박사
- 현재 대구대학교 생명환경대학 산림자원학과 정교수



梁 寅

- 서울대학교 임산공학과 임산가공전공 농학사
- 서울대학교 임산공학과 임산화학전공 농학석사
- 미국 아이오와 주립대학교 농학박사
- 현재 서울대학교 농업생명과학연구원

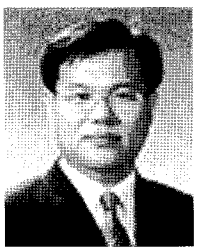


金 虎 勇

- 2007 서울대학교 환경재료과학과 졸업 농학사
- 현재 서울대학교 환경재료과학전공 목재화학연구실 석박사 통합과정

崔 仁 圭

- 1984 서울대학교 임산가공학과 임산가공전공 농학사
- 1986 서울대학교 임산가공학과 임산화학전공 농학석사
- 1992 미국 워싱턴대 임과대학 임산학전공 농학박사
- 현재 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공 부교수



韓 奎 成

- 1982 서울대학교 임산공학과 임산공학전공 농학사
- 1986 서울대학교 임산공학과 임산공학전공 농학석사
- 1991 일본 교토대학교 임산공학과 임산공학전공 농학박사
- 현재 충북대학교 농업생명환경대학 목재종이과학과 정교수