

보안과제(), 일반과제(O)

과제번호:106096-3

단백질계 친환경 목재 방부제 및 판상재료용 접착제 개발

Development of Environmentally Friendly Wood
Preservatives and Adhesives from Protein-based
Materials

대 구 대 학 교

농 립 수 산 식 품 부

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “단백질계 친환경 목재방부제 및 판상재료용 접착제 개발”의 보고서로 제출합니다.

2009 년 4 월 일

주관연구기관명 : 대구대학교

총괄연구책임자 : 안 세 희

세부연구책임자 : 안 세 희

연 구 원 : 오 세 창

연 구 원 : 김 삼 성

연 구 원 : 조 정 환

연 구 원 : 허 지 은

연 구 원 : 김 성 근

연 구 원 : 김 영 주

연 구 원 : 임 경 도

연 구 원 : 이 매 인

연 구 원 : 신 상 선

연 구 원 : 김 현 식

협동연구기관명 : 서울대학교

협동연구책임자 : 양 인

협 동 연 구 원 : 민 병 철

협 동 연 구 원 : 김 호 용

요 약 문

I. 제 목

단백질계 친환경 목재방부제 및 판상재료용 접착제 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 유기 폐기물인 두부 비지의 효율적 처리 및 산업생산의 원료로 재자원화를 위한 방안 마련
- 판상재료 산업에서 사용되는 석유화학계 접착제를 대체할 수 있는 단백질계 친환경 친화적인 접착제 개발
- 독성이 강하여 독극물로 분류되는 비소와 발암물질로 사용이 엄격히 규제되고 있는 크롬을 이용하여 제조되고 있는 CCA계 방부제를 친환경성 방부제로 대체
- 두부 제조 공정에서 유기성 폐기물로 발생하는 비지의 재자원화를 통한 환경 보호
- 친환경 접착제 사용으로 새집증후군을 일으키는 포름알데히드 및 VOC의 배출량 배제를 통한 주거환경 또는 작업환경 개선
- 판상재료용 접착제의 기본원료인 포르말린, 메탄올, 멜라민, 페놀, 요소 등을 70% 이상 대체함으로써 10% 이상의 접착제 제조비용 절감을 통한 연간 100 억 원 이상의 원가 절감
- 비소계 방부제의 처리시 또는 처리목의 폐기 소각시 발생하는 토양 및 환경오염 방지
- 친환경 목재 방부제 및 목질계 판상재료용 접착제를 제외한 기타 제품 (골판지, 벽지 및 바이오에탄올 등)으로 응용을 위한 기초 기술 확립

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

- 두부비지의 이화학적 성질 조사
 - 화학적 조성 분석/물성 조사/화학적 성질/생물학적 성질

- 두부비지의 탈수 및 건조 기술
 - 기존 시스템 조사 및 응용가능성 검토

- 두부비지의 화학적/생물학적 개량기술에 대한 검토 및 적용

- 개량된 비지를 이용한 접착제 개발/적용
 - 접착제의 제조/분석/접착력 조사
 - 합판, 무늬목, 파티클보드, 중밀도섬유판 등

- 개량된 비지를 이용한 방부제 개발/적용
 - 방부제의 제조/분석/방부력 조사
 - 건축용 자재, 지주목, 갯목 등

- 실용화를 위한 각 품목별 최적 조건 검토

- 기타분야 (골판지, 플라스틱 복합체, 바이오 에탄올 등) 적용을 위한 가능성 검토
 - 국내외 연구 동향 및 기존기술 조사
 - 두부비지의 특징에 따른 응용가능성 검토 및 기초실험

IV. 연구개발 결과

○ 두부비지의 이화학적 성질 조사

- 여섯 두부생산 업체에서 공급받은 두부비지에서 약 80%의 수분과 20%의 고형분으로 조성되었으며, pH는 4.74-6.12 범위에 분포
- 두부비지의 고형분은 평균적으로 전건무게 기준 57% 탄수화물, 20% 단백질, 15% 조섬유, 4% 지방/오일 그리고 4% 회분으로 구성
- 두부 생산용 대두는 5%의 수분과 95%의 고형분으로 구성되어 있었으며, 대두의 고형분 함량 가운데 단백질이 가장 높았으며, 시중에서 판매되고 있는 콩가루는 약 35%의 단백질을 함유
- 대두와 단백질의 성분을 비교한 결과 비지의 단백질, 지방/오일 및 회분 함량은 대두보다 낮았으나 조섬유와 당류의 함량은 높았음.

○ 두부비지의 탈수 및 건조 기술

- 두부 생산업체로부터 수거한 비지의 경우 탈수공정 후에도 약 80% 수분 보유
- 대부분의 두부비지는 외피를 함유하고 있어 직접 접촉제나 방부제의 원료로 사용하는 것은 불가능하며, (주) CJ에서 수거한 2차 비지는 다른 두부비지와 달리 외피를 함유하고 있지 않아 전처리 공정을 거치지 않고 접촉제나 방부제의 원료로 사용이 가능하나 발생량이 미흡하여 사용 여부의 추가 검토 필요
- 결과적으로 두부비지의 접촉제 및 방부제 원료로 사용하기 위해 수거한 탈수된 두부비지의 건조 및 파쇄 또는 화학적 생물학적 개량 기술이 요구

○ 두부비지의 화학적/생물학적 개량기술에 대한 검토 및 적용

- 산을 이용하여 두부비지를 개량할 경우 약산을 이용하는 것이 효과적인데, 강산을 이용할 경우 두부비지의 주요성분인 단백질, 탄수화물, 조섬유의 분자량이 크게 감소하여 두부비지 자체의 접착능을 저하
- 방부제 조제에 있어 두부비지를 강산으로 개량하였을 경우 분자량이 급격히 저하되어 주입능은 향상하나 용탈량이 크게 증가하여 강산의 이용은 부정적
- 효소를 이용한 두부비지의 개량에 있어 pectinase가 가장 효과적이었으며 savinase, celluclast 순이었는데 두부비지의 조성파 밀접한 관계
- 두부비지의 효소가수분해물은 접촉제 및 방부제의 원료로 이상적

○ 개량된 비지를 이용한 접착제 개발/적용

- 합판, 무늬목용 접착제로써 적합한 특성 보유
- 두부비지의 화학적 개량물을 이용한 합판용 접착제: 70%의 두부비지 개량물 (35% 황산 1% 가수분해물 + 35% NaOH 1% 가수분해물)과 30%의 phenol formaldehyde (PF) prepolymers (2.1 F/P mole 비)로 조제한 것이 가장 적합
- 두부비지의 화학적 개량물을 이용한 무늬목 접착제 (열압용): 70%의 두부비지 개량물 (35% 황산 1% 가수분해물 + 35% NaOH 1% 가수분해물)과 30%의 PF prepolymers (2.4 F/P mole 비)로 조제한 것이 가장 적합
- 두부비지의 화학적 개량물을 이용한 무늬목 접착제 (열압/냉압용): 70%의 두부비지 개량물 (35% 산가수분해물 + 35% 알칼리 가수분해물)과 30%의 phenol resorcinol formaldehyde prepolymers로 조제한 것이 가장 적합
- 두부비지의 생물학적 개량물을 이용한 합판용 접착제: 70%의 두부비지 개량물 (2.5% cellulase + 2.5% pectinase)과 30% PF prepolymers로 조제한 것이 가장 적합
- 두부비지의 생물학적 개량물을 이용한 무늬목 접착제: 70%의 두부비지 개량물 (2.5% cellulase + 2.5% pectinase)과 30% PF prepolymers로 조제한 것이 가장 적합
- 두부비지 접착제로 제조한 합판과 무늬목에서 사용가능한 접착력과 E0 등급에 근접한 포름알데히드 방산량 보유
- 섬유판 또는 파티클보드용으로 조제한 접착제의 경우 높은 점도와 낮은 고형분 함량으로 8분 이상의 열압시간 필요

○ 개량된 비지를 이용한 방부제 개발/적용

- 두부비지의 1% 황산 가수분해물과 염화구리로 조제한 방부제가 가장 적합하며, Borax의 첨가는 방부효능을 더욱 향상시킴.
- 2.5% cellulase, 2.5% pectinase, 2.5% protease를 이용하여 가수분해시킨 두부비지와 염화구리로 조제한 방부제가 가장 적합하며, Borax의 첨가는 방부효능을 크게 향상시킴.
- ASTM 규격에 의한 실험을 통해 두부비지 방부제는 목재를 열화시키는 것으로 널리 알려진 갈색부후균인 *Postia placenta*와 *Gloeophyllum trabeum*에 대해 우수한 방부 효능 보유
- 두부비지 방부제는 갈색부후균인 *Fomitopsis plauspris* 및 백색 부후균인 *Trametes versicolor*에 대해 우수한 방부 효능 보유 (KS에 의거한 실험)

○ 실용화를 위한 각 품목별 최적 조건 검토

- 합판: 20분의 퇴적시간, 130 °C의 열압온도와 5분의 열압시간
- 무늬목 (열압): 20분의 퇴적시간, 120 °C의 열압온도와 3분의 열압시간
- 무늬목 (냉압): 20분의 퇴적시간, 120 °C의 열압온도와 3분의 열압시간
- 방부제: 감가압법을 이용한 방부제의 주입이 필요하며 현재 Field test를 통한 상용화 가능성 확인실험을 수행 중에 있음.

○ 기타분야 (골판지, 플라스틱 복합체, 바이오 에탄올 등) 적용을 위한 가능성 검토

- 기존 기술조사를 통하여 현재 사용되고 있는 골판지 및 플라스틱 복합체의 접착제의 대체용으로 사용 가능성을 확인
- 두부비지를 이용한 바이오에탄올 생산
- 두부비지의 첨가량, 배양시간, 가수분해 시간의 증가와 함께 바이오에탄올 생산량이 향상
- 바이오에탄올을 생산한 후 남는 부산물을 접착제 및 방부제의 원료로 사용할 경우 단백질 함량이 증가함으로써 접착성능 및 방부효능 증가를 가져올 것으로 예상

V. 연구 성과 및 성과활용 계획

1. 실용화, 산업화 계획

○ 접착제

- 두부비지 수거 및 수집 계획 작성
- 두부비지 접착제의 접착력을 현재 수준보다 약간 향상시키고 포름알데히드 방산량을 현재 E0에 접근한 정도에서 Super E0 수준까지 저하시키는 추가적인 연구 필요
- 합판 및 무늬목 생산업체와 논의 및 실제 적용을 통하여 접착제의 물성 및 포름알데히드 방산량을 확인한 후 합판 및 무늬목 접착용으로 제조할 예정
- 추가 연구를 계속적으로 수행한 후 (주) KCI (참여기업)에서 직접 접착제를 생산하여 합판 및 무늬목 생산업체 공급하거나 출원된 특허를 이용하여 접착제 생산업체에 접착제 제조기술을 이전할 계획

○ 방부제

- 두부비지 수거 및 수집 계획 작성
- 실용화 및 산업화를 위해 현재 수행 중에 있는 두부비지 방부제의 실지실험이 완료되는 즉시 방부목 생산업체를 선정하여 개발된 방부제의 실제 적용할 예정
- (주) KCI (참여기업)에서 직접 파일럿 규모로 방부제를 생산하여 방부목 생산업체 및 방부제 생산업체에 공급하거나 또는 출원된 특허를 이용하여 상기 업체에 제조기술을 이전할 계획

○ 바이오에탄올

- 두부비지로부터 얻어지는 바이오에탄올의 수율이 낮은 관계로 수율을 향상시킬 수 있는 추가적인 연구 필요
- 바이오에탄올 외에 기능성 당 (xylose, arabinose, galactose 등)을 분리하고 정제하여 식품원료로 사용이 가능한지에 대한 추가적인 연구 필요
- 바이오에탄올 및 기능성 당 생산 부산물을 이용하여 접착제를 제조할 경우 단백질의 함량이 상대적으로 증가하여 접착력 향상을 기대할 수 있으며, 방부제는 방부효능을 가진 금속염과 킬레이팅 반응에 주로 이용되는 단백질 함량이 증가함으로써 방부효능이 더욱 향상된 방부제 제조가 가능할 것으로 예상되어 이에 대한 추가적인 실험 요구

○ 기타 (골판지, 플라스틱 복합체 등)

- 현재까지 진행된 접착제 연구 결과 및 자료를 바탕으로 골판지용 접착제 및 목재-플라스틱 복합체용 결합제로써 사용이 가능할 것으로 기대됨으로 추가적인 연구 필요
- 상기 제품용 사용되기 위해 현재 액상의 두부비지 접착제를 분말화/나노화하는 연구가 필요할 것으로 예상
- 두부비지 접착제의 분말화에 성공할 경우 합판용 접착제의 extender 또는 filler로 사용할 수 있는 연구 필요

2. 교육·지도·홍보 등 기술확산 계획

○ 교육, 지도계획

- 본 연구를 수행하며 축적된 정보, 기술, 결과를 토대로 교육용 자료로 사용하여 접착제 및 방부제 제조기술을 확산시킬 계획
- 향 후 천연계 접착제 및 친환경 방부제에 연구 및 생산에 대한 지침서로 사용할 예정

○ 홍보 계획

- 접착제: 추가적인 연구에 의한 접착력 향상 및 포름알데히드 방산량 저하에 대한 실험을 완결한 후 신문과 방송을 통해 일반인들에게 친환경 접착제에 대한 인식과 기술을 확산시킬 계획
- 방부제: 현재 수행 중인 field test (실지시험)를 이용하여 신문과 방송을 통해 일반인들에게 환경친화적인 방부제에 대한 인식과 기술을 확산시킬 예정
- 바이오에탄올 및 기타: 교육, 지도, 홍보 등을 통한 기술확산을 위하여 추가적인 연구 필요

3. 특허, 품종, 논문 등 지식재산권 확보계획

○ 특허 출원 (2건)

- 접착제: “목질재료 접착용 비지계 접착제 및 이를 적용한 마루판 및 마루판 제조방법”

- 방부제: “두부비지를 이용한 목재방부제”

○ 출판된 논문 (6건)

- "Adhesives Formulated with Chemically Modified Okara and Phenol-resorcinol-formaldehyde for Bonding Fancy Veneer onto High-density fiberboard" J. of Industrial and Engineering Chemistry 15 (3): 398-402 (SCI)
- "두부비지 방부제의 방부효능 및 현미경적 분석" 목재공학 37권 3호: 245-254.
- “두부비지를 이용한 바이오에탄올 생산의 가능성 평가” 한국폐기물학회지 26 (1): 11-20.
- “Efficacy of wood preservatives formulated from okara with copper and/or boron salts” J. of Wood Science 54 (6): 495-501 (SCI).
- “두부비지를 이용한 합판용 접착제의 개발 및 적용” 목재공학. 36권 3호: 30-38.
- “두부비지를 이용한 목재 방부제의 사용가능성 평가” 목재공학. 36권 1호: 110-123.

○ 게재예정/심사 논문 (6건)

- “두부비지의 효소가수분해물을 이용한 목재방부제 사용 가능성 평가“ 폐기물학회지 (게재예정: 7월).
- “두부비지 가수분해물과 페놀수지로 조제한 마루판 화장재의 접착성능” 목재공학회지 (게재 예정: 7월).
- "Application of wood preservatives formulated from enzymatically hydrolyzed okara with copper and/or boron salts" J. of International Biodegradation and Bio-deterioration (SCI).
- "Development of wood preservatives formulated with okara hydrolyzates and metal salts" J. of Biodegradation (SCI).
- “Glue Bond Strength of 2-ply Larch Veneer Glued with Adhesives Formulated with Chemically Modified Okara and Phenol-formaldehyde resin by Lap Shear Test” Int. J. of adhesion & adhesives (SCI).
- “두부비지 산가수분해물로 조제한 목재방부제에서 산농도와 구리/붕소계 염 첨가에 따른 방부능의 영향” 한국식품영양과학회지 (학진등재지).

○ 국내 학회발표 (3건)

- "Application and development of okara-based Adhesives for fancy Veneers" 2008 Proceedings of the Korean Society of Wood Science and Technology.
- "Investigation of Treatability and Leachability of Wood Preservative Formulated with Enzymatic hydrolyzates of Okara" 2008 Proceedings of the Korean Society of Wood Science and Technology.
- "두부비지를 이용한 목재 방부제의 주입능과 용탈성의 측정" 2007 한국목재공학회 학술발표 요지집.

○ 국외 학회발표 (4건)

- "Adhesives formulated with chemically modified okara and PRF for radiata pine plywood panels" 9th Pacific Rim Bio-based Composite Symposium.
- "Development of okara-based adhesives for bonding fancy veneer onto high-density fiberboard" IAWPS 2008.
- "Development and Application of Okara-based Adhesives for Plywood panels" Forest Products Society 62nd International Convention.
- "Potential of soybean-curd dregs for wood adhesive applications" 2007 Proceedings of the Adhesion Society Annual Meeting.

4. 추가연구, 타연구 활용 계획

○ 접착제

- 두부비지 접착제의 접착력을 현재 수준보다 약간 향상시키고 포름알데히드 방산량을 현재 E0에 접근한 정도에서 Super E0 수준까지 저하시키는 추가적인 연구
- 바이오에탄올 및 기능성 당 생산 부산물을 이용하여 접착제를 제조할 경우 탄수화물보다 내수성과 접착력이 우수한 단백질의 함량이 상대적으로 증가하여 접착력 향상을 기대되며 따라서 추가적인 연구
- 두부비지 접착제의 상용화를 위해 열압조건 (온도, 시간)을 완화시킬 수 있는 추가 연구
- 두부비지 및 기타 재생자원을 이용한 formaldehyde-free 접착제 연구

○ 방부제

- 바이오에탄올 및 기능성 당 생산 부산물을 이용할 경우, 방부제는 방부효능을 가진 금속염과 킬레이팅 반응에 주로 이용되는 단백질 함량이 증가함으로써 방부효능이 더욱 향상된 방부제 제조가 가능할 것이며 이에 대한 추가 실험
- 현재 수행중인 실지실험에 대해 최소 1년부터 최대 5년까지 연장시키는 실험
- 두부비지 방부제의 상용화를 위해 방부액 내에 고형분 함량을 낮추고, 감가압법으로 주입시 감압 및 가압을 위한 압력과 시간을 감소시키는 추가 연구
- 방부제를 주입시킨 목재에 대한 양생기간 및 조건과 방부력과의 상호 관계에 대한 연구

○ 바이오에탄올 및 타 연구

- 바이오에탄올의 수율 향상을 위한 추가적인 연구
- 두부비지로부터 기능성 당 (xylose, arabinose, galactose 등)을 분리/정제 연구
- 골판지용 접착제 및 목재-플라스틱 복합체용 결합제로써 사용 가능성 여부 확인
- 액상 두부비지 접착제의 분말화 또는 나노화를 통한 기타 제품 개발

SUMMARY

I. Title

Development of environmentally friendly wood preservatives and adhesives from protein-based materials

II. Purpose of our research

Okara is a residue produced from the manufacture of soymilk and tofu from ground soybeans by water extraction, and most of okara has been discarded as wastes. In our study, okara was used as raw materials of several products, such as wood adhesives, preservatives, bio-ethanol etc., and thus the resultant products will provide information and knowledge how okara is used as natural resources for the manufacture of the products.

III. Scope of our research

First of all, the potential of okara as natural resources was identified by the analysis of its physicochemical characteristics and chemical composition. The scheme for securing okara was prepared, and then the basic data were provided for the commercialization of each products based on its economical efficiency. Secondly, environmentally friendly adhesives for wood panels, such as plywood, fancy veneer bonded onto high-density fiberboard, medium-density fiberboard and particleboard, was developed by the okara modified chemically and biologically. The adhesive properties and formaldehyde emission of the wood panels were examined, and the optimal producing conditions of the adhesives was provided from the results of this study. Based on the data, the production process of the adhesives will be scaled up

for the commercialization. Thirdly, the environmentally friendly wood preservatives containing chemically/biologically modified okara and metal salts, such as copper and/or boron, was developed, and the preservatives were applied into wood blocks. Then, the treatability and leachability of the preservatives were determined. In addition, the efficacy of the preservatives against brown and white rot fungi was evaluated. The results showed that the preservatives have a good resistance against the fungi. From the results, the field test of the preservatives has been executed. If the test will be completed, the preservatives will be commercialized at once. Finally, the potential of okara for producing bio-ethanol, functional sugars, corrugated paper and wood-plastic composite was evaluated. With further researches, the applicabilities of okara for the purposes seem to be possible.

IV. Contents of our research

1. Potential of soybean-curd dregs for wood adhesive applications

With an increased demand and price of petroleum-based adhesives, there has extensively been a continuous search for materials to replace the petroleum-based resins used as wood adhesives. Renewable resources, such as carbohydrate, protein, lignin and tannin, have been studied for such alternatives. This study was investigated to explore the potential use of soybean-curd dregs as constituents in wood adhesives. Soybean-curd dregs are wastes disposed from the production of tofu. Most of them are currently landfilled or incinerated, and thus readily get them for nothing in large quantities in South Korea. First of all, the chemical composition of five kinds of soybean-cured dregs was analyzed. On average, the soybean-curd dregswere composed of 18.72% protein, 17.1% fiber, 55.66% sugars, 4.43% fat and 3.44% ash on dry weight basis. Subsequently, a new adhesive system formulated with soybean-curd dregs, urea, phenol and formaldehyde is under investigation. Prior to the formulation of the adhesive system, soybean-curd dregs were hydrolyzed by sulfuric acid. The adhesive resins will be formulated with various molar ratios of

each ingredient, used to bond wood veneer panels. The dry- and wet-shear strengths, and wood failure of the panels applied with the resins then will be tested. The major advantages of this resins is the lower cost and the lower formaldehyde emissions. If this new adhesive system will successfully be developed, the advantages might encourage the wood panel industry to consider the system viable alternative, and furthermore a waste disposal problem of soybean-curd dregs might be solved.

2. Development and Application of Okara-based Adhesives for Plywood Panels

Petroleum-based resin adhesives have extensively been used for the production of wood panels. However, with the increase of manufacturing cost and the environmental issue, such as the emission of volatile organic compounds, of the adhesive resins, it is necessary to be developed new adhesive systems. In this study, the potential of okara, which is a residue wasted from the production of tofu, for the development of bio-based adhesives was investigated. At first, the physical and chemical properties of okara were examined. After okara was hydrolyzed in acidic and/or alkaline solutions, okara-based adhesive resins were formulated with the mixtures of the okara hydrolyzates and phenol formaldehyde (PF) prepolymer. The adhesive resins were used for the fabrication of plywood panels, and then the adhesive strength and formaldehyde emission of the plywood panels were measured to examine the applicability of the resin adhesives for the production of plywood panels. The solids content and pH of the okara used in this study were around 20% and weak acidic state, respectively. In the analysis of its chemical composition, the content of carbohydrate was the highest, and followed by protein. The shear strengths of plywood fabricated with okara-based resin adhesives exceeded a minimum requirement of KS standard for ordinary plywood, but its wood failure did not reach the minimum requirement. In addition, the formaldehyde emissions of all plywood panels were higher than that of E1 specified in the KS standard. Based on these results, okara has the potential to be used as a raw material of environmentally

friendly adhesive resin systems for the production of wood panels, but further researches – biological hydrolysis of okara and various formulations of PF prepolymer – are required to improve the adhesive strength and formaldehyde emission of okara-based resin adhesives.

3. Evaluation of the Potential of Bio-ethanol Produced by Okara

The utilization of organic wastes for the practicable production of ethanol has recently been investigated by several researchers. In our study, okara, which is an organic waste from the production of tofu, was used as a substrate for the production of ethanol. Okara was initially hydrolyzed by sulfuric acid with various conditions, such as acid concentration (0.5, 1, 2 and 4%), okara dry weight (1, 2.5 and 5g), hydrolysis temperature (105 and 121°C) and time (15, 30 and 60 min). Total sugar yield and monomeric sugar content of hydrolyzed okara were determined and analyzed. Then, the sugar was fermented by *Saccharomyces cerevisiae* for ethanol production. Total sugar yield was increased with increasing acid concentration and hydrolysis temperature, but decreased with increasing okara dry weight. The effect of hydrolysis time was different on the total sugar yield by the type of okara. The hydrolysis of okara produced mainly monosaccharides of arabinose and galactose. The glucose content increased with increasing okara dry weight, hydrolysis temperature and time, but that of CJ okara decreased with increasing acid concentration. The ethanol production was increased with the increases of okara dry weight, cultivation time and autoclaving time. However, the ethanol production of 4 g/100ml incubated for 15 min and 60 min were decreased from the cultivation times of 24 and 36 hours, respectively. Based on the results above, it seems that okara has a potential to be used as a substrate for the production of ethanol, but it is required to obtain the optimal hydrolysis conditions of okara for economically feasible production of ethanol.

4. Bonding Quality of Adhesives Formulated with Okara Hydrolyzates and Phenol-formaldehyde Resins for Bonding Fancy Veneer onto High-density fiberboard

In our study, the potential of okara as an ingredient of new bio-based adhesives was investigated for the production of fancy-veneered flooring boards. Okara was hydrolyzed by 1% sulfuric acid solution (AC) and 1% sodium hydroxide solution (AK). Phenol formaldehyde (PF) prepolymers were prepared as a cross-linker of okara hydrolyzates. Then, okara-based adhesive resins were formulated with 35% AC, 35% AK and 30% PF prepolymer on solid content basis. The adhesive resins were applied on high-density fiberboards (HDF) with the spread rate of 300g/m². After that, oak fancy veneers are covered on the HDF, and then pressed with the pressure of 7 kg/m² at 120°C. The experimental variables were three mole ratios of formaldehyde and phenol (1.8, 2.1, 2.4), three assembly time (0, 10, 20min), and two press time (90sec, 120sec), respectively. The fancy-veneered high-density fiberboards were tested by dry tensile strength, glueline failure by wetting and formaldehyde emission. Tensile strength of the boards exceeded the requirement of KS standard. The formaldehyde emissions were approached at the E0 level specified in KS standard. On these results, okara can be used as an ingredient of environmentally friendly adhesive resin systems for the production of flooring boards.

5. Adhesives Formulated with Chemically Modified Okara and Phenol-resorcinol-formaldehyde for Bonding Fancy Veneer onto High-density fiberboard

With an abrupt increase of petrochemical prices and the critical environmental issue related to the volatile organic compounds emitted from the adhesive resins, the development of environmental friendly new adhesive systems is a common issue. In our study, the okara, which is a residue wasted from the production of tofu, was introduced to develop competitive bio-based adhesives for the production of

fancy-veneered flooring boards. Okara (AC and AK) was hydrolyzed with 1% sulfuric acid solution and 1% sodium hydroxide solution. Phenol resorcinol formaldehyde (PRF) prepolymer was prepared as a cross-linker of AC and AK. Adhesive resins were formulated with AC, AK and PRF prepolymer. The adhesive resins were used to fabricate flooring boards composed of oak veneers onto high-density fiberboard. The experimental variables were three weight ratio of AC/AK to PRF (45/45/10, 40/40/20, 35/35/30), three assembly time (0, 10, 20min), and two press time (90sec, 120sec), respectively. The fancy-veneered high-density fiberboards were prepared and subject to testing of the dry tensile strength, glueline failure by wetting and formaldehyde emission. Dry tensile strengths of the boards exceeded the requirement of KS standard. The formaldehyde emissions were satisfied with the limitation specified in KS standard. on these results, okara has a potential to be used as a renewable raw material of environmentally friendly adhesive resin systems for production of flooring boards, but further researches, such as biological hydrolysis of okara and various formulations of PRF prepolymer, are required to improve the adhesive strength and to reduce formaldehyde emission of okara-based adhesive resins.

6. Evaluation of the Potential of Wood Preservatives Formulated with Okara

The use of CCA as a wood preservative was recently inhibited due to its environmental pollution and human harmfulness. Instead of CCA, copper azole (CuAz) and alkaline copper quaternary (ACQ) have been used as alternative wood preservatives, but the price of the preservatives is much more expensive than that of CCA. As a substitute for high-priced CuAz and ACQ, environmentally friendly wood preservatives were formulated with okara, which is an organic waste from the production of tofu. Prior to formulating the preservatives, okara was hydrolyzed by three levels of sulfuric acid concentration (1, 2.5 and 5%) to easily penetrate the effective components of the preservatives into wood blocks. Final preservative solutions were formulated with the hydrolyzed okara and metal salts, such as copper

sulfate, copper chloride and borax. The preservatives were treated into wood blocks by vacuum–pressure method to measure the treatability of the preservatives, and the treated wood blocks were placed in hot water for three days to measure the leachability of the preservatives. The effective components of the preservatives might be successfully penetrated into wood blocks through the uses of hydrolyzed okara and ammonia water. However, the leached amount of effective components was increased as the concentration of acid used for the hydrolysis of okara increased. The treatability and leachability of the preservatives were not affected by hydrolysis temperature but negatively affected by the addition of borax. Based on the results above, the optimal conditions for formulating okara–based wood preservatives cost–effectively and environmentally might be 1% acid hydrolysis of okara and the use of CuCl_2 as a metal salt. In addition, the treatability and leachability of okara–based wood preservatives were superior or no differences comparing with those of CuAz. Therefore, it is concluded that okara–based wood preservatives might have a potential to be used as an environmentally friendly wood preservative.

7. Efficacy of Wood Preservatives Formulated with Okara and its Microscopic Analysis

As a substitute for CCA, which is inhibited due to its environmental pollution and human harmfulness, and CuAz and ACQ with a high cost, okara–based wood preservatives were formulated with okara hydrolyzates using copper sulfate and/or borax as a metal salt. The efficacy of the preservatives and X–ray microanalysis of wood specimens treated with the preservatives were examined to confirm the potential of the okara–based wood preservatives. Most of the preservatives showed excellent decay resistance against brown–rot fungi, *Postia placenta* and *Gloeophyllum trabeum*. The efficacy was improved when the acid concentration and temperature used for the hydrolysis of okara increased. In addition, when borax was added into copper sulfate/okara hydrolyzates preservative formulations, any decay was not found in the specimens. From the microscopic observation of the specimens treated with okara–based wood preservatives, it seems that okara is contributed to the fixing of

metal salts in wood blocks. Therefore, it is speculated that okara-based wood preservatives might be sufficient to use as an alternative wood preservative of CCA, ACQ and CuAz.

8. Efficacy of Wood Preservatives Formulated from Okara with Copper and/or Boron Salt

As a substitute for high-cost copper azole (CuAz) and alkaline copper quaternary (ACQ), wood preservatives were formulated with okara, which is an organic waste from the production of tofu, copper chloride and/or borax. Each preservative was treated into wood blocks by vacuum-pressure method to measure its treatability, and then the treated wood blocks were placed in hot water for three days to examine the stability of the preservatives against hot-water leaching. The preservatives were successfully penetrated into wood blocks, probably due to the use of ammonium hydroxide as a dissociating agent. However, the stability of okara-based preservatives was dropped down as the concentration of acid in the solutions used for the hydrolysis of okara increased. The treatability and leachability of the preservatives were not affected by hydrolysis temperature but negatively affected by the addition of borax. Leached wood blocks treated with okara-based preservatives and exposed to decay fungi *Gloeophyllum trabeum* and *Postia placenta* over 12 weeks showed good decay resistances. In addition, okara-based wood preservatives can protect wood against fungal attack as effectively as CuAz, and thus might have a potential to be used as an environmentally friendly wood preservative.

9. Evaluation of the Potential of Wood Preservatives Formulated by Enzymatic-hydrolyzates of Okara

As a substitute for alkaline copper quat- and copper azole-based wood preservatives, new wood preservatives were formulated with okara, which is an organic residue wasted from the production of tofu, copper chloride and/or borax.

Prior to formulating the preservatives, okara was hydrolyzed by three enzymes (celluclast, pectinex and savinase) to easily penetrate the effective components of the preservatives into wood blocks. The preservatives were treated into wood blocks with vacuum–pressure method to measure the treatability of the preservatives, and the treated wood blocks were placed in hot water for three days to measure the leachability of the preservatives. The treatability and leachability of the preservatives were affected by the enzyme, but negatively affected by the addition of borax. Based on the results above, the optimal conditions for formulating okara–based wood preservatives cost–effectively and environmentally might be 0.1ml/g celluclast, 1ml/g pectinex and 1ml/g savinase for enzyme hydrolysis of okara. Leached wood blocks, which weretreated with okara–based preservatives and then exposed to decay fungi *Gloeophyllum trabeum* and *Postia placenta* over 12 weeks, showed good efficacy. Despite hot water leaching, a number of copper–based structures in the cell lumen were still found by SEM–EDS analysis. Therefore, okara might have a potential to be used as a raw material of the environmentally friendly wood preservatives.

IV. Expected contribution

From the results of these studies, the applicabilities of okara for the manufacturing processes of wood adhesives, wood preservatives and other products were provided. Especially, the adhesives will significantly be improved the air quality comparing with petroleum–based adhesives by means of reducing formaldehyde and volatile organic compounds emission. In addition, the successful development of okara–based wood preservatives will provide environmentally much more acceptable wood preservatives comparing with conventional wood preservatives, such as CCA, and consequently contribute to offer safety to human beings and nature.

For economic and industrial aspects, the re–utilization of okara as a raw material of adhesives will provide the conservation of environments and the reduction of carbon dioxide and crude oil imported from abroad. Importantly, the decrease of the production cost for the natural adhesives alternating to petroleum–based adhesives

will be accompanied with the reduction of the raw materials imported for the production of petroleum-based adhesives. During the past 15 years, wood industries have been engaged in a considerable research and development program to make effective and environmentally more acceptable wood preservatives. As a result, alkyl ammonium compounds and azoles have been used as wood preservatives since the late 1990s. However, due to the high costs of the preservatives when compared with CCA, new preservative systems, which is effective, environmentally benign, and cost-competitive, have led to the use of renewable resources for the fixation of metal salts in a wood structure. Okara was used as fixatives of copper and/or boron salts in our new preservative system. The results of our study suggested that okara-based wood preservatives had very good decay resistance against fungal decay with reasonable producing cost.

CONTENTS

Chapter 1	Outline of our research	—	28
Section 1	Purpose of our research	—	28
Section 2	Necessity of our research	—	31
Section 3	Scope of our research	—	34
Chapter 2	Global trend of this researches	—	41
Section 1	Foreign trend	—	41
Section 2	Domestic trend	—	42
Section 3	Development of adhesives and pre-servatives using by renewable resources	—	44
Chapter 3	Contents and results of our research	—	45
Section 1	Evaluation of the potential for the resources of okara	—	45
1.	Physio-chemical properties and modification of okara	—	45
2.	Development of okara-based adhesives and its adhesive properties	—	49
3.	Evaluation of the potential of bio-ethanol produced by okara	—	54
Section 2	Development of the environmentally friendly adhesives for wooden panels using by okara	—	69
1.	Development and application of okara-based adhesives for plywood panels	—	69
2.	Bonding quality of adhesives formulated with okara hydrolyzates and phenol formaldehyde resins for bonding fancy veneer onto high-density fiberboard	—	78

3. Adhesives formulated with chemically modified okara and phenol–resorcinol–formaldehyde for bonding fancy veneer onto high–density fiberboard	—	90
4. Adhesive strength of the adhesives formulated with okara enzymatic hydrolyzates and phenol formaldehyde resins	—	100
5. Fabrication of southern pine plywood and medium–density fiberboard by okara–based wood adhesives	—	106
Section 3 Development of environmentally friendly wood preservatives using by okara	—	112
1. Evaluation of the potential of wood preservatives formulated with okara	—	112
2. Efficacy of wood preservatives formulated with okara and its microscopic analysis	—	128
3. Evaluation of the potential of wood preservatives formulated by enzymatic hydrolyzates of okara	—	140
4. Effect of okara enzymatic hydrolyzates on the preservative efficacy of environmentally friendly okara–based wood preservatives	—	154
5. Effects of acid concentration and metal salt in wood preservatives formulated with the acidic hydrolyzates of okara on the preservative efficacy	—	161
Chapter 4 Achievement of the goal for this research and its contribution to related the field	—	174
1. First fiscal year (2006)	—	175
2. Second fiscal year (2007)	—	177
3. Third fiscal year (2008)	—	179

Chapter 5	Results of this research and plan for the utilization of the results	—	182
	1. Commercialization plans of the products developed in this research	—	182
	2. Transfer plans of the new technologies developed in this research	—	183
	3. Security plans of the intellectual rights obtained in this research	—	183
	4. Re-utilization plans of the new technologies into other researches	—	187
Chapter 6	Information of foreign scientific technology obtained from this research	—	188
	1. Bio-ethanol production using by okara	—	188
	2. Environmentally friendly adhesives for wood panels	—	189
	3. Environmentally friendly wood preservatives	—	192
Chapter 7	Reference	—	195
Chapter 8	Appendix	—	202

- 목 차 -

제 1 장 연구개발과제의 개요	— 28
제 1 절 연구개발의 목적	— 28
제 2 절 연구개발의 필요성	— 31
제 3 절 연구 개발의 내용 및 범위	— 34
제 2 장 국내 기술개발 현황	— 41
제 1 절 해외 기술개발 현황	— 41
제 2 절 국내 기술개발 현황	— 42
제 3 절 재생가능자원을 이용한 접착제 및 방부제 개발 에 관한 국내외 연구개발	— 44
제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과	— 45
제 1 절 두부비지의 재자원화 가능성 평가	— 45
1. 두부비지의 이화학적 성질 분석 및 개량	— 45
2. 두부비지를 이용한 접착제의 조제 및 성질 분석	— 49
3. 두부비지를 이용한 바이오에탄올 생산의 가능성 평가	— 54
제 2 절 목질계 판상재료용 친환경 접착제 개발	— 69
1. 두부비지를 이용한 합판용 접착제의 개발 및 적용	— 69
2. 두부비지 가수분해물과 석탄산수지로 조제한 마루판용 접착제의 접착성능	— 78
3. 고밀도 섬유판에 무늬목 접착을 위해 화학적으로 개량된 비지와 페놀-리솔시놀 수지 접착제로 합성한 접착제의 접착성능	— 90

4. 비지의 효소 가수분해물과 페놀수지 접착제를 혼합한 접착제의 인장전단강도	—	100
5. 두부비지 접착제를 이용한 남부소나무 합판 및 중밀도섬유판의 제조	—	106
제 3 절 친환경 목재 방부제의 개발	—	112
1. 두부비지를 이용한 목재 방부제의 사용가능성 평가	—	112
2. 두부비지 방부제의 방부효능 및 현미경적 분석	—	128
3. 두부비지의 효소가수분해물을 이용한 목재방부제 사용 가능성 평가	—	140
4. 친환경 목재방부제에서 두부비지 가수분해물의 방부효능에 대한 영향	—	154
5. 두부비지의 산 가수분해물로 조제한 목재 방부제에서 산농도 및 금속염에 따른 방부효능의 비교	—	161
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	—	174
1. 제 1차년도 (2006)	—	175
2. 제 2차년도 (2007)	—	177
3. 제 3차년도 (2008)	—	179
제 5 장 연구개발 성과 및 성과 활용계획	—	182
1. 실용화, 산업화 계획	—	182
2. 교육·지도·홍보 등 기술확산 계획	—	183
3. 특허, 품종, 논문 등 지식재산권 확보계획	—	183

4. 추가연구, 타연구 활용계획	—	187
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외 과학 기술 정보	—	188
1. 두부비지를 이용한 바이오에탄올 생산	—	188
2. 목질계 관산재료용 친환경 접착제	—	189
3. 환경친화적인 목재 방부제	—	192
제 7 장 참고문헌	—	195
제 8 장 부록	—	202

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

1. 환경개선

두부비지를 친환경 접착제의 원료로 사용함으로써 새집증후군을 일으키는 포름알데히드 및 VOC의 배출량 경감시키거나 또는 완전 배제를 통하여 주거환경 및 작업환경 개선하는데 있으며, 환경 친화적인 목재 방부제를 두부비지로 제조하여 유독성의 비소와 발암물질인 크롬을 함유하고 있는 CCA계 방부제로부터 비롯되는 인체 유해성 방지 및 토양오염 문제를 해결하는데 본 연구의 목적이 있다.

2. 경제성

현재 목질계 판상재료용 접착제로 대부분 사용되고 있는 석유화학계 접착제의 기본원료인 포르말린, 메탄올, 멜라민, 페놀, 요소 등을 재생가능한 폐기물 자원인 두부비지로 70% 이상 대체함으로써 접착제 제조비용의 10% 이상의 절감과 함께 연간 100억 원 이상의 원가를 절감 (900억 원/2004년)할 수 있다. 또한 대부분 수입에 의존하는 기존 접착제의 원재료(포르말린, 메탄올, 멜라민, 페놀)를 국내 재생자원으로 대체함으로써 연간 300억 원 이상의 수입 대체 효과를 얻을 수 있다. 본 연구가 성공적으로 수행된다면 새로운 환경친화적 접착제 개발에 따른 기술 이전비 절감 및 수출 신장 효과도 누릴 수 있다. 또한 완성된 접착제를 기타 분야 (벽지, 골판지, 플라스틱 복합체 등)용 접착제로 적용시킴으로써 경제적인 파급효과도 얻을 수 있을 것이다.

방부제의 경우 국내에서 2008년부터 chromated copper arsenate (CCA)계 방부제의 사용 및 처리가 금지됨에 따라 새로운 목재 방부제의 사용이 필요로 하며, CCA 대체 방부제로 현재 사용 중인 alkaline copper quat (ACQ)와 copper azole (CuAz)계 방부제가 고가인 관계로 방부제 사용업체가 두부비지 방부제를 사용한다면 방부목 생산 단가의 절감이 가능하다. 또한 방부제를 대신하여 현재 주로 사용되고 있는 발수제의 경우 대부분 일본에서 수입되고 있는데 두부비지 방부제를 방부목 생산을 위해 적절히 사용한다면

약 100억 원/년의 수입 대체 효과가 기대된다.

3. 기술성

두부비지를 접착제 생산에 적합한 원료로 변형하는 기술을 확립하여 현재 대부분 매립 또는 소각되거나 소량 동물사료로만 사용되고 있는 유기 폐기물인 두부 비지의 효율적인 처리 및 산업 생산의 원료로 재자원화할 수 있는 방안 마련하는데 궁극적인 목적이 있다.

두부비지 접착제의 경우, 판상재료 산업에서 주로 사용되는 석유화학계 접착제의 주원료의 일부 혹은 전부를 두부비지라는 천연물질로 대체함으로써 환경친화적인 제품의 개발을 가능하게 되며, 판상재료 생산 공정에서 적용기, 경화 조건 등 운전 현황 실태를 파악하고, 개발된 접착제를 공정 운전 조건이나 설비의 큰 변형없이 사용할 수 있다. 목재방부제 제조에 정착제로 사용되는 비소 및 크롬을 두부 비지로 제조한 저가형 및 환경친화적인 원료로 대체함으로써 목재 방부제 생산 원가를 절감하고 인체 유해성 및 토양오염 문제를 해결할 수 있다.

이렇게 개발된 두부 비지를 활용하여 개발된 환경친화적인 접착제 및 방부제의 개발 기술에서 축적되는 여러 가지의 노하우와 기술을 기반으로 벽지 및 골판지용 접착제와 플라스틱 복합체의 결합제 등 여러 분야에서 활용할 수 있는 제품 개발이 가능해진다.

4. 연구개발의 성격

두부제조 공정에서 유기성 폐기물로 발생하는 비지를 목재 접착제 및 방부제 제조의 원료로 사용함으로써 폐기물의 효율적인 재자원화와 더불어 환경 보호가 가능하며, 기존 석유화학 접착제를 환경친화적인 자원으로 대체하여 기후변화협약에 의거한 공동의무사항인 온실가스 배출량의 감축에도 기여할 것이다. 두부 제조 및 관련 제조업에서 유기폐기물의 직매립 및 해양투기 금지 법안에 해당되는 두부비지의 재자원화를 통하여 환경규제에 대한 대응책을 마련하여 동 산업계의 문제점을 해결함과 동시에 재생자원을 원료로 제품을 생산하는 재활용 업계에서 가장 중요한 원료 공급의 안정성을 유지하도록

하여 관련 산업의 경영조건을 향상시킬 것이다. 마지막으로 목질계 판상재료 제조업에서 환경친화성 접착제의 사용으로 VOC 규제안에 대한 대응책을 마련하고, 축적된 접착제 제조기술과 현장적용 기술을 국내외로 이전하여 관련 업계의 위상과 지속적인 발전에 기여하게 될 것으로 예상된다.

제 2 절 연구개발의 필요성

1. 유기 폐기물인 두부비지의 재자원화 가능성 평가

최근 국내에서 제품의 제조시 발생하는 여러 부산물 중에 많은 것들이 회수되어 재이용되고 있으나 두부제조 부산물인 비지는 자체 성질상 그리고 경제적인 이유로 거의 대부분이 소각 또는 매립이 되고 있는 실정이다. 그러나 소각시 발생하는 환경오염물질의 배출로 그 부산물의 효율적인 처리가 심각한 사회문제로 대두되고 있으며 매립의 경우도 부산물 발생량의 지속적인 증가와 국제협약인 런던협약으로 기존의 직접매립이나 해양투기를 했던 방법들이 2003년 7월 1일과 2005년 1월 1일부로 금지되었으나 그 부산물을 효과적으로 처리할 수 있는 방안이나 기술이 제대로 없는 실정하기에 이에 상응한 그 부산물의 재이용 및 자원화에 대한 사회의 관심과 이 분야의 기술개발에 관한 연구의 필요성도 증가되고 있다.

2. 두부비지를 이용한 목질계 판상재료용 친환경 접착제의 개발

1980년대 초 세계보건기구 회의에서는 업무나 주거환경 안에서 생기는 두통, 무기력증, 피부염 등의 증상을 빌딩증후군이라고 명명했으며 최근 국내에서는 새집과 관련된 빌딩증후군을 특정하여 새집증후군이라고 하고 있다. 이는 새롭게 건축된 집에서 사용되는 자재와 가구에서 방출되어 나오는 비교적 높은 농도의 포름알데히드와 휘발성 유기물질이 이 증후군의 원인으로 밝혀졌다. 포름알데히드는 파티클보드, 섬유판, 합판 등을 생산할 때 요소, 멜라민, 석탄산과 같이 접착제의 성분으로 많이 사용된다. 이 접착제들 중에서 국내에서 대부분 사용되고 있는 요소수지계 접착제를 이용하여 생산된 자재 및 가구는 수년간 지속적으로 포름알데히드를 방출함으로써 새집증후군의 개선을 위해 오랜 기간이 필요한 실정이다. 이러한 새집증후군의 예방과 치유를 위해 정부에서는 규제 강화 및 품질인증제와 같은 정책을 시행 또는 추진 중에 있다. 환경부에서는 2003년 5월 “다중이용시설 등의 실내공기질 관리법”을 공포하고 동법 시행령 시행규칙에 개정안을 입법 예고하였다. 이 시행규칙은 2004년 5월 30일 이후 사업계획 승인이나 건축허가를 신청하는 100 가구 이상의 신축 공동주택은 주민 입주 전에 인체 유해물질인 포름알데히드 또는 총휘발성 유기화합물 농도를 측정해 해당 자치단체장에게 제출하고 60일간 공고를 해야 한다는 것이며, 향후 한층 강화된 시행규칙이 계속적으로 나올 것으로 예상

되고 있다.

그러나 정부 및 대부분의 국내기업에서는 아무런 기술적인 대책을 가지고 있지 않으며 외국으로부터 포름알데히드나 휘발성 유기화합물의 방산량을 최소화할 수 있는 접착제를 직접 수입하거나 또는 높은 기술 이전비를 지불하고 접착제 제조 기술을 이전 받아야 하는 실정이다. 그러므로 이러한 문제를 근본적으로 해결할 수 있는 방안을 즉시 강구해야 할 것이며 그 방안 중에 하나가 두부비지를 원재료로 만들어진 환경친화적인 접착제를 사용한 판상재료의 이용으로 새집증후군을 일으키는 포름알데히드 및 휘발성 유기용매의 사용을 최소 또는 배제시키는 것이 될 것이다.

2003년 각 품목별 판상재료의 국내 생산량을 보면 합판 824,000m³, 파티클보드 728,000m³, 중밀도섬유판 1,236,000m³이었다. 이 판상재료들은 주로 포름알데히드계의 접착제를 이용하여 생산되고 있는데 사용된 접착제의 양은 총 200,000톤(요소수지 150,292톤, 멜라민 수지 31,556톤, 석탄산수지 14,349톤)으로 2002년도와 비교해 약 8%가 증가한 양이었으며 그 접착제의 제조비용은 약 800억 원 정도로 환산되며 원유가격의 불안정에 따라 국내 포름알데히드계 접착제의 제조비용은 계속 상승할 것으로 예상된다. 한편 판상재료에 사용된 접착제의 세계 시장규모는 정확하게 파악을 할 수 없으나 2002년도 각 판상재료의 생산량을 보면 합판 68,401,666,000m³, 파티클보드 89,784,416,000m³, 중밀도섬유판 30,860,920,000m³으로 조사되었다. 이러한 적용품목별 생산량의 국내시장과 세계시장의 간접 비교를 통해 판상재료용 접착제의 시장규모는 1,000억불정도로 추측이 가능하다.

3. 두부비지를 이용한 친환경 목재방부제의 개발

건축부재, 공업용재, 조경시설재, 토목용재, 어린이 놀이터 시설물 등과 같이 외부에 노출된 목제품은 부후균과 해충으로부터 보호하기 위해 목재 방부제를 이용하여 방부처리를 실시해야한다. 이중 1930년대에 개발되어 세계적으로 가장 많이 사용되고 있는 목재 방부제는 크롬, 구리, 비소 화합물계(CCA)로서 2000년 전체 수용성 방부제 사용의 95%를 차지하고 있으며, 효과적이고 폭넓은 항균력을 보유하고 있어 광범위하게 사용되어 왔다. 그러나 CCA는 유독성의 비소와 발암물질인 크롬을 함유하고 있어 세계적으로 사용이 엄격히 제한되고 있으며 대체 방부제에 대한 연구 및 개발이 활발히 진행되고 있다. 또한 CCA를 처리한 방부목의 폐기시 발생하는 유해물질과 소각시 일어나는 토양 환경오염은 최근 사회적, 환경적 이슈로 떠오르고 있는 실정이다. 국내에서도 1990년대 초반부터 최근까지 국립산림과학원, 공업진흥청, 환경부, 언론사 등에서 CCA계 목재 방

부제의 인체 유해성 및 환경오염 위해성을 계속 발표하고 있으며, 대체 방부제에 대한 개발이 진행되고 있으나 CCA에 비해 제조원가가 높아 상용화까지는 진행되고 있지 않아 저가의 목재 방부제의 개발이 절실한 상황이다.

또한 국내에서 CCA로 방부된 건축부재에서 용탈되는 비소를 줄이기 위해 반투명 오일 스테인과 발수제를 처리하고 있는데 현재 사용되고 있는 발수제는 35종 100억 원 정도가 매년 수입되고 있으며 최적의 효과를 얻기 위해 이 발수작업이 2년마다 반복되어 매년 발수제의 수입이 급증하고 있다. 이는 목재의 사용량에 비해 발수제의 사용률이 매우 높은 것으로 평가되고 있으며 일본의 연간 발수제 사용량과 비슷한 양으로 추정되고 있다. 그러므로 대체방부제 개발을 위한 연구방향은 항균력을 보유한 구리를 목재 내에 정착시키기 위해 사용되는 크롬이나 비소를 대신할 수 있는 저가의 정착제를 찾는 것이 급선무가 될 것이며 이 정착제로 유기폐기물인 두부비지를 사용함으로써 상용화에 필요한 제조원가의 절감과 방부제를 대신 주로 사용되는 발수제의 수입 대체가 가능할 것이다. 특히 구리를 목재 내에서 정착하기 위해 단백질을 함유한 두부비지와 같은 환경친화적인 원료를 사용한다는데 더욱 큰 의미가 있다고 하겠다.

제 3 절 연구개발의 내용 및 범위

1. 두부비지의 이화학적 성질 및 개량

유기 폐기물인 두부비지가 목재 방부제 및 목질계 판상재료용 접착제 원료로서의 이용 가능성을 확인하기 위하여 두부비지의 이화학적 성질을 조사하였다. 두부생산업체로부터 6 종류 두부비지를 공급받아 각각의 이화학적 성질을 조사하였다. 또한 두부 생산 원료로 사용되고 있는 콩 (품종: 황금)의 이화학적 성질 및 성분분석도 비교를 위해 수행하였다. 비지는 평균적으로 전건무게 기준으로 57% 탄수화물, 20% 단백질, 15% 조섬유, 4% 지방/오일 그리고 4% 회분으로 구성되어 있었으며 조사된 모든 비지에서 탄수화물의 함량이 가장 높은 것으로 조사되었다. 또한 pH는 약산성을 띄었으며 4.74-6.12 범위에 존재하였다.

화학적 또는 생물학적 가수분해 반응을 통해 두부비지의 관능기 수의 증가 또는 노출을 도모하기 위해 화학적 및 생물학적으로 가수분해를 수행하였는데, 화학적 가수분해의 경우 약산을 이용한 가수분해를 실시하였는데 강산을 이용한 과도한 가수분해를 할 경우 비지의 주요성분인 단백질과 탄수화물이 가지고 있는 고유의 접착능 또는 킬레이트 반응능을 잃을 수 있기 때문이다. 비지의 가수분해시 사용된 산농도의 증가에 따라 당의 수율은 증가하였으며 특히 0.5% 황산으로 처리한 비지의 경우 당 수율이 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 효소에 비해 산이 비지의 당수율 증가에 효율적이라는 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 접착제 또는 방부제의 원료로 비지를 이용하기 위해서는 약산에 의한 가수분해가 효율적이라는 결론을 얻었다.

2. 두부비지를 이용한 접착제의 조제

(주) CJ에서 공급받은 2차 비지는 외피 조각이 없는 관계로 접착제 제조에 적합하며 따라서 가교제 및 경화제를 이용하여 접착제를 제조하였다. 접착제는 고형분 무게를 기준으로 70%의 비지 가수분해물과 5%의 요소, 10%의 석탄산과 15% 포르말린을 이용하여 조제하였다. 접착제의 pH는 3.29-3.49로 산성을 띠고 있었으며 고형분 함량은 14.11-20.81%로 상당히 낮은 편이었으며, 접착제의 점도는 가수분해에 사용된 산의 농도와 온도가 증가할수록 감소하였다. 이렇게 조제된 접착제의 고형분 함량이 낮고 점도가 매우 높았기 때문에 증점제나 충전제의 사용없이 합판과 무늬목 단판용 접착제로써 사용되기에 적합하다고 생각된다.

경화된 접착제의 가교정도는 가교제와 경화제의 양이 증가할수록 향상되었는데 이 결과는 가교제와 경화제의 양이 증가할수록 경화된 접착제에 많은 가교정도를 일으켜 내수성이 향상된 것

으로 사려된다. 접착제의 내수성은 접착제 내에서 요소의 함유량이 감소되고 석탄산의 함유량이 증가할수록 향상되었다. 비지의 가수분해온도는 접착제의 내수성에 큰 영향을 주지 않았으며 산 농도가 낮을수록 내수성에 차이가 나타났다. 특히 가수분해하지 않은 비지로 조제된 접착제의 내수성이 가장 높았으며 산의 농도가 증가함에 따라 내수성은 급격히 저하되었는데 이 결과는 앞에서 설명했듯이 과도한 가수분해는 비지의 주요성분인 단백질과 탄수화물 소유의 접착능을 손상시킨다는 결과를 입증하였다.

3. 두부비지를 이용한 바이오에탄올 생산의 가능성 평가

유기폐기물인 두부비지를 이용하여 바이오에탄올을 생산하였다. 바이오에탄올 생산원료로 두부비지를 이용하기 위하여 황산 ((0.5, 1, 2, 4%), 두부비지 전건무게 (1, 2.5, 5g), 가수분해 온도 (105 and 121°C), 가수분해 시간 (15, 30, 60분). 가수분해된 두부비지의 총 당량과 단당 함유량을 분석하였고, *Saccharomyces cerevisiae*를 이용하여 바이오에탄올을 제조하였다. 총 당량은 산농도, 가수분해 온도가 증가함에 따라 증가하였으나, 시료인 두부비지의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다. 당수율에 대한 가수분해 시간의 영향은 비지 종류에 의해 영향을 받았다. 두부비지의 가수분해를 통해 얻어지는 단당은 arabinose와 galactose의 함량이 높았으며, glucose 함량은 두부비지 양, 가수분해 온도 및 시간의 증가와 함께 증가하였으나 산 농도의 증가는 부정적인 영향을 미쳤다. 바이오에탄올 생산량은 두부비지 양, 배양시간, 가수분해 시간의 증가와 함께 증가하였는데, 예를 들면 15분과 60분간 가수분해시킨 4 g/100 ml의 두부비지로부터 바이오에탄올 생산량은 배양시간을 24 및 36시간동안 진행시킴에 따라 감소하였다. 상기 결과를 토대로 두부비지는 바이오에탄올 생산을 위한 원료로 사용될 수 있을 것으로 생각되나 경제성을 가진 바이오에탄올 생산을 위해 적정 가수분해 조건을 찾는 것이 필요할 것이다.

4. 두부비지를 이용한 합판용 접착제의 개발 및 적용

현재 국내에서 목질계 판상재를 생산하기 위해 사용되고 있는 석유화학계 접착제의 제조비용 상승과 포름알데히드 방산 문제로 대체 접착제의 개발이 필요한 상황이다. 따라서 본 연구에서는 대체 접착제 개발 방안의 하나인 bio-based 접착제 개발을 위하여

유기폐기물인 두부비지의 원료화 가능성을 확인하였다. 먼저 두부비지의 이화학적 성질을 조사하였고, 두부비지를 황산 또는/그리고 가성소다로 화학적으로 개량한 후 phenol formaldehyde(PF) prepolymer와 혼합하여 접착제를 조제하였으며, 그 접착제를 합판 제조에 사용하였다. 또한 제조된 합판의 접착강도 및 포름알데히드 방산량을 측정하여 합판용 접착제로서 사용가능성을 확인하였다. 본 연구에서 원료로 사용된 두부비지의 고형분 함량 및 pH는 각각 20% 내외, 약산성이었으며, 화학적 조성은 탄수화물의 함량이 가장 높았으며 다음으로 단백질을 많이 함유하고 있었다. 두부비지를 이용하여 조제된 접착제를 이용하여 제조된 합판의 인장전단강도는 KS 규격의 보통합판 품질기준을 상회하였으나, 목과율은 기준에 비해 낮은 것으로 조사되었다. 또한 포름알데히드 방산량도 KS 규격의 E1 기준보다 높은 것으로 나타났다. 따라서 두부비지가 환경친화적인 목질계 판상재료용 접착제의 원료로서 사용될 수 있다는 가능성을 보여 주었으나 접착강도의 향상과 포름알데히드 방산량 저감을 위해 두부비지의 생물학적 개량방안과 가교제로 사용된 PF prepolymer에 대한 좀 더 많은 연구가 필요하다.

5. 두부비지 가수분해물과 석탄산수지로 조제한 마루판용 접착제의 접착성능

본 연구에서는 목질마루판 제조를 위한 접착제의 원료로써 두부비지의 사용 가능성을 확인하기 위하여 수행하였다. 먼저 두부비지를 황산과 가성소다로 화학적으로 개량한 후 가교제로 phenol formaldehyde(PF) prepolymer와 혼합하여 접착제를 조제하였으며, 이 접착제는 고형분 함량을 기준으로 35%의 황산가수분해물(AC), 35%의 가성소다가수분해물(AK) 그리고 30%의 PF로 조제하였다. 이렇게 조제된 접착제를 고밀도섬유판에 300g/m²의 비율로 도포한 후 참나무 무늬목을 접착시켜 7kg/m²의 압력으로 120℃에서 열압하여 목질 마루판을 제조하였다. 제조된 마루판에 대하여 평면인장강도, 접착성, 포름알데히드 방산량에 대한 formaldehyde/phenol 몰비 (1.8, 2.1, 2.4), 퇴적시간 (0분, 10분, 20분), 열압시간 (90초, 120초)의 영향에 대해 조사하였다. 두부비지 접착제를 이용하여 제조된 목질마루판의 평면인장강도는 KS 규격의 최소값을 상회하였으며, 대부분의 포름알데히드 방산량 값은 KS 규격의 E0 기준에 근접하는 것으로 나타났다. 따라서 두부비지 접착제가 목질마루판 제조용으로 사용될 수 있다는 가능성을 보여 주었으나, 상용화를 위하여 접착성의 향상과 포름알데히드 방산량의 저감을 위한 연구가 필요할 것으로 생각한다.

6. 고밀도 섬유판에 무늬목 접착을 위해 화학적으로 개량된 비지와 페놀-리놀시놀수지 접착제로 합성한 접착제의 접착성능

원유 가격의 상승과 석유화학계 접착제로부터 방산되는 휘발성 유기화합물 방산과 같은 환경 문제로 친환경 접착제의 개발이 사회적 이슈로 되었다. 본 연구에서는 두부생산 업체로부터 발생하는 유기 폐기물인 두부비지를 화장용 마루판 접착을 위한 접착제의 원료로 개발하기 위하여 수행하였다. 먼저 두부비지를 1%의 황산 (AC)과 1%의 수산화나트륨 (AK)을 이용하여 가수분해한 후 가교제로 phenol resorcinol formaldehyde (PRF)를 혼합하여 접착제를 조제하였다. 이렇게 조제된 접착제는 화장용 마루판 접착을 위해 고밀도섬유판위에 도포한 후 참나무 단판을 접착시켰다. 가교제의 몰비 (AC/AK/PRF = 45/45/10, 40/40/20, 35/35/30), 퇴적시간 (0, 10, 20분), 열압시간 (3, 4분)을 달리하여 무늬목 단판 접착을 수행하였다. 접착된 무늬목의 건조 인장강도, 습윤 박리율, 포름알데히드 방산량을 측정하였는데, 건조 인장강도는 KS 규격의 최소치를 상회하였으며, 포름알데히드 방산량은 E0 수준에 근접하였다. 상기 결과를 토대로 두부비지는 무늬목 생산을 위해 친환경접착제의 원료로서 사용가능성을 보였으나, 두부비지의 생물학적 가수분해, 다양한 PRF 제조방법과 같은 연구가 접착력 향상과 포름알데히드 방산량 저감을 위해 요구된다.

7. 두부비지를 이용한 목재 방부제의 사용가능성 평가

환경오염 및 인체 유해성으로 사용이 금지된 목재 방부제인 CCA를 대체하고 최근 CCA 대체방부제로 주로 사용되고 있는 고가의 구리·아졸화합물계 (CuAz)과 구리·알킬암모늄계 (ACQ) 방부제를 대체하기 위하여 유기 폐기물인 두부비지를 이용하여 환경친화적인 목재방부제를 제조하였다. 목재 내로 유효성분의 용이한 주입을 위하여 다양한 농도의 황산으로 두부비지를 가수분해하였으며, 가수분해된 비지를 CuSO_4 , CuCl_2 , Borax 등의 금속염과 반응시켜 최종적으로 목재 방부제를 조제하였다. 이렇게 조제된 방부액은 감가압방법을 통해 목재 내로 주입하였고 주입된 시편에 대한 용탈 실험을 실시하여 각 방부제의 주입능과 용탈성을 비교하였다. 비지의 산가수분해물의 이용과 암모니아수를 이용한 일시적인 해리를 통해 방부제의 유효성분이 효과적으로 주입되었으나 비지를 가수분해하기 위해 사용된 산의 농도가 높을수록 용탈량이 증가되었다. Borax의 첨가는

주입능과 용탈성을 부정적인 영향을 미쳤으나 가수분해 온도에 따른 주입능과 용탈성에는 차이가 없었다. 결과를 종합하면 비지의 1% 산가수분해물에 금속염으로 CuCl_2 를 사용하였을 경우 생산 비용 및 환경적인 측면에서 목재방부제로 사용하기에 최적의 제조조건으로 생각되며 두부비지로 조제된 방부제의 주입능과 용탈성을 CuAz에 비교한 결과 차이가 없거나 우수한 것으로 나타나 환경친화적인 목재 방부제로써 사용가능성이 충분히 보여주었다.

8. 두부비지 방부제의 방부효능 및 현미경적 분석

최근 환경오염 및 인체 유해성 논란으로 사용이 제한 받고 있는 목재방부제인 chromated copper arsenate (CCA), 그리고 CCA의 대체방부제로 사용되고 있는 고가의 copper azole (CuAz)과 alkaline copper quaternary (ACQ)를 대체하기 위하여 유기폐기물인 두부비지, CuSO_4 그리고/또는 Borax를 이용하여 목재방부제를 조제하였다. 이 두부비지 목재방부제의 사용 가능성을 확인하기 위하여 갈색부후균에 대한 방부효능을 조사하고, 그 방부제가 처리된 목재시편을 FE-SEM과 EDS를 이용하여 현미경적 분석을 수행하였다. 두부비지 방부제로 처리한 목재시편은 *Postia placenta*와 *Gloeophyllum trabeum*에 대해 우수한 방부효능을 보였으며, 비지의 가수분해를 위해 사용된 산농도와 가수분해 온도의 증가, 그리고 Borax의 첨가는 방부효능을 향상시켰다. 한편 두부비지 가수분해물과 구리 반응물의 용탈에 대한 내성은 두부비지 방부제로 처리한 목재시편을 전자현미경으로 이용하여 관찰하였다. 상기 결과들을 토대로 두부비지 방부제가 경제적 및 환경적인 측면에서 CCA, CuAz, ACQ의 대체방부제로써 사용 가능성을 확인할 수 있었다.

9. 두부비지의 효소가수분해물을 이용한 목재방부제 사용 가능성 평가

현재 주로 사용되고 있는 alkaline copper quat- 및 copper azole계 목재방부제가 고가인 관계로 유기폐기물인 두부비지와 염화구리 또는/그리고 Borax를 이용하여 새로운 목재방부제를 조제하였다. 방부제 조제에 앞서, 목재내 방부제 주입의 용이성을 부여하기 위하여 두부비지를 효소 (celluclast, pectinex and savinase)로 가수분해하였다. 이렇게 조제된 방부제를 감가압법을 이용하여 목재시편 (적송, 햄록)에 주입하고, 주입된 목재

시편을 열수에 72시간 동안 넣고 용탈시켜 주입능 및 용탈성을 알아보았다. 주입능과 용탈성은 효소의 종류와 양에 의해 영향을 받았으나 Borax의 첨가는 부정적인 영향을 미쳤다. 주입능과 용탈성 결과를 종합하면, 경제적으로 두부비지의 최적 가수분해 조건은 0.1ml/g의 celluclast, 1ml/g의 pectinex, 1ml/g의 savinase를 사용하는 것이며, 이렇게 주입되고 용탈시킨 목재시편을 ASTM (*Postia placenta*, *Gloeophyllum trabeum*)과 KS (*Fomitopsis plauspris*, *Trametes versicolor*)규격에 의해 목재 부후균에 대한 12주 동안 무게 감소율을 조사한 결과 우수한 방부효능을 보였다. 전자현미경을 통한 관찰을 통해 용탈시킨 목재시편의 세포 내강에 구리계 물질을 쉽게 발견할 수 있었다. 그러므로 두부비지가 환경 친화적인 목재 방부제의 원료로 사용될 수 있을 것으로 생각한다.

10. 연차별 연구개발 목표와 내용

연도	연구개발의 내용	연구범위
2006	원료 조달방안 확립	<ul style="list-style-type: none"> - 원활한 원료의 확보를 위한 방안 검토 및 조사 - 경제성 분석 (수거비용, 운송비용, 처리비용 등) - 대상 업체 및 원료 선정
	원료의 이화학적 성질 조사	<ul style="list-style-type: none"> - 성분(protein, carbohydrate, fiber, ash등) - 물성(고형분함량, 점도 등) - 화학적 성질(온도, pH) - 생물학적 성질(열화도: 온도, 습도, 환경, 미생물)
	원료의 탈수 및 건조 방안 확립	<ul style="list-style-type: none"> - 기존 시스템의 조사 - 각 시스템 검토에 따른 응용가능성 검토
	원료의 개량	<ul style="list-style-type: none"> - 화학적 방법(산, 알카리) - 생물학적 방법(효소, 미생물) - 각 개량방법에 따른 원료 성상 및 성질의 조사 - 각 개량방법의 효율성 검토 - 적용대상별 개량기술의 선정 - 원료의 분자량 균일화 조정
	접착제/방부제 개발	<ul style="list-style-type: none"> - 접착제/방부제의 제조 및 분석 - 접착력/방부력의 분석 및 조사 - 포름알데하이드 방출량 감량 확인
2007	접착제/방부제 적용	<ul style="list-style-type: none"> - 개발제품의 성능평가 - 성능 평가를 통한 제조법의 확립 - 효율증진을 위한 세부방안 검토 - 최적 경화조건 검토 및 확립 - 실용화에 대비한 지적재산권 등록
	Pilot scale에서의 제조 가능성 평가	<ul style="list-style-type: none"> - 공정별 최적화를 위한 세부방안의 검토 및 기초연구 - Pilot scale용 접착제 생산을 위한 기초연구
	두부비지의 원료화를 위한 반응조의 검토	<ul style="list-style-type: none"> - Pilot scale용 반응조(일 생산용량: 0.5톤)의 설계
2008	생산제품 실용화 및 평가 (참여업체 및 실연 실험)	<ul style="list-style-type: none"> - 실용화 공정상의 문제점 검토 및 개선방안 수립 - 실용화 공정에 따른 효율평가 - 공정별 개선을 통한 완성 시스템의 확립
	사업화방안 검토	<ul style="list-style-type: none"> - 대량생산 체계 검토 - 전체공정에 대한 경제성 평가
	기타	<ul style="list-style-type: none"> - 다양한 분야에 적용을 위한 기초연구 및 가능성 검토(기타 접착제, 컴포지트, 바이오에탄올 등) - 생산제품의 수요처에 대한 조사 및 확보

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 해외 기술개발 현황

유기폐기물인 두부 비지를 이용한 환경친화적 목재 접착제 및 방부제 개발이라는 연구는 국내 및 해외 어디서도 찾아볼 수 없었다. 환경친화적인 접착제의 개발을 위해 미국을 포함한 몇몇 선진국에서 재생자원(renewable resources: 단백질, 탄수화물, 리그닌, 탄닌 등)을 이용한 연구 개발이 진행되고 있다. 미국의 경우 중서부지역에 풍부한 대두를 기본원료로 판상재료용 접착제의 개발을 마친 상황이며 이를 실용화하기 위해 pilot-scale 실험을 진행 중에 있다. 한 예로 대두 단백질과 페놀-레조시놀-포르말린 합성수지를 반응시킨 친환경성 접착제를 개발하여 집성재 생산용으로 상용화 하였다. 호주에서는 펄프공정 후 발생하는 흑액을 이용한 리그닌계 접착제를 개발하여 판상재료용으로 사용하고 있으며 남아프리카공화국에서는 수피에서 추출한 탄닌을 이용하여 판상재료용 친환경성 접착제의 개발 및 실용화를 마친 상황이다. 이 외에 재생자원을 이용한 방부제, 플라스틱, 기능성 복합재 등의 개발을 위한 집중적인 연구가 이루어지고 있는 단계이다. 이러한 선진국의 재생자원을 이용한 환경 친화성 접착제의 개발은 용이한 원료 구입이라는 전제하에 원유 공급의 불확실성, 보유자원의 효율적인 이용 등이라는 목적으로 수행되고 있는 실정이다.

현재 미국을 비롯하여 선진국에서는 CCA 처리에 따른 각종 부작용으로 인한 문제점으로 CCA 처리 방법을 규제하고 있으며, 대체 방안으로 보다 환경 친화적인 물질을 개발하여 목재를 처리하고 있는 추세이다. 미국을 비롯하여 호주, 뉴질랜드, 영국, 독일, 스웨덴 등의 목재 소비가 많은 선진국에서는 해충이나 미생물들에 의한 피해를 막기 위해 CCA 처리 대신 LOSP (Light Organic Solvent Preservatives) 처리를 하고 있으며 이외에 알킬 암모늄(alkyl ammonium)과 아졸(azole) 화합물이 우수한 방부 및 방충 효과가 있으나 CCA에 비해 고가의 제조비용이 상용화에 문제점으로 대두되고 있다. 또한 환경 친화적인 원료를 이용한 연구로는 펄프산업의 폐기물인 리그닌을 이용한 연구와 탄닌, 혈액알부민, 카제인, 콜라겐을 이용해 구리를 목재 내에 정착시키는 연구결과가 발표되었다. 이 모든 연구는 목재방부액 제조시 구리를 정착하기 위해 bio-polymer를 사용했다는 공통점을 가지고 있다.

제 2 절 국내 기술개발 현황

1999년 국내 기준으로 400,000톤의 두부 및 유사 식품을 생산하기 위하여 130,000톤의 대두가 사용되고 있다 (한국연식품공업협동조합 자료실). 대두로부터 두부의 제조수율을 50%로 가정했을 경우 전건무게 기준으로 약 65,000톤의 두부 비지가 발생되며, 이들 대부분이 소각 또는 매립이 되고 있으며 일정량은 사료나 퇴비로써 재이용되고 있다. 최근 비지의 생체연료화 (bio-fuel), 메탄화, 지렁이 사육에 이용하는 방법, 식이섬유가공, 가식분해성 필름 제조 등 새로운 자원화 방안에 대한 지속적인 연구 및 실용화가 진행되었으나 공정상 발생하는 기술적인 어려움 (수분과 염의 처리를 위한 과다한 비용, 악취, 제조 시 장시간 소요 등), 자원화된 제품의 낮은 품질 및 수급 조절의 어려움 등으로 두부비지의 재자원화는 실용화나 사업화가 되지 못하고 있는 실정이다.

국내에서는 대두를 포함한 재생자원의 자체적 조달에 어려움이 있어 재생자원을 이용한 환경친화성 접착제의 실용화를 위해 상당한 비용이 외국으로부터 원료를 구입하는데 필요하다. 결과적으로 이러한 원재료를 이용한 접착제의 제조비용은 현재 국내에서 많이 사용되고 있는 석유화학계 접착제인 요소수지보다 원가가 높고, 가격경쟁력이 낮아 실용화는 불가능한 것으로 여겨져 광범위한 연구는 없었다. 그러나 환경친화성 접착제의 제조에 필요한 원재료를 국내에서 저렴한 가격으로 확보한다면 제조비용은 경감될 것이고 가격 경쟁력을 확보하게 된다는 경제적인 측면에서 아교 및 젤라틴, 혈액 알부민, 카제인 등을 사용하여 판상재료용 접착제들을 개발하였으나 연속적인 원료확보의 어려움으로 상용화되지 못했다.

최근 핫이슈 중에 하나인 새집증후군의 문제를 해결하기 위한 국내 학계 및 산업계 대부분의 연구들은 기존 접착제에서 방출되어 나오는 포름알데히드나 휘발성 유기용매 (VOC)를 대체할 수 있는 새로운 접착제 개발이라는 시도를 배제하고 VOC를 중화시키는 스캐빈저 (scavenger), 캐처 (catcher), 광촉매 또는 방출 속도를 최소화하기 위한 도료 등의 연구에 치중을 하고 있는 실정이다. 다른 연구는 기존 접착제의 변성 또는 VOC 방출의 주원인인 요소수지를 methyl diisocyanate (MDI) 수지로 대체하는 방안 등이 연구되고 있으나 높은 제조비용으로 실용화 단계까지 가기에는 해결해야 될 많은 문제점이 있는 것으로 보고되고 있다.

국내에서는 현재 사용되고 있는 목재 방부제는 12종이며 2종의 신규 목재방부제가 KS 등록을 검토하고 있다. 실내에서 사용될 목적으로 사용 중인 유기 요오드, 유기 요오드/인, 붕소 화합물계를 제외하고 주로 산화 금속염을 함유한 수용성방부제가 주로

사용되고 있는데 그 대부분이 약제성분 중에 비소성분을 함유하고 있어 OECD를 중심으로 그 사용을 신중하게 검토하고 있다. 현재 국내에서 연구 중에 있는 대체 목재방부제는 구리-알킬암모늄 (ACQ)과 아졸 (azole) 화합물계가 있는데 이 대체 방부제는 CCA에 비해 제조원가가 높아 상용화까지는 진행되지 않고 있다.

제 3 절 재생가능자원을 이용한 접착제 및 방부제 개발에 관한 국내외 연구개발

연구수행 기관	연구개발의 내용	연구개발성과의 활용현황
국내	없음	
Borden Chem. Co.	Soy isolate/PRF 접착제 개발	집성재용 접착제로 판매
Iowa State Univ.	대두 접착제/방부제 연구	pilot scale 실험 완료
	대두 단백질 목재방부제 연구	대만에서 pilot scale 실험 완료 후 시험생산 중
Kansas State Univ.	대두 접착제 연구	
USDA-ARS	합판용 대두 접착제 개발	
호주	리그닌계 접착제 개발	상용화 완료
남아공	탄닌계 접착제 개발	상용화 완료
프랑스	동물성 단백질 이용한 목재방부제 연구	
덴마크	Chitosan을 이용한 방부제 연구	
인디아	리그닌을 이용한 방부제 연구	
USDA-FPL	리그닌을 이용한 방부제 연구	

제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

제 1 절 두부비지의 재자원화 가능성 평가

본 절에서는 유기 폐기물인 두부비지가 목재 방부제, 목질계 판상재료용 접착제, 기타 제품의 원료로써 이용 가능성을 확인하기 위하여 두부비지의 이화학적 성질을 조사한 후, 그 결과를 토대로 접착제 및 방부제를 조제하고 바이오에탄올을 생산하였다.

1. 두부비지의 이화학적 성질 분석 및 개량

가. 재료 및 방법

4개 업체 - (주) 풀무원 (충북, 음성군), 오빌식품 (경기, 화성시), 농협 (경기, 파주시), 우천식품 (경기, 포천시) - 로부터 각각 한 종류의 비지를, 그리고 (주) CJ (서울, 구로구)로부터 두 종류의 비지 (일차비지와 이차비지)를 공급받아 총 6 종류 비지의 이화학적 성질을 조사하였다. 또한 두부 생산 원료로 사용되고 있는 콩 (품종: 황금)의 이화학적 성질 및 성분분석도 비교를 위해 수행되었다.

나. 결과 및 고찰

(1) 비지의 이화학적 성질

이화학적 성질 및 성분 분석 결과는 Table 1에 나타냈으며 전건무게를 기준으로 한 비지의 구성성분의 분석결과는 Table 2에 나타냈다. 표 2에서 보는 바와 같이 비지는 평균적으로 전건무게 기준으로 57% 탄수화물, 20% 단백질, 15% 조섬유, 4% 지방/오일 그리고 4% 회분으로 구성되어 있었으며 조사된 모든 비지에서 탄수화물의 함량이 가장 높은 것으로 조사되었다. 이는 Ma 등 (1996)의 연구 결과와 유사하였으나 Van der Riet 등 (1989)의 연구와는 다른 결과를 보여주었다. 즉, 조섬유의 함량 (52.8-58.1%)이 탄수화물의 함량 (3.8-5.3%)에 비해 월등히 높은 것으로 발표되었다. 이러한 결과는 두부생산 공정의 차이로 기인된 것으로 생각되며 O'Toole (1999)의 논문에서 각국마다 두부를 생산하는 방법이 상이하다고 한 점이 그 결과를 뒷받침한다. 한편 비지의 함수율은 67.4-82.3%로 상당히 높은 편 이었으며 pH는 4.74-6.12로 약 산성을 띠는 것으로 조사되었다 (Table 1). 공급받은 비지의 pH를 고려하면 미생물로부터 공격받기 가장 적합한 pH

를 띠고 있었기에 외부조건에 따라 쉽게 부패되는 것으로 생각된다. 접착제와 방부제 제조에 가장 중요한 성분인 단백질 함량을 보면 우천식품의 비지와 (주) CJ에서 공급받은 이차비지가 다른 비지들에 비해 높았다. 또한 공급받은 모든 비지를 묶은 산용액에 분산시켰을 경우 (주) CJ에서 공급받은 이차비지를 제외한 모든 비지에서 콩의 껍질에서 비롯된 작은 외피 조각을 발견할 수 있었다 (Figure 1). 따라서 본 연구에서 제조될 접착제 및 방부제는 (주) CJ에서 공급받은 이차비지를 이용하였으며 단백질 함량이 가장 높은 우천식품에서 공급받은 비지도 비교를 위해 접착제 및 방부제의 원료로 사용되었다.

Table 1. Physico-chemical properties and chemical composition of Okara

종류	함수율 (%)	고형분 (%)	고형분 (%)					pH
			단백질	조섬유	탄수화물	지방/오일	회분	
풀무원	73.8	26.2	4.5	4.7	15.4	0.7	0.9	5.66
오빌식품	82.3	17.7	3.1	3.3	9.5	1.3	0.5	5.83
원당농협	82.2	17.8	3.4	2.7	10.4	0.7	0.6	6.12
우천식품	67.4	32.6	7.7	4.3	16.4	2.7	1.3	5.29
CJ-1차비지	79.3	20.7	3.9	3.3	12.1	0.6	0.8	4.74
CJ-2차비지	79.5	20.5	4.3	1.9	13.1	0.4	0.8	6.02
대두 (황금)	5.2	94.8	40.8	7.9	30.3	10.7	5.2	

Table 2. Chemical composition of Okara based on oven dry weight (unit: %)

종류	단백질	조섬유	탄수화물	지방/오일	회분
풀무원	17.20	17.95	58.61	2.69	3.55
오빌식품	17.50	18.68	53.62	7.10	3.10
원당농협	18.88	15.20	59.20	3.70	3.10
우천식품	23.69	13.30	50.61	8.40	4.00
CJ-1차비지	18.75	15.80	58.95	2.80	3.70
CJ-2차비지	21.06	9.20	63.84	1.90	4.00
대두 (황금)	43.03	8.30	31.91	11.30	5.46
콩가루	35.46				

(2) 비지의 화학적 개량

업체로부터 공급받은 비지를 접착제 또는 방부제의 원료로써 사용하기 위해 단백질, 조섬유 또는 탄수화물이 가지고 있는 관능기의 수를 증가시키거나 각 성분들이 가지고 있는 관능기를 많이 노출시키는 것이 필요하다. 따라서 화학적 또는 생물학적 가수분해 반응을 통한 관능기 수

의 증가 또는 노출을 도모하였다. 본 연구의 제 일차년도에는 화학적 가수분해에 초점을 두었으며 특히 약산을 이용한 가수분해를 실시하였다. 그 이유는 강산을 이용한 과도한 가수분해를 할 경우 비지의 주요성분인 단백질과 탄수화물이 가지고 있는 고유의 접착능 또는 킬레이트 반응능을 잃을 수 있기 때문이다. 가수분해의 정도는 비지의 당 함유량 변화에 따라 계산하였으며 결과는 Table 3에 나타내었다.

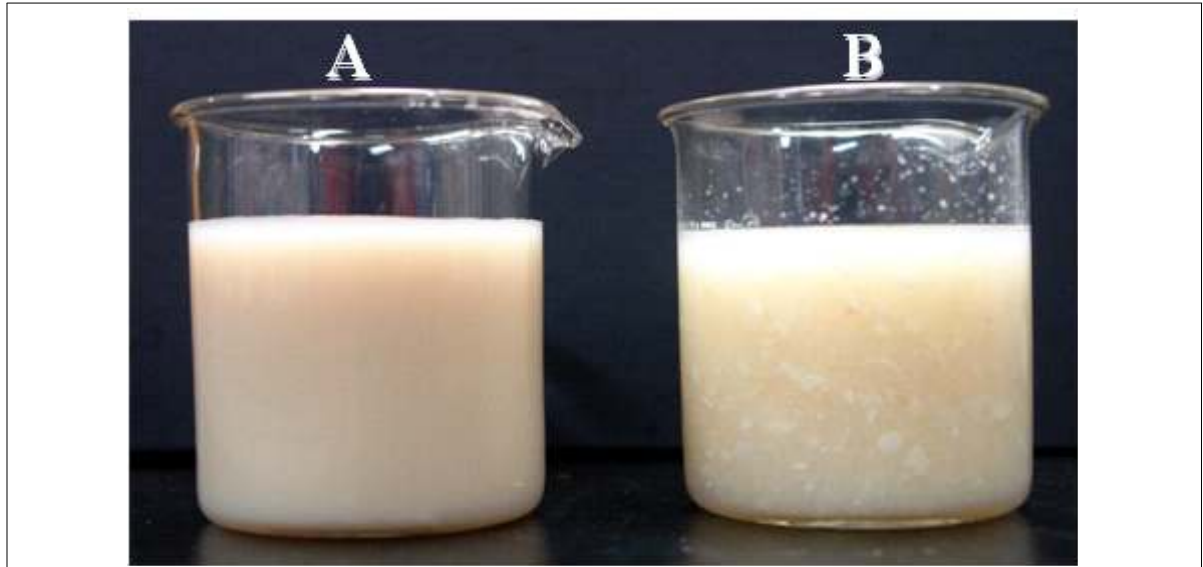


Figure 1. Comparison of okara hydrolyzates. (A: CJ, B: Woochun)

Table 3에서 보는 바와 같이 비지의 가수분해시 사용된 산농도의 증가에 따라 당의 수율은 증가하였으며 특히 0.5% 황산으로 처리한 비지의 경우 당 수율이 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 효소에 비해 산이 비지의 당수율 증가에 효율적이라는 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 접착제 또는 방부제의 원료로 비지를 이용하기 위해서는 약산에 의한 가수분해가 효율적이라는 결론을 얻었다. 또한 가수분해로부터 얻어진 당을 분석한 결과는 표4에 나타내었다. galactose가 제일 높은 함유량을 보였으며 다음으로 arabinose가 많은 것으로 조사되었다. 분석된 다른 당으로는 xylose, glucose, mannose 순으로 관찰 되었다. 접착제/방부제의 원료로써의 가수분해시 사용되는 산의 농도에 대한 효과를 알기 위해 0%, 1%, 2.5% 그리고 5%의 산을 이용하여 비지를 가수분해 하였으며 또한 가수분해시 사용된 온도의 효과를 알기 위해 상온, 60°C, 80°C에서 가수분해를 실시하였으며 산가수분해에 사용된 산에 따른 영향을 보기 위하여 염산을 이용한 가수분해도 실시하였다. 그렇게 해서 얻어진 비지의 가수분해물을 접착제/방부제 제조에 이용하였다.

Table 3. Table 3. Sugar yield of okara in acid and enzyme(amylase/cellulase) hydrolysis

비지 종류	황산				효소
	0%	0.5%	1%	4%	
풀무원	0.79%	13.79%	19.22%	27.63%	5.61%
오빌식품	0.76%	12.51%	17.56%	18.78%	1.20%
원당농협	1.01%	13.34%	17.75%	17.76%	7.49%
우천식품	0.62%	13.38%	16.01%	24.01%	3.26%
CJ-1차비지	1.16%	14.35%	21.22%	22.76%	7.96%
CJ-2차비지	0.68%	13.80%	20.18%	27.85%	2.12%

Table 4. Sugar yield of okara by dilute sulphuric acid(4%) (unit:%)

	Arabinose	Galactose	Glucose	Xylose	Mannose	Total
풀무원	9.32	13.41	1.58	3.29	0.04	27.63
오빌식품	5.23	9.40	0.61	3.40	0.15	18.78
원당농협	5.16	8.81	0.68	2.75	0.36	17.76
우천식품	7.25	12.10	1.51	3.15		24.01
CJ-1차비지	5.73	11.88	1.69	3.18	0.27	22.76
CJ-2차비지	6.88	16.27	1.28	3.26	0.17	27.85
대두 (황금)	2.22	4.28	4.10	0.61		11.20

2. 두부비지를 이용한 접착제의 조제 및 성질 분석

가. 재료 및 방법

상기한 바와 같이 CJ-2차비지를 제외한 나머지 비지는 접착제로 사용하기에 부적합한 외피 조각을 다량 함유한 관계로 건조시킨 후에 미세하게 파쇄하여 합판 제조시에 충전제로 사용하는 것이 적합한 것으로 사려된다. CJ-2차비지는 외피 조각을 가지고 있지 않으며 가수분해시킨 가수분해물이 접착제 제조에 적합한 성상을 가지고 있기 때문에 가교제 및 경화제를 이용하여 접착제를 제조하였다. 먼저 고형분 무게를 기준으로 70%의 비지 가수분해물과 5%의 요소, 그리고 10%의 석탄산을 넣고 90°C에서 4시간동안 일차반응을 하였으며 일차반응 후 50% NaOH를 이용하여 중화를 한 후 15% 포르말린을 첨가한 후 80°C에서 1시간동안 이차반응을 시켜 접착제를 제조하였다. 그 결과를 Table 5에 나타내었다.

나. 결과 및 고찰

(1) 조제된 접착제의 특징

접착제의 pH는 3.29-3.49로 산성을 띠고 있었으며 고형분 함량은 14.11-20.81%로 상당히 낮은 편이었다. 접착제의 점도는 가수분해에 사용된 산의 농도와 온도가 증가할수록 감소하였다. 일반적으로 고형분 함량이 낮은 상태에서 점도는 매우 높았기 때문에 이 접착제는 증점제나 충전제의 사용없이 합판과 무늬목 단판용 접착제로써 사용되기에 적합하다고 생각된다.

Table 5. Characteristics of formulated adhesives

접착제 종류	I	II	III	IV	V	VI	Control
가수분해 조건							
황산의 농도 (%)	1	2.5	5	1	2.5	5	
온도 (°C)	25	25	25	80	80	80	
접착제 성격							
점도 (centipoise)	N*	N*	4,810	N*	3,570	2,120	150
pH	3.44	3.31	3.29	3.49	3.34	3.27	
고형분 함량 (%)	14.85	14.25	20.81	14.11	14.28	18.48	66.20
내수성 (%)	51.96	29.69	18.90	48.80	28.90	24.25	68.30

* N: 측정불가

Table 5에서 보는 바와 같이 비지를 이용하여 제조한 접착제의 내수성은 가수분해시 사용되는 산 농도와 온도가 낮을수록 증가하였다. 특히 온도보다는 산 농도가 내수성에 향상에 더 많은 영향을 미쳤다. 따라서 점도에 크게 영향을 받지 않는 합판용 접착제로 사용되기 위해서는 적당한 조건에서 비지를 가수분해 시키는 것이 필요한데 그 이유는 가혹한 조건에서의 가수분해는 비지의 대부분을 차지하는 단백질과 탄수화물이 가지고 있는 고유의 접착능을 상실하게 되므로 내수성이 떨어지는 것으로 생각되며 Kuehler와 Stine (1974)의 연구에서도 본 연구의 결과 유사한 경향을 보여 주었다. 그러나 이 접착제를 분사가 가능할 만큼 점도를 보유해야 하는 파티클보드 또는 섬유판용 접착제로 사용되기 위해 좀더 가혹한 조건에서 가수분해하는 것이 필요하며 따라서 가혹한 조건에서 상실된 단백질과 탄수화물의 고유 접착능을 복원시키기 위해 결합제 (coupling agent)의 첨가가 필요하다고 생각된다. 따라서 파티클보드와 섬유판용으로 사용될 접착제에는 5%의 산농도에서 반응된 비지의 산가수분해물을 이용하였으며 결합제의 첨가로 접착제의 제조를 완료하였다.

(2) 접착제의 내수성

접착제 조제를 위한 일차반응과 이차반응의 시간과 접착제의 내수성과의 관계를 구명하기 위해 무게비로 70% 비지 산가수분해물 (가수분해 조건: 1% H_2SO_4 , 25°C), 5% 요소와 10% 석탄산을 넣고 90°C에서 일차반응을 1, 2, 3, 4시간동안 시키고 그 일차반응 산물을 중화시킨 후 15% 포르말린을 첨가한 후 80°C에서 1/2, 1, 2시간동안 이차반응을 하여 각 반응별 시간에 따른 내수성의 차이를 조사하였다 (Figure 2). 일차반응의 시간과 접착제의 내수성과의 관계를 보면 내수성은 2시간의 일차반응과 1시간의 이차반응에서 가장 높았으며 일차반응의 시간이 늘어남에 따라 감소하였다. 일차반응을 2시간으로 고정하고 이차반응의 시간과 내수성과의 관계를 보면 1시간의 이차반응에서 가장 높은 내수성을 보여주었다.

경화된 접착제의 가교정도를 향상시키기 위해 첨가되는 가교제 (요소, 석탄산)와 경화제 (포르말린)를 비지의 산가수분해물에 첨가하여 반응을 시켰으며 그 가교제와 경화제의 첨가량과 경화된 접착제의 내수성과의 관계를 알기 위해 접착제내의 가교제 및 경화제 양을 증가시켰으며 그 접착제의 성분별 무게비는 다음과 같다. 가수분해물(H)/요소(U)/석탄산(P)/포르말린(F) 과의 비는 100/0/0/0, 70/5/10/15, 60/7.5/12.5/20, 50/10/15/25 이었다. 내수성의 비교 결과는 Figure 3과 같다. 경화된 접착제의 내수성은 반응에 사용되는 가교제와 경화제의 양이 증가할수록 향상되었는데 이 결과는 가교제와 경화제의 양이 증가할수록 경화된 접착제에 많은 가교정도를 일으켜 내수성이 향상된 것으로 사려된다. 그러나 60/7.5/12.5/20과 50/10/15/25의 무게비로 제조된 접착제의

내수성에는 통계학적으로 차이가 나타나지 않았으며 비지의 가수분해온도 (H-1: 25°C, H-2: 80°C) 와 그 가수분해물에 첨가되는 가교제 및 경화제 양의 증가에 따른 내수성에는 상호효과가 없이 온도에 따라 유사한 경향을 보여 주었다.

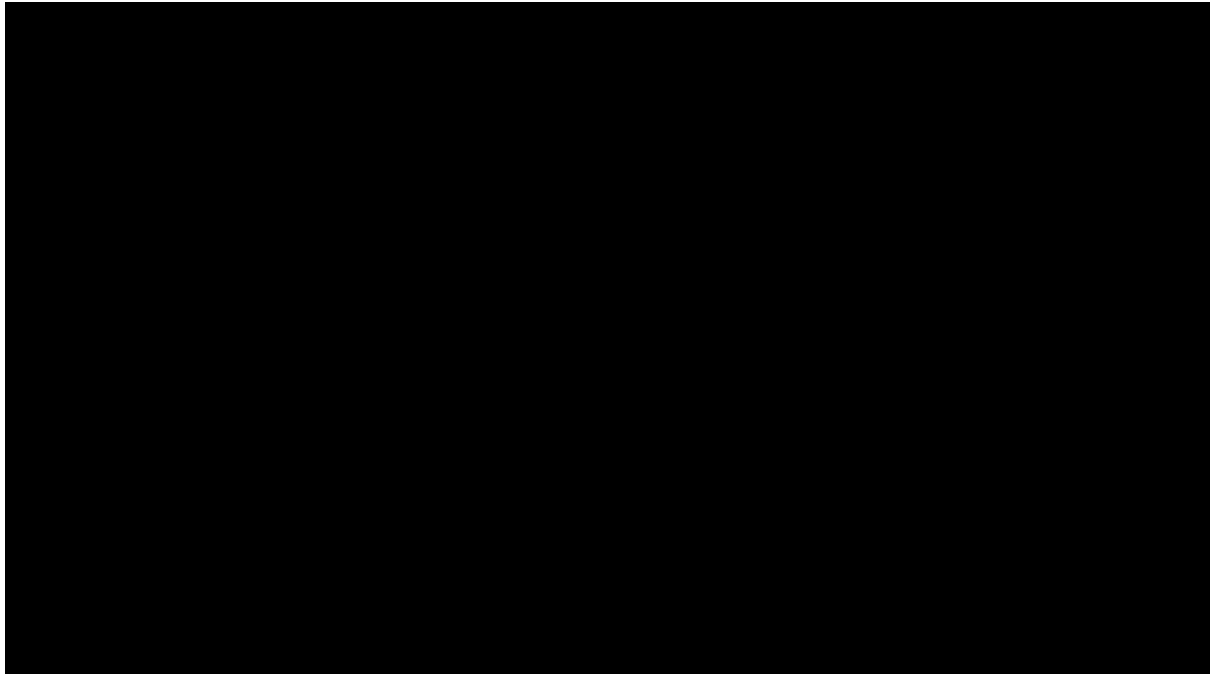


Figure 2. Water resistance to reaction time in formulated adhesives

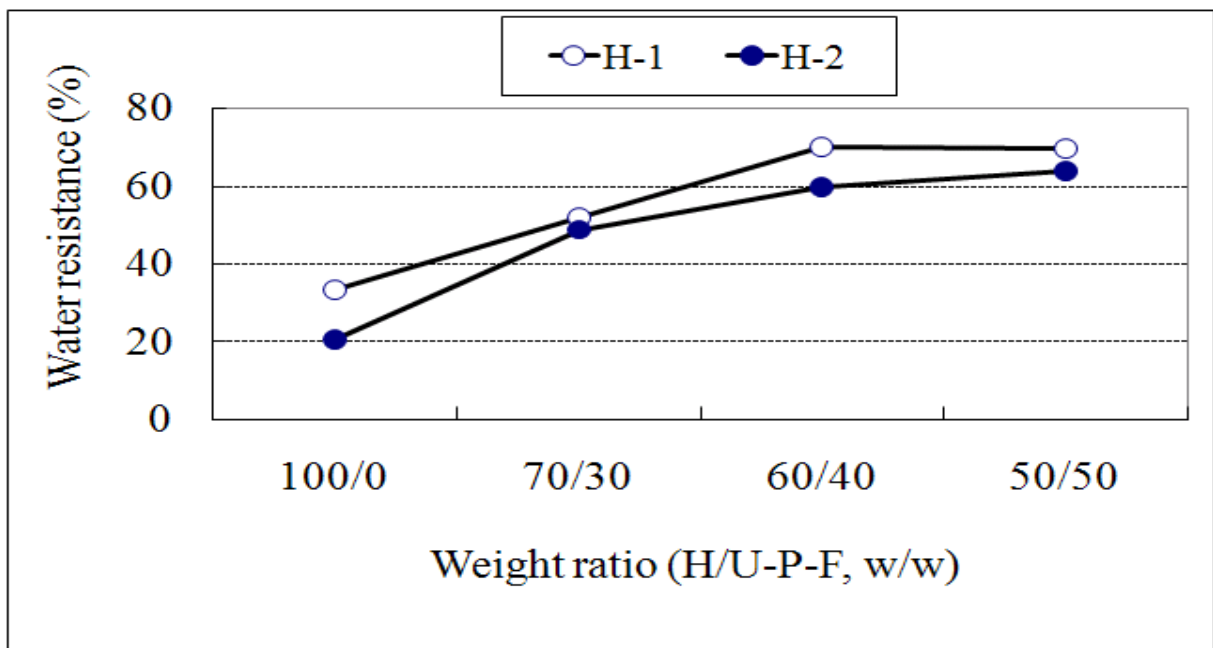


Figure 3. Water resistance to component weight ratio in formulated adhesives [Acid hydrolyzates(H), Urea(U), Phenol(P), Formalin(F)], [H-1: 25°C, H-2: 80°C]

70% 비지 산가수분해물과 15% 포르말린에 요소와 석탄산의 무게비에 따른 내수성의 차이를 보기 위하여 요소와 석탄산의 무게비를 다르게 접착제 (H/U/P/F: 70/15/0/15, 70/10/5/15, 70/5/10/15, 70/0/15/15)를 제조 하였으며 그렇게 제조된 접착제의 내수성을 비교하였다 (Figure 4). 접착제의 내수성은 접착제 내에서 요소의 함유량이 감소되고 석탄산의 함유량이 증가할수록 향상되었으나 그 무게비가 70/5/10/15와 70/0/15/15인 접착제에서의 내수성에는 통계학적으로 차이가 없는 것으로 조사되었다. 따라서 H/U/P/F의 무게비는 70/5/10/15로 고정하였다.

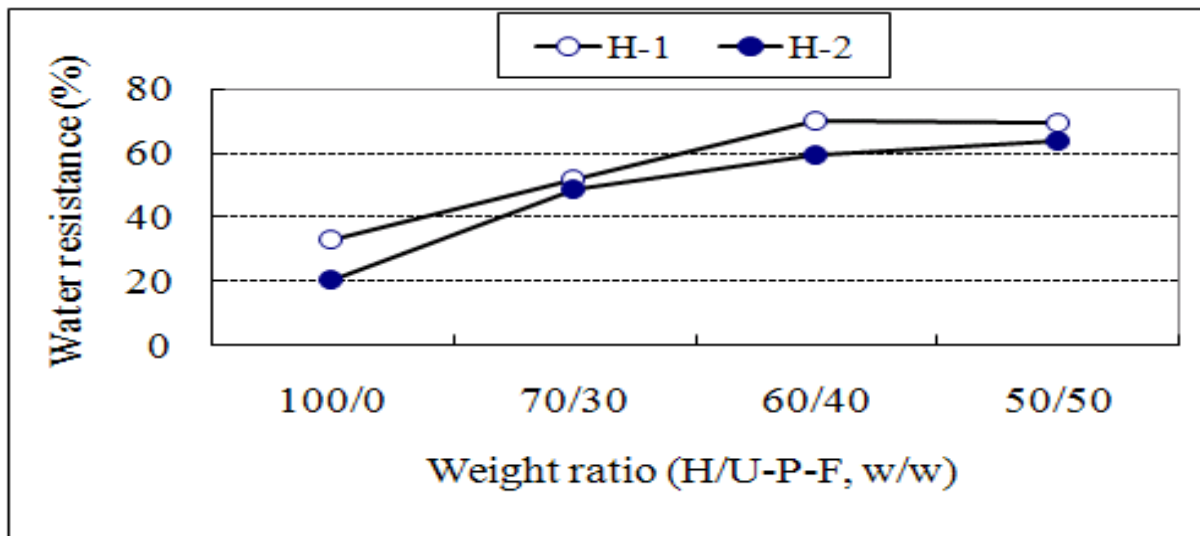


Figure 4. Water resistance to U/P weight ratio in formulated adhesives [Acid hydrolyzates 70%, Formalin 15%].

상기한 바와 같이 H/U/P/F의 무게비를 70/5/10/15로 고정한 상태에서 비지의 가수분해 온도와 접착제의 내수성 관계를 알아보기 위해 3종류의 온도 (25°C, 60°C, 80°C)에서 황산을 이용해 비지를 가수분해 하였으며 그 가수분해물을 이용해 접착제를 제조한 후 내수성을 비교하였으며 그 결과는 Figure 5에 나타내었다. 비지의 가수분해온도는 접착제의 내수성에 큰 영향을 주지 않았으며 산농도가 낮을수록 내수성에 차이가 나타났다. 특히 가수분해하지 않은 비지로 조제된 접착제의 내수성이 가장 높았으며 산의 농도가 증가함에 따라 내수성은 급격히 저하되었는데 이 결과는 앞에서 설명했듯이 과도한 가수분해는 비지의 주요성분인 단백질과 탄수화물 소유의 접착능을 손상시킨다는 결과를 다시 한번 입증하였다. 비록 가수분해하지 않은 비지를 사용한 접착제의 내수성이 가장 높았으나 조제된 접착제의 고형분 함량이 낮고 점도가 상당히 높은 관계로 합판용 접착제로써 사용되기에는 부적합하였으며 따라서 1%의 산용액에서 25°C로 가수분해된 비지로 조제된 접착제가 합판용 접착제로는 가장 적합하다고 사려된다.

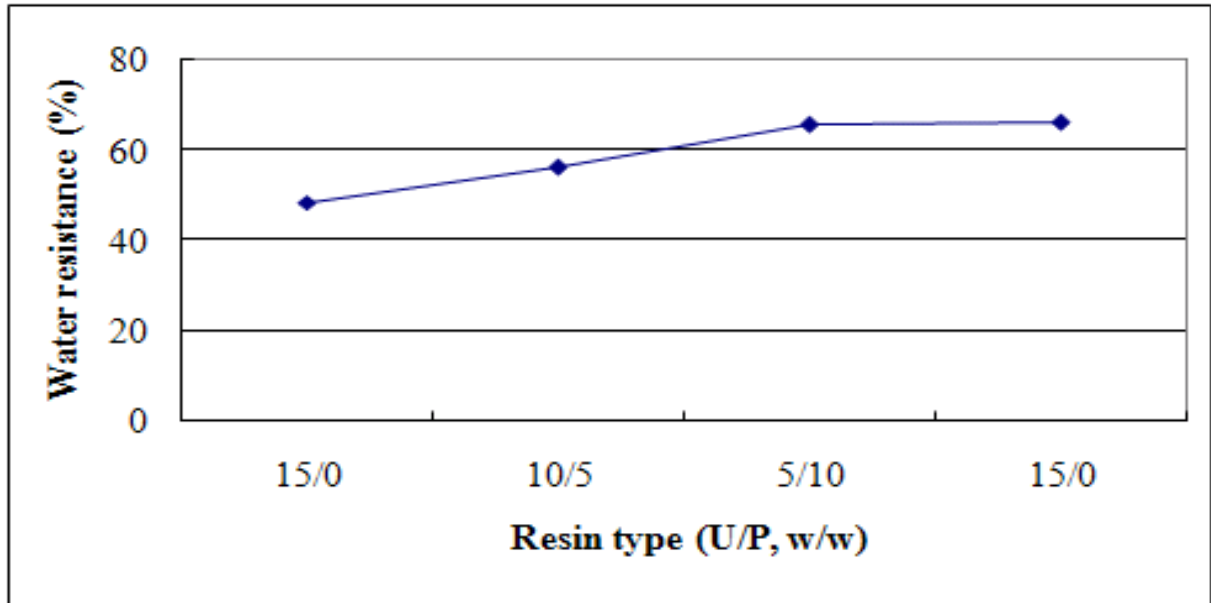


Figure 5. Water resistance to condition of hydrolysis(temperature, acid concentration)

상기한 바와 같이 (주) 한솔홈데코에서 공급받은 MUF 접착제의 내수성을 조사한 결과 68.30%였으며 1%의 산용액에서 25°C의 온도로 가수분해시킨 가수분해물과 접착제 내에 성분별 무게비 (H:U:P:F)가 70/5/10/15인 상태에서 가수분해시 사용되는 산에 따른 내수성의 차이를 조사하기 위하여 황산과 염산을 이용한 비지의 가수분해물에 정해진 양의 요소, 석탄산, 포르말린을 반응시켜 접착제를 제조한 후 내수성을 비교한 결과 황산 가수분해물로 조제한 접착제의 내수성은 65.84%였으며 염산 가수분해물로 조제한 접착제의 내수성은 44.84%로 황산 가수분해물로 조제한 접착제의 내수성이 통계학적으로 높은 것으로 조사되었다. 또한 두부제조 공정에서 발생하는 비지가 아닌 시중에서 시판되고 있는 콩가루 (계성 콩가루, 단백질 함유량: 35.46% 전건무게 기준)를 1% 황산으로 25°C에서 가수분해하여 그 가수분해물을 이용하여 조제한 접착제의 내수성은 68.37%로 현재 사용중인 MUF 접착제의 내수성과 통계학적으로 차이가 없는 것으로 조사되었는데 이 결과를 통해 본 연구에서 사용된 비지의 단백질 함유량을 높일 수 있는 방법을 강구한다면 비지를 이용해 조제한 접착제의 내수성 향상을 가져올 수 있다고 생각된다. 다음으로 지금까지 접착제 제조에 사용된 CJ-2차비지가 아닌 우천식품 (단백질 함유량: 23.69%) 비지의 산가수분해물로 조제한 접착제의 내수성을 조사한 결과 43.92%로 단백질 함유량이 CJ-2차비지보다 높음에도 불구하고 내수성에 상대적으로 낮은 것으로 조사되었는데 이 결과를 토대로 단백질 함유량뿐만 아니라 비지의 성상도 접착제 물성에 큰 영향을 미칠 수 있다는 결과를 얻었다.

3. 두부비지를 이용한 바이오에탄올 생산의 가능성 평가

가. 서론

최근 에너지 수요의 급격한 증가와 높은 원유가가 지속되면서 국제적으로 석유 자원을 대체할 차세대 에너지원의 개발이 인류가 해결해야 할 중요한 과제 중의 하나가 되었다. 현재까지 여러 대체 에너지원이 사용되고 있거나 연구 중에 있으나 바이오에너지 중에 수송용 연료로서 바이오에탄올이 크게 주목을 받고 있는 이유는 석유자원과 달리 재생이 가능한 원료로부터 얻을 수 있으며, 공해 또는 온실가스의 대량방출 염려가 없는 청정에너지라는 점이다. 따라서 향후 바이오에탄올 시장은 고유가 지속 가능성, 에너지 안보의 필요성, 환경오염에 대한 국제적 규제 강화, 농업 활성화 필요성 등의 복합적 요인에 힘입어 계속 큰 폭으로 성장할 것으로 예상되고 있다.

현재 세계적으로 에탄올 생산량의 70% 이상이 생화학적으로 생산되어 상용화되었다는 점에서 발효를 통한 에탄올 생산 기술은 크게 발달되어 있으며, 계속적으로 개선되어야 할 생산기술은 생산단가를 낮추는 것이 필요할 것으로 생각된다. 지금까지 에탄올 생산에 옥수수, 수수 등의 전분질계와 사탕수수와 사탕무우 등의 당질계가 주로 사용되고 있는데, 예를 들면 미국에서는 에탄올의 90%이상을 전분질계와 당질계의 잉여곡물을 이용한 발효로부터 생산하고 있으며 브라질에서는 1976-2002년 기간에 사탕수수를 이용한 에탄올 생산에 의해 국제수지에 무려 500억 달러나 기여하였다. 그러나 에탄올 생산용 원료로써 옥수수나 사탕수수는 식용원료와 중복되어 가격이 불안정하여 경제적인 타당성 문제를 해결하는 것이 대두되기 시작하였다. 또한 대부분의 농산물을 수입하는 우리나라에서는 에탄올 생산에 있어 상기 원료를 이용하여 경제성을 맞추는 것은 절대적으로 불가능하다. 따라서 국내 실정에 맞는 저렴하고 대량으로 이용이 가능한 에탄올 발효원료의 확보가 요구된다.

두부비지는 1999년 국내에서 전건무게 기준으로 약 65,000톤이 발생되었으며, 이들 대부분이 폐기물으로써 소각 또는 매립되고 있으며 소량 사료나 퇴비로써 재이용되고 있다²⁾. 에탄올 생산을 위해서 두부비지는 발효산업의 에너지원으로 이용될 수 있는 여러 성분을 함유하고 있으며, 그 성분의 가수분해에 의한 발효원료인 당류를 용이하게 얻을 수 있는 여러 장점들을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 유기 폐기물인 두부비지를 에탄올 생산을 위한 원료로서의 가능성을 조사하기 위해 두부비지의 가수분해 조건(산농도, 비지 주입기건중량, 온도, 반응시간)에 따른 당 수율의 변화를 측정하였으며, 이렇게 분리된 당을 이용하여 에탄올 생산을 시도하였다.

나. 재료 및 방법

(1) 공시재료 및 공시균주

본 연구에 사용된 공시재료는 우천식품 (포천, 경기)과 (주) CJ (구로, 서울)에서 공급 받은 두부비지를 70°C에서 24시간 이상 건조시킨 후 40-60 mesh의 크기로 분쇄하여 사용하였다.

에탄올 생산을 위한 발효 공시균주는 *Saccharomyces cerevisiae* (ATCC 24858)를 한국미생물보존센터 (Korean Culture Center of Microorganisms)로부터 분양받아 YPD 한천배지(1% yeast extract, 2% peptone, 2% D-glucose, 1.5% agar/1 L 증류수)에서 30°C로 배양하였으며, 배양 완료 후 4°C에서 냉장 보관하였다.

(2) 두부비지의 성분 분석

두부비지의 성분 단백질, 탄수화물, 조섬유, 지방, 회분 등은 A.O.A.C.법 (1990)에 의하여 분석하였다. 비지의 원재료인 대두와의 성분 비교를 위하여 황금종인 대두의 성분 분석도 같은 방법으로 실시하였다.

(3) 산 가수분해 및 당 분석

산 가수분해를 이용하여 두부비지를 당화시켰다. 250 ml 삼각플라스크에 0.5 % H₂SO₄ 100 ml와 분쇄한 비지 1 g (기건중량)을 넣어 105°C에서 15분 동안 가수분해를 실시하였다. 동일한 방법으로 H₂SO₄의 농도 (0.5, 1, 2, 4%), 분쇄한 비지의 기건중량 (1, 2.5, 5g), 가수분해 온도 (105°C, 121°C) 및 시간 (15분, 30분, 1시간) 등을 변화시켜 각각 가수분해를 실시하였다.

당화 수율을 확인하기 위하여 각각의 가수분해액을 0.2 um syringe filter (Minisart RC 15; Sartorius, Germany)로 여과하고 high performance anionic exchange chromatograph (HPAEC) (ICS-2000 system; Dionex, USA)를 이용하여 단당류 분석을 실시하였다. 컬럼은 CarboPac PA10 (Dionex, USA)을 사용하였으며, 검출기는 ED 50 pulsed amperometric detector (PAD) (Dionex, USA)를 사용하였다. 3 mM NaOH를 이동상으로 사용하여 0.8 ml/min의 유속으로 분석하였으며, galactose, glucose (Showa, Japan), arabinose, xylose, mannose (Sigma-Aldrich, USA) 등 5개의 단당류를 표준시료

로 사용하였다. 분쇄한 시료의 전건중량에 대한 각 당당류의 비율을 백분율로 나타내어 산 가수분해에 의한 당화 수율을 측정하였다.

(4) 발효 및 에탄올 생산

두부비지로부터 에탄올을 생산하기 위해 3.3항과 동일한 방법으로 산 가수분해를 이용하여 당화액을 제조하였다 (조건 : 1% H_2SO_4 100 ml, 분쇄한 CJ 비지 4g (기건중량), 121°C, 15분 또는 60분). 가수분해액을 여과한 후, 여과액의 pH가 10이 되도록 $Ca(OH)_2$ powder를 넣어주고, 90°C에서 30분 동안 반응시켰다. 1% HCl을 사용하여 pH 5.5로 조절한 후, 15,000g로 30분 동안 원심분리 하여 침전물을 제거하고 에탄올 발효에 이용하였다.

에탄올 발효를 위한 균주를 준비하기 위해 *S. cerevisiae*를 YPD 배지 (1% yeast extract, 2% peptone, 2% D-glucose/1L 증류수)에서 30°C로 24시간 동안 배양시킨 후, 배양액을 5,000 rpm으로 10분 동안 원심분리하여 침전된 균주를 모았다.

침전물을 제거한 당화액 100 ml에 1% yeast extract와 2% peptone을 넣어 121°C에서 15분 동안 멸균시켰다. 상온까지 냉각시켜 OD600값이 2가 되도록 준비된 균주를 접종하고, 30°C에서 150 rpm으로 진탕배양 하였다. 6, 12, 24, 36, 48시간마다 발효액을 채취해서 에탄올 생산량을 측정하였다.

채취한 발효액을 0.45 um syringe filter (Minisart RC 15; Sartorius, Germany)로 여과하고 high performance liquid chromatograph (HPLC) (HP 1100 system; Hewlett Packard, USA)를 이용하여 에탄올 농도를 측정하였다. 컬럼은 Aminex HPX-87P (Bio-Rad, USA)를 사용하였으며, 검출기는 refractive index detector (RID) (Hewlett Packard, USA)를 사용하였다. 0.01 N H_2SO_4 를 이동상으로 사용하여 0.5 ml/min의 유속으로 분석하였다

다. 결과

(1) 두부비지의 성분 분석

비지 및 대두의 성분을 분석한 결과는 Table 6과 같다. 우천 및 CJ 비지의 함수율은 각각 67.4% 및 82.3%로 측정되었다. 본 연구에서 사용된 비지는 전건무게 기준으로

로 55% 당류, 21% 단백질, 15% 조섬유, 5% 지방/오일 그리고 4% 회분으로 구성되어 있었으며 조사된 모든 비지에서 당류의 함량이 가장 높은 것으로 조사되었다. 한편 대두와의 성분 비교에서, 비지의 단백질, 지방/오일 및 회분 함량은 대두보다 낮았으나 조섬유와 당류의 함량은 높은 것으로 나타났다.

Table 6. Chemical composition of okara based on wet weight basis.

Type	Moisture	Protein	Fiber	Sugars	Fat/oil	Ash
Woochun	67.4	7.7 (23.7)	4.3 (13.3)	16.4 (50.6)	2.7 (8.4)	1.3 (4.0)
CJ	79.3	3.9 (18.8)	3.3 (15.8)	12.1 (58.9)	0.6 (2.8)	0.8 (3.7)
Soybean ¹	5.2	40.8 (43.0)	7.9 (8.3)	30.3 (31.9)	10.7 (11.3)	5.2 (5.5)

* Numbers in parenthesis mean the content of each constituent on a dry weight basis.

¹ Soybean (cultivar name: Hwangkeum) was provided from Woochun Co. (Pochun, Kyungki).

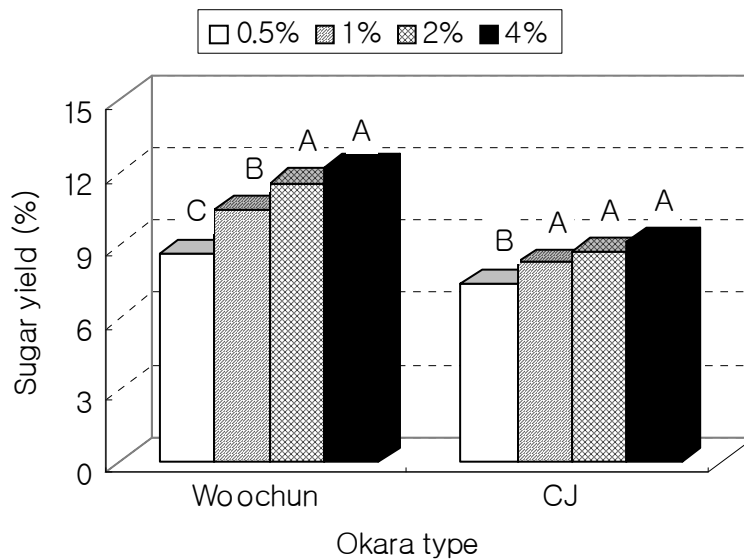


Figure 6. Effect of acid concentrations used for the hydrolysis of okara on sugar yield. Same letters above a column bar do not differ significantly at the 5% level (Student's t-test).

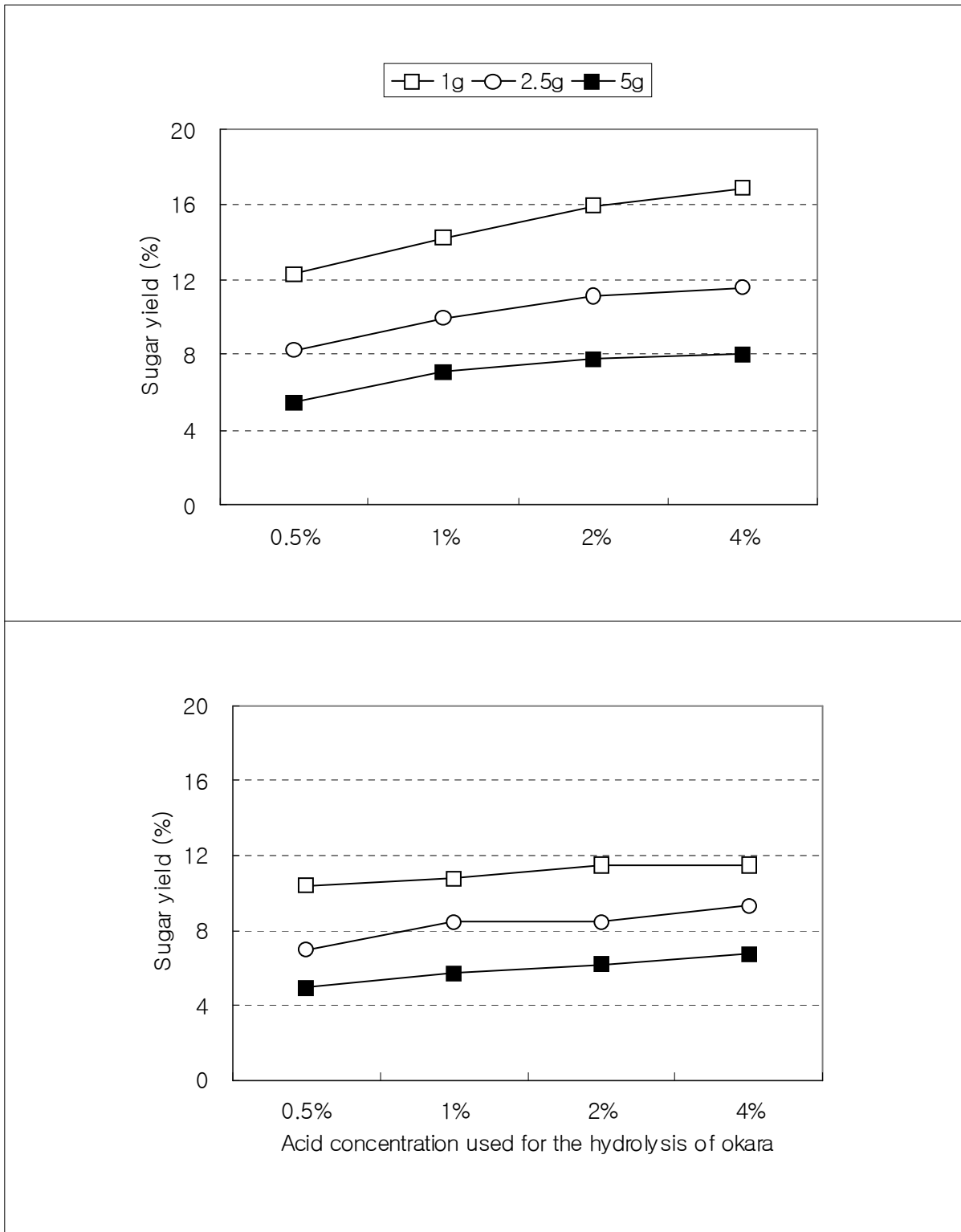


Figure 7. Effect of the amounts of okara (Wochun: Top & CJ: Bottom) added in each acid solution of 100ml on sugar yield.

(2) 가수분해조건에 따른 당수율의 영향

비지의 종류에 따른 당수율의 차이를 분석한 결과 Figure 6에서 보는 바와 같이 모든 산농도에서 우천비지의 당수율이 CJ 비지보다 높았다. Figure 6은 또한 각 비지의 당수율에 대한 산농도의 영향을 보여준다. 우천비지의 경우 산의 농도가 높아짐에 따라 당수율이 증가하였으나 ($p=0.01$), 산농도 2%와 4%에서 당수율은 차이가 없는 것으로 조사되었다 ($p=0.07$). CJ 비지의 당수율은 산농도를 0.5%에서 1%로 올렸을 때 증가하였으나 ($p=0.04$), 1%와 2% ($p=0.19$), 그리고 2%와 4% ($p=0.14$) 농도에서는 차이가 없었다. 비지의 기건증량과 당수율의 관계를 보면 가수분해를 위해 첨가된 비지의 양이 적을수록 당수율은 증가하였다 (Figure 7).

(3) 가수분해된 당의 조성

당수율에 대한 가수분해 온도의 영향을 보면, 우천비지의 당수율은 105°C에서 10.16%, 121°C에서 11.27%로 조사되었으며, 높은 온도에서 가수분해시킨 비지의 당수율이 낮은 온도에서 가수분해시킨 비지에 비해 통계학적으로 높은 것으로 분석되었다 ($p=0.02$). 또한 105°C와 121°C에서 가수분해시킨 CJ 비지의 당수율은 각각 7.42%와 9.37%로 높은 온도에서의 가수분해가 당수율의 증가에 영향을 미치는 것으로 조사되었다 ($p=0.01$). Figure 8은 산농도에 따른 가수분해 온도와 당수율의 관계를 보여준다. 우천비지는 모든 산농도에서 온도에 따른 당수율의 차이가 없었으나, CJ 비지는 0.5% 및 1%의 산농도에서 온도에 따른 당수율에 차이가 존재하였다. 이 결과로부터 비지의 당수율은 가수분해 온도보다는 산농도에 의해 영향을 더 받는다는 것을 알 수 있었다. 가수분해 시간에 따른 당수율은 우천의 경우 15분, 30분, 60분에서 각각 10.41%, 10.91%, 10.82%로 조사되었으며 통계학적으로 가수분해 시간의 연장은 당수율에 영향을 미치지 않는 것으로 분석되었다 (15분과 30분: $p=0.07$; 30분과 60분: $p=0.36$). CJ 비지의 당수율은 15분간 가수분해시킨 시료에서 8.67%였으며 가수분해 시간을 30분으로 연장시켰을 때 7.58%로 감소되었다가 ($p=0.01$) 60분의 가수분해를 한 시료에서 다시 8.93%로 증가하였다 ($p=0.01$). 그러나 15분과 60분간 가수분해시킨 시료의 당수율에는 차이가 없는 것으로 조사되었다 ($p=0.27$).

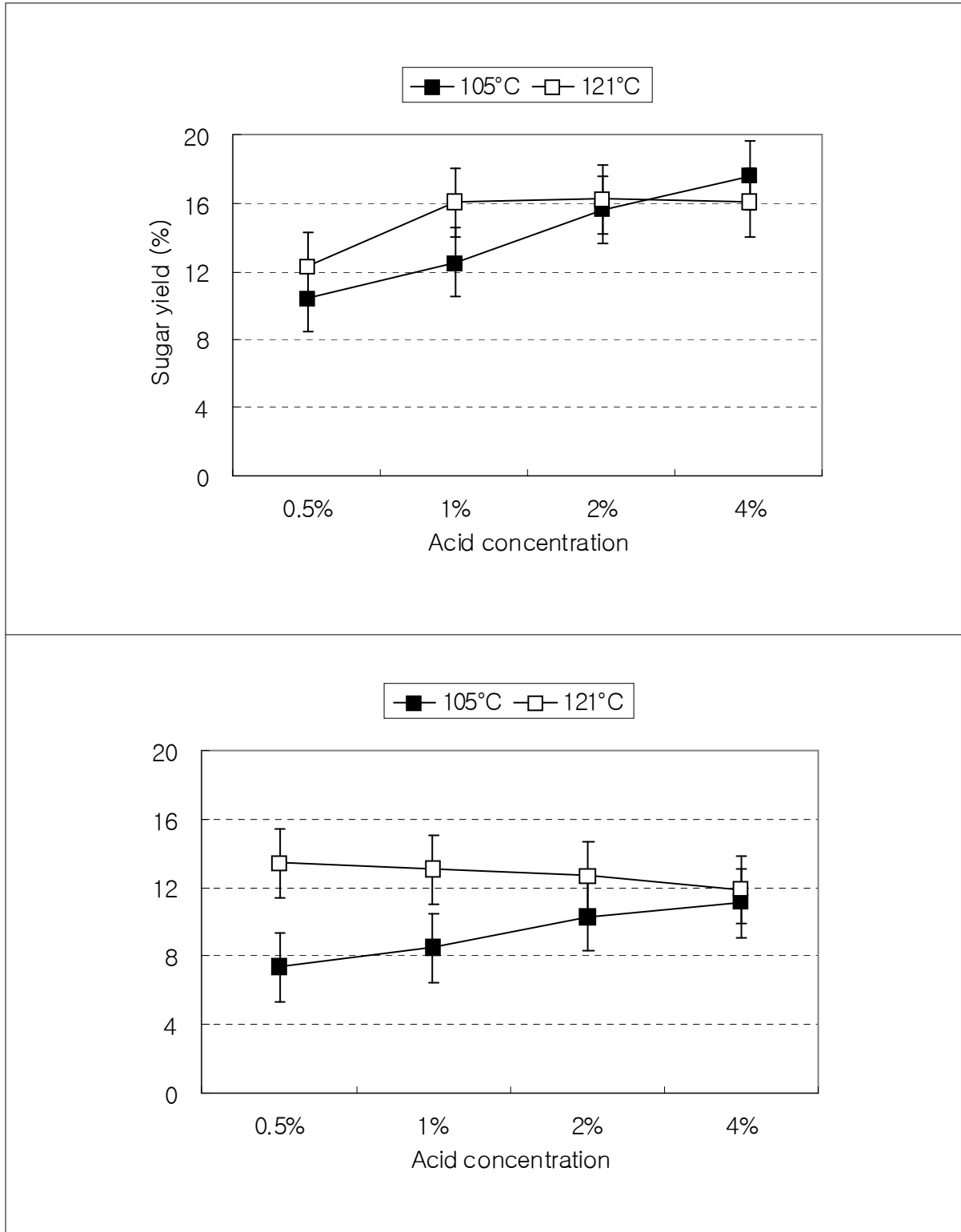


Figure 8. Effect of the temperatures used for the hydrolysis of okara (Woochun: left & CJ: right) on sugar yield.

Table 7은 가수분해 조건에 따른 우천 및 CJ 두부비지의 당 조성을 나타내었다. 전체 단당류 함량은 우천 비지의 경우 7.09–14.83%로 가수분해 조건에 따라 다양하였다.

비지의 종류에 따른 당의 조성을 살펴보면 우천의 경우 0.5%의 산농도에서 arabinose가 38.94%, galactose가 32.01%를 함유하고 있어 두 당의 함량이 가장 높았으며, 이 외에 17.28%의 xylose, 10.14%의 glucose, 1.63%의 mannose를 각각 함유하고 있는 것으로 조사되었다. 당 조성에 있어 본 연구에서 조사된 우천비지의 모든 가수분해 조건에서 arabinose 또는 galactose의 함유량이 높았으며 xylose, glucose, mannose 순으로 함유되어 있었다. 또한 산의 농도가 높아짐에 따라 arabinose의 함량은 감소한 반면 다른 당들의 함량은 증가하는 것으로 조사되었다. 한편 가수분해를 위해 첨가된 비지의 양을 증가 시킴에 따라 galactose와 arabinose의 함유량은 감소하였으나 다른 당의 함유량은 증가하였다. 가수분해 온도의 증가에 따른 당조성의 변화를 보면 105℃에서 121℃로 올렸을 때 다른 가수분해 조건과 마찬가지로 arabinose와 galactose의 함유량은 감소하였으나 다른 당의 함유량은 증가하였으며 특히 glucose의 함유량은 다른 가수분해 조건에 비해 크게 증가한 것으로 나타났다. 가수분해 시간에 따른 당조성의 변화는 가수분해 시간을 15분에서 30분으로 연장함으로써 arabinose를 제외한 다른 당의 함량은 약간 증가하였으며, 60분간 가수분해시킨 비지의 경우 arabinose와 galactose의 함량이 30분간 가수분해한 시료에 비해 감소한 반면 다른 당의 함량은 증가하였으며 특히 glucose의 함유량은 크게 증가하는 것으로 나타났다.

CJ 비지의 당함유량은 5.88-11.05%로 우천에 비해 전체적으로 낮았다 (Table 7). 가수분해 조건에 따른 당조성의 변화를 보면 0.5%의 산농도에서 arabinose 함량이 가장 높았으며 galactose가 그 다음이며 우천비지의 당 조성비와 달리 glucose의 함량이 xylose보다 높았으며 mannose의 함량은 제일 낮았다. 산농도의 증가에 따른 당 조성의 변화를 보면 arabinose는 일정하게 감소하였으나 glucose의 함량은 0.5%의 산농도에서 21.15%에서 1%의 산농도에서 16.80%로 크게 감소하였으며 그 이상의 농도에서는 크게 변화하지 않았다. 반면에 galactose와 xylose의 함량은 1%의 산농도에서 크게 증가하였으나 그 이상의 농도에서는 증가폭이 감소하였다. 비지의 기건중량에 대한 당의 조성은 galactose, arabinose, xylose, glucose, mannose 순이었으며, 기건중량이 증가함에 따라 galactose 함량은 감소하였으며 다른 당의 함량은 약간 증가하거나 변화가 없었다. 한편 가수분해 온도의 상승과 함께 arabinose와 xylose의 함량은 감소하였으나 galactose와 mannose의 함량은 증가하였으며 glucose의 함량이 크게 증가하였다. 가수분해 시간과 당조성과의 관계를 보면 galactose, xylose, mannose의 함량은 가수분해 시간을 15분에서 30분으로 연장시켰을 경우 크게 증가하였다가 60분에서 감소하였으며, arabinose의 함량은 30분의 가수분해 시간에서 크게 감소하였다가 60분에서 약간 증가하였다. Glucose의

함량은 시간의 연장과 함께 계속 증가하였으며 15분에서 30분으로의 연장이 30분에서 60분보다 glucose 함량의 증가에 크게 영향을 미치는 것으로 조사되었다.

Table 7. Relative monosaccharide composition (% of fraction) of sugars separated from okara hydrolyzates.

Okara type	Woochun					
Sugar ¹	Ara	Gal	Glu	Xyl	Man	Total ²
- Acid concentration						
0.5%	38.94	32.01	10.14	17.28	1.63	8.65
1%	31.60	34.80	10.53	20.30	2.77	10.43
2%	26.78	35.84	11.04	22.04	4.30	11.59
4%	23.84	36.03	11.86	22.76	5.51	12.17
- Dry weight of okara						
1g	31.15	37.28	8.96	19.60	3.01	14.83
2.5g	27.94	33.51	12.17	22.21	4.17	10.23
5g	28.63	31.75	13.44	21.55	4.63	7.09
- Hydrolysis temperature						
105°C	33.32	37.07	9.03	18.49	2.09	10.16
121°C	26.38	31.67	13.02	23.41	5.52	11.27
- Hydrolysis time						
15 min	32.57	34.89	10.22	19.41	2.91	10.41
30 min	29.24	35.79	10.42	20.75	3.80	10.91
60 min	27.02	33.92	12.24	22.35	4.47	10.82
Okara type	CJ					
Sugar ¹	Ara	Gal	Glu	Xyl	Man	Total ²
- Acid concentration						
0.5%	38.37	25.26	21.15	16.85	0.37	7.43
1%	33.07	29.19	16.80	20.16	0.78	8.30
2%	30.19	31.11	15.61	21.71	1.38	8.09
4%	27.55	31.67	16.38	21.69	2.71	9.17
- Dry weight of okara						
1g	31.36	32.55	16.47	18.48	1.14	11.05
2.5g	31.41	27.10	17.82	22.16	1.51	8.25
5g	32.09	27.10	18.30	20.89	1.62	5.89
- Hydrolysis temperature						
105°C	32.16	29.39	16.31	20.87	1.27	7.42
121°C	30.86	29.61	18.48	19.56	1.49	9.37
- Hydrolysis time						
15 min	38.89	27.06	15.84	17.78	0.43	8.67
30 min	28.67	30.68	17.08	21.68	1.89	7.58
60 min	29.16	30.03	18.72	20.55	1.53	8.93

1 Ara: arabinose; Gal: galactose; Glu: glucose; Xyl: xylose; Man: mannose.

2 Total sugar content (weight %).

(4) 바이오에탄올 생산성

두부비지를 기질로 이용하여 *Saccharomyces cerevisiae*를 배양하여 배양액 중의 생산된 에탄올의 수율을 배양시간 (6, 12, 24, 36, 48시간) 및 두부비지의 기건중량 (1.5g, 4g)에 따라 조사한 결과는 Figure 9와 같다. 1.5g 및 4g의 비지를 배지로 사용한 시료에서 각각 0.87g/L과 2.48g/L의 에탄올 생산량을 얻었다. 에탄올 생산을 위한 두부비지의 기질 사용가능성을 상세히 관찰하기 위하여 CJ 비지 (4g)를 기질로 에탄올 생산량을 배양시간 별로 비교한 결과 15분간 가수분해한 시료의 경우 처음 24시간의 배양시간에 걸쳐 에탄올 수율은 증가하였으나 그 이후부터는 감소하였으며, 60분간 가수분해한 시료의 에탄올 수율은 6시간에서 36시간 동안의 배양시간에서 계속 증가하다가 48시간부터 급격히 감소하였다. 가수분해 시간에 따른 에탄올 수율의 비교에 있어 60분간 가수분해한 시료가 모든 배양시간에서 15분간 가수분해한 시료에 비해 높은 것으로 관찰되었다.

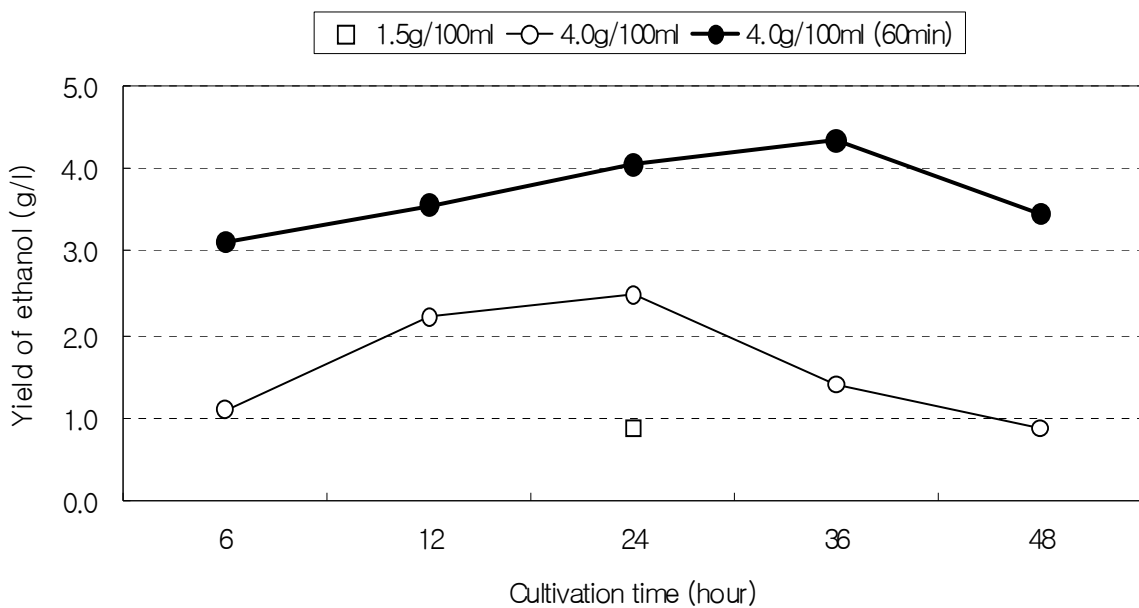


Figure 9. Comparison of ethanol produced from okara by *Saccharomyces cerevisiae*.

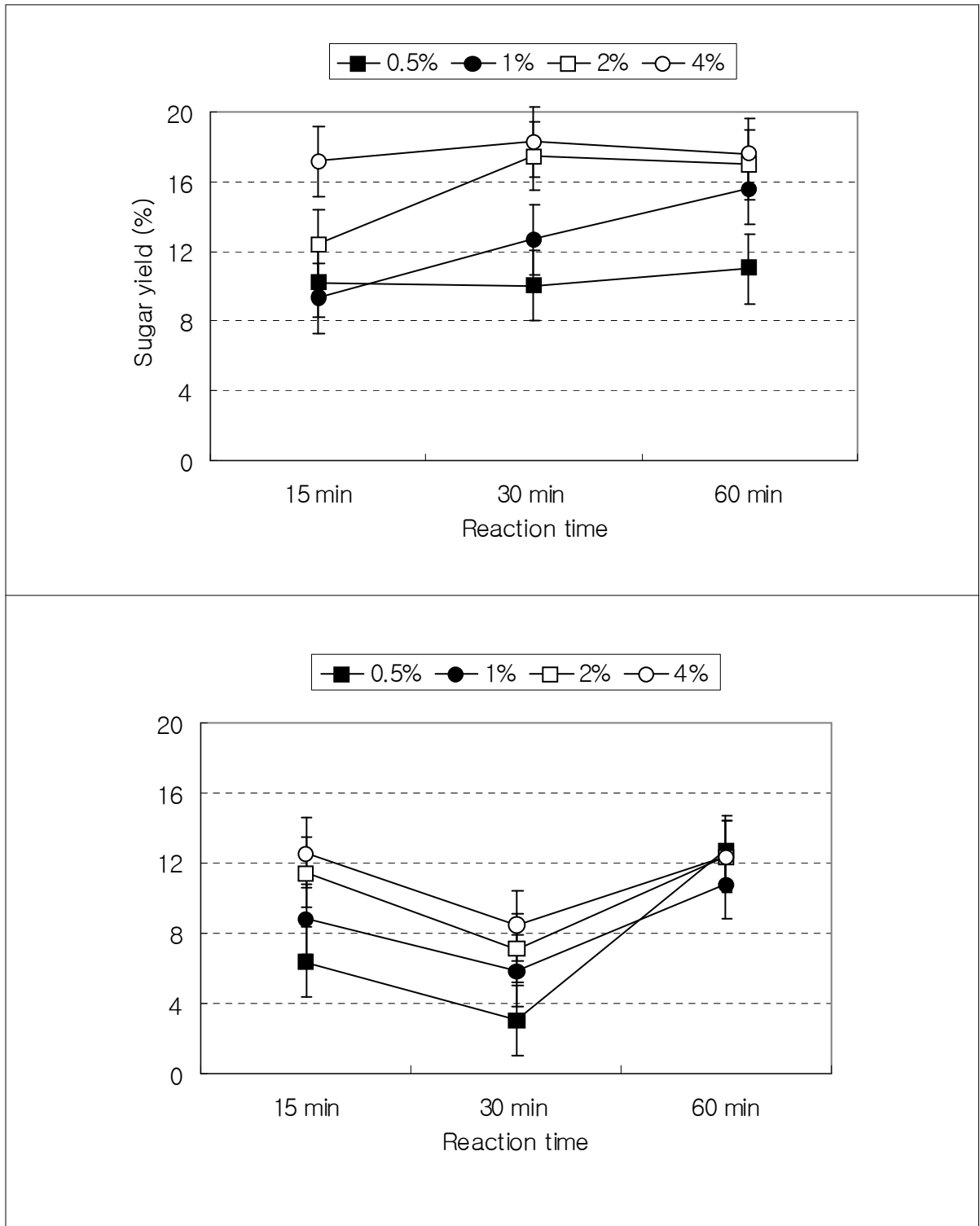


Figure 10. Interaction effect of reaction time and acid concentration used for the hydrolysis of okara (Woochun: left & CJ: right) on sugar yield.

라. 고찰

효율적인 에탄올 생산을 위해 기질로 사용되는 원료의 물리, 화학적 성질과 구성 성분은 에탄올 생산성에 큰 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서 기질로 사용된 비지 및 두부제조에 사용된 대두의 이화학적 성질의 조사는 필수적이다. 우천 및 CJ 비지의 함수율 차이는 대두로부터 두부제조 후 발생하는 비지의 폐기물 처리시 비용 절감을 위한 탈수공정의 차이에 의해 발생된 것으로 밝혀졌다 (한과 김, 2006). 비지의 성분분석 결과는 Ma *et al.* (1996)의 연구 결과와 유사하였으나, 조섬유의 함량 (52.8–58.1%)이 당류의 함량 (3.8–5.3%)에 비해 월등히 높은 것으로 보고된 Van der Riet *et al.* (1989)의 연구와는 다른 결과를 보여 주었다. 이와 같은 차이는 두부생산 공정의 차이로 기인된 것으로 생각되며 O'Toole (1999)의 논문에서 각국마다 두부를 생산하는 방법이 상이하다고 한 점이 이러한 결과를 뒷받침한다. 한편 대두와 비지간 조성분 차이는 탈지 및 두부제조 공정에서 대두의 단백질, 지방/오일 그리고 회분이 이용됨에 따라 조섬유 및 당류의 함량이 상대적으로 증가됨에 따라 나타난 결과라 생각된다.

일반적으로 발효를 통해 에탄올을 생산하는 탄소원은 단당류인 glucose, maltose, 이당류인 fructose와 다당류인 saccharose와 같은 당 등으로 구성되어 있다. 따라서 비지의 가수분해를 통해 얻어지는 당수율은 에탄올 생산에 있어 가장 중요한 수치가 되므로, 당수율에 대한 비지의 가수분해 조건 (가수분해시 사용된 황산의 농도, 비지의 기건 중량, 가수분해 온도 및 시간)의 영향을 본 연구에서 수행하였다. 먼저 우천과 CJ 비지간 당수율의 차이는, Table 1에서 보는 바와 같이, 두 비지간 탄수화물 및 조섬유의 함량 차이에서 기인한 것으로 생각된다. 가수분해 조건에 따른 당수율의 결과를 종합하면 비지를 가수분해하기 위해 사용된 산농도가 높을수록 당수율이 증가하였으나 고농도의 산을 이용한 시료에서는 당수율의 차이가 없었다 (Figure 9). 또한 가수분해를 위해 기질로 사용된 비지의 양과 당수율의 관계를 보면, 비지의 양이 적을수록 당수율이 크게 증가하였다 (Figure. 10). 상기 두 결과들은 비지 내에서 당외에 다른 성분인 조섬유와 단백질이 강하게 얽혀있어 가수분해될 수 있는 당류의 노출이 적어 산에 의한 가수분해에 한계가 있는 것으로 추측되며, 이는 다양한 효소 (cellulase, pectinase, lacchase)로 비지의 조섬유와 단백질을 분해시켜 높은 당수율 (72.3%)을 획득한 Yamaguchi *et al.*(1989)의 결과에 의해 뒷받침될 수 있다. 따라서 가수분해에 앞서 비지의 전처리 또는 가수분해 반응시 교반 정도를 증가시켜 많은 당류의 노출이 필요할 것으로 생각된다.

한편 높은 온도에서 가수분해시킨 비지의 당수율이 높게 나온 결과는 비지 내의 탄수화물 및 조섬유 성분의 분해가 고온에서 쉽게 일어나 당수율이 증가된다는 다른 연구들과 동일하였다. 그러나 당수율에 대한 가수분해 온도와 산농도와의 상관관계를 보면, 우천은 105°C에서 산농도의 증가와 함께 당수율이 연속적으로 증가한 반면 121°C에서 1%의 산농도부터는 당수율이 거의 변화하지 않았다. CJ의 경우는 저온에서 산농도의 증가와 함께 당수율이 증가하였으나 고온에서는 감소하였다 (Figure 9). 이 결과에 대한 추론은 가수분해 시간에 따른 산농도별 당수율의 변화를 분석함으로써 쉽게 접근할 수 있을 것이다 (Figure 10). 예를 들면, 우천비지는 0.5%와 4%의 산농도에서 당수율의 차이가 크게 나타났으나 가수분해 시간에 따른 당수율의 변화가 없었는데, 이 결과는 0.5%의 산농도에서 다당류만이 단당으로 가수분해되었고 4%의 산농도에서는 다당류 외에 일부 조섬유도 분해되어 당수율이 0.5% 산농도에서 수행된 시료에 비해 높았던 것으로 생각된다. 한편 2%의 산농도에서 가수분해 반응을 15분에서 30분으로 연장시켰을 때 당수율은 크게 증가하였으나 그 이상의 연장은 당수율의 향상에 영향을 미치지 않았으며 1%의 산농도에서 가수분해 시간의 연장과 함께 당수율이 증가하였다. 이 결과로부터 1% 산농도에서 가수분해 시간을 연장하거나 2% 산농도에서 30분간 가수분해하는 것이 에탄올 생산을 위해 우천비지의 경제적인 최적당화 조건이 될 수 있을 것이라 사료된다. CJ 비지의 당수율은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 15분의 반응을 통해 비지내 존재하는 다당류의 가수분해가 주로 일어났으며, 30분의 반응으로 이미 분해된 단당류가 삼탄당 또는 사탄당과 같은 저탄당으로 계속 분해되어 당수율이 감소된 것으로 추측되는데 이러한 추론을 확인하기 위해 저탄당에 대한 분석실험이 요구된다. 한편 60분간 가수분해시킨 시료의 당수율 증가는 조섬유의 가수분해로 인해 기인된 것으로 생각된다. 그러므로 CJ 비지는 가수분해 시간의 연장보다는 적절한 산농도의 선택 및 온도와 같은 다른 조건 등의 조절을 통하여 높은 당수율을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

우천 및 CJ 비지의 당 조성을 보면 arabinose와 galactose가 전체 당 함량의 60-70%를 차지하여 함유량이 가장 높은 것으로 조사되었는데, 이 결과는 Nakamura *et al.* (2002)의 연구 결과에서 언급했듯이 두부 생산원료인 대두의 이차세포벽에 많이 함유된 pectin의 arabino-galactan 성분으로부터 기인한 것으로 생각된다. Xylose는 대부분의 콩과식물에 함유되어 있는 것으로 알려진 xylo-galacturonan에서 분해되어 분석된 것으로 생각된다 (Nakamura *et al.*, 2002). 한편 본 연구에서 에탄올 생산을 위해 *Saccharomyces cerevisiae*을 사용하였는데 이 균주는 glucose를 발효시켜 에탄올을 생산하는 것으로 알려져 있다. 따라서 이 논문에서는 가수분해 조건에 따른 glucose의 당조

성 변화에 대해 상세히 고찰하였다. 모든 조건에서 우천의 glucose 양이 CJ에 비해 낮았는데 이 결과는 양 비지간 조섬유의 양 차이에서 오는 것으로 생각된다. 즉 산농도 및 온도가 높아지고 가수분해 시간이 길어질수록 그리고 비지의 양이 많아질수록 glucose 양이 증가하는 것은 비지의 조섬유로부터 분해되는 glucose 양이 많아지는 것에서 기인하는 것으로 생각되며 이러한 결과는 Kasai *et al.* (2004)의 연구 결과에서도 볼 수 있었다. 한편 각 가수분해조건 별로 glucose의 증가량을 비교한 결과 우천은 가수분해 온도를 105℃에서 121℃로 올렸을 때 44%, 비지의 양을 1g에서 2.5g으로 늘렸을 경우 36% 그리고 가수분해 시간을 30분에서 60분으로 연장시켰을 경우에도 18%의 glucose 증가율을 나타냈으나 기타 조건의 변화에서는 10% 이내의 증가율을 보였다. CJ의 glucose 증가율을 보면 산농도를 0.5%에서 1%로 증가하였을 때 glucose 양이 21%나 감소하였으나 그 이상의 농도에서는 변화량이 크지 않았다. 다른 조건을 비교하면 온도에 따른 glucose 증가량이 13%로 가장 컸으며 가수분해 시간 및 비지 양의 증가에 따른 증가율은 10%를 초과하지 않았다. 따라서 두 비지로부터 에탄올 생산에 있어 가수분해 온도를 올리는 것이 가장 효과적인 방법이라고 생각된다.

비지의 양에 따른 에탄올 생산성을 비교한 결과, 4g의 비지를 이용한 시료에서 높은 것으로 조사되었는데 이 결과는 많은 양의 비지로부터 생성되는 glucose 함량이 높아진 결과이며, 배양시간 연장에 따른 에탄올 생산성의 향상은 비지로부터 생성된 glucose의 에탄올 발효를 위해 충분한 배양시간이 필요하다는 것을 보여준다. 그러나 과도한 연장은 오히려 에탄올 생산성을 저하시킨다는 점을 간과해서는 안 될 것이다. 한편 60분 간의 가수분해는 에탄올 수율을 크게 향상시켰는데 이는 비지의 조섬유로부터 분리되어 나오는 glucose의 함량이 가수분해 시간의 연장과 함께 증가한 것으로 생각된다. 상기 결과들을 토대로 비지의 양, 배양시간, 가수분해 조건과 에탄올 생산성에 대한 다양한 연구가 필요하다고 생각한다.

마. 결론

우천비지의 경우 2%의 산농도에서 1g의 비지를 121℃에서 15분간, CJ 비지는 1%의 산농도에서 1g의 비지를 121℃에서 15분간 가수분해시키는 것이 가장 경제적인 당 수율을 얻을 수 있는 조건이었다. 생성된 당의 조성을 분석한 결과 arabinose와 galactose의 함량이 가장 높았으며 xylose와 glucose의 함량이 다음으로 높았는데 CJ 비

지의 경우 glucose의 함량이 xylose의 함량보다 높았다. 비지로부터의 에탄올 생산성은 비지의 양이 많을수록 그리고 24시간 또는 36시간의 배양시간에서 높았으며, 가수분해 시간의 연장이 에탄올 생산성을 촉진시키는 것으로 나타났다.

본 연구는 비지를 이용한 친환경접착제의 내수성 향상을 위해 당류와 조섬유의 함량을 감소시키는 과정 중에 분리된 당을 효율적으로 이용하자는 목적으로 수행되었다. 따라서 분리된 당은 바이오 에탄올 생산을 위해 사용하고 부산물로 존재하는 잔유물을 친환경접착제의 원료로 이용된다면, 유기폐기물인 비지를 부산물의 발생없이 모두 이용하게 되는 효율적인 biorefinery 공정이 될 것으로 기대된다. 그러나 에탄올의 생산성을 향상시키기 위하여 다양한 가수분해 조건에 따른 당수율의 향상, 특히 glucose의 함량을 높일 수 있는 연구가 필요하며, 비지의 효소 가수분해물에 대한 에탄올 생산성에 대한 연구도 수행되어야 할 것으로 생각된다. 마지막으로 glucose와 함께 다른 당류도 에탄올 발효를 위한 당으로 이용할 수 있는 균주에 대한 연구가 비지의 에탄올 생산성 향상을 위해 반드시 필요할 것으로 생각된다.

제 2 절 목질계 판상재료용 친환경 접착제 개발

본 절에서는 조제된 두부비지 접착제를 합판, 무늬목, 중밀도 섬유판에 적용시킨 후 각 제품의 물성 및 포름알데히드 방산량을 측정하였다.

1. 두부비지를 이용한 합판용 접착제의 개발 및 적용

가. 서론

현재 생산되는 섬유판, 합판, 삭편판 등의 목질계 판상재는 요소, 페놀수지 같은 포름알데히드계 접착제를 사용하여 제조되고 있다. 그러나 그 접착제를 제조하기 위해 사용되는 포르말린은 인체에 유해한 화학물질이며 이 화학물질로부터 방산되는 포름알데히드는 휘발성 유기화합물 (VOC)의 규제와 연관되어 현재 사회적으로도 큰 이슈가 되고 있으며 법적인 규제사항으로 엄격히 제한하고 있다(환경부, 2003). 또한 급등하고 있는 석유가격은 합성수지 접착제의 제조비용을 상승시켜 이를 대체할 수 있는 접착제의 개발과 포름알데히드 방산이 적은 친환경 접착제 또는 bio-based 접착제로의 관심이 증대하고 있다.

현재 친환경 접착제 또는 bio-based 접착제의 원료로써 단백질, 탄수화물, 리그닌, 탄닌과 같은 재생가능자원에 대한 연구 및 개발이 몇몇 선진국에서 활발히 진행되고 있다. 예를 들면 호주에서는 펄프공정 후 발생하는 흑액을 이용한 리그닌계 접착제를 개발하여 판상재료용 접착제로 사용하고 있으며, 남아프리카공화국에서는 수피에서 추출한 탄닌을 이용하여 판상재료용 친환경성 접착제의 실용화가 이루어 졌다 (Pizzi and Scharfetter, 1978). 미국의 경우 대두를 기본원료로 한 판상재료용 접착제의 개발을 마친 상황이며 이를 실용화하기 위해 pilot-scale 실험을 진행 중에 있으며 대두 단백질과 페놀-레조시놀-포르말린 합성수지를 반응시킨 친환경성 접착제를 개발하여 핑거조인트를 사용한 집성재 생산 및 공학목재제조를 위한 연구가 진행되어 실용화 단계에 접어들고 있다 (United Soybean Board, 2004). 상기의 연구 및 상용화는 용이한 원료 구입이라는 전제 하에 원유 공급의 불확실성, 보유자원의 효율적인 이용 등이라는 목적으로 수행되고 있는 실정이다.

친환경접착제 원료로 사용 가능한 재생가능자원 가운데 대두는 높은 단백질 함량으로 인해 접착제용 원료로 많이 사용되어 왔으며, 대두를 사용하여 제조한 천연계 접착

제는 합성수지 접착제가 나오기 전까지 가장 점유율이 높았으나, 짧은 저장기간, 낮은 고형분 함량, 긴 열압시간, 취약한 내수성이 단점으로 지적되어 대부분 실내용으로 한정되어 사용되었다 (Lambuth, 1989). 그러나 최근 합성수지 접착제의 원료인 원유가격의 상승과 친환경접착제에 대한 관심과 함께 미국을 비롯한 대두 생산량이 높은 여러 나라에서 접착제의 원료로 다시 각광을 받기 시작했다. 그러나 대두 사용량의 95% 이상을 외국으로부터 수입하는 국내에서는 대두를 접착제 원료로써 사용하는 것은 불가능하여 대두를 대신할 수 있는 단백질계 원료를 탐색하는 과정에서 두부비지에 대한 사용 가능성에 대해 조사를 하게 되었다. 대두는 국내에서 두부원료로 많이 사용되고 있으며, 두부제조 후 발생하는 비지는 폐기물로 인식되어 매립 또는 해양투기 하여 처리하였으나, 국제협약인 런던협약으로 기존의 직접매립이나 해양투기를 했던 방법들이 금지되었다. 따라서 그 부산물을 효과적으로 처리할 수 있는 방안이나 기술이 제대로 없는 실정에서 이에 상응한 그 부산물의 재이용 및 자원화에 대한 사회의 관심과 기술개발에 관한 연구의 필요성이 증가되고 있다. 특히 비지는 낮지만 일정 수분의 단백질을 함유하고 있어서 약간의 화학적 처리만 하면 접착제의 원료로 사용하기에 적당하다.

단백질계 접착제의 지적되는 단점들은 보완적인 성질을 갖는 다른 접착제와의 합성을 통해 새로운 접착제로의 개발이 가능하며 주요성능이 개선될 수 있다. 특히 단백질계 원료로서 비지와 성능개선용으로서 페놀계 접착제와의 결합은 중요한 의미를 갖는다. 이들은 버려진 자원인 비지가 고부가가치의 접착제로 전환된다는 점에서, 합성수지 접착제의 사용을 줄여 휘발성유기화합물의 방출을 낮추게 되어 친환경적이다. 특히 대두와 페놀수지로 합성된 외장용 접착제의 개발은 내장용에 국한되었던 용도에서 벗어나 구조용으로까지 사용이 확대되어 가고 있는 추세에 비추어 (Yang *et al.* 2005; Yang *et al.*, 2006), 대두 대신 단백질원으로 유기폐기물인 두부비지를 사용하여 합성한 접착제는 부산물의 재이용 및 자원화에 대한 수요를 충족시킬수 있을 것으로 보인다. 따라서 본 연구에서는 폐기되는 자원인 두부비지의 기초 물성을 조사하고 새로운 사용처와 성능향상 방안을 도모하여 환경 친화적인 접착제 개발에 필요한 비지의 원료 특성화 및 사용 가능성을 살펴보고 합성된 접착제의 기본물성을 파악하여 합판용 접착제로서의 가능성을 검토해 보고자 하였다.

나. 재료 및 방법

(1) 두부비지 및 phenol formaldehyde (PF) prepolymer

본 연구에 사용된 두부비지는 국내의 두부제조 업체 5개사로부터 6종류를 무상으로 공급받아 사용하였다. PF prepolymer는 페놀, 포름알데히드, 수산화나트륨의 몰비를 1, 2.4, 0.1로 하여 조제하였으며, 조제 과정은 반응기에 페놀, 포름알데히드 및 일정량의 수산화나트륨을 넣고 75°C에서 90분간 1차 반응을 시킨 후 나머지 수산화나트륨을 넣고 95°C에서 60분간 2차 반응을 시켜 실험실에서 합성하였다. PF prepolymer를 조제하기 위해 사용된 시약은 화학실험용 시약을 구입하여 사용하였다.

(2) 두부비지의 이화학적 성질분석

유기 폐기물인 두부비지의 목질계 관상재료용 접착제 원료로써 이용 가능성을 확인하기 위하여 각 회사별 두부비지의 고형분 함량, 함수율 및 pH를 조사하였으며, Van der Riet *et al.*(1989)이 수행한 방법에 의해 단백질, 조섬유, 탄수화물, 지방/오일, 회분 등의 화학적 성분을 조사하였다.

(3) 단판

사용된 단판은 라이에타 파인 (radiata pine) 단판으로 건조된 단판을 국내 합판 생산 공장에서 구입하여 사용하였다. 사용된 단판의 두께는 2.7mm이며, 초기함수율은 6%로 나타났다.

(4) 접착제의 제조

공급받은 비지의 접착제 원료화 가능성을 확인하고 가수분해 조건 (특히 pH)에 따른 접착제의 물성을 비교하기 위하여 산(황산)과 알칼리 (수산화나트륨)를 사용하여 가수분해를 실시하였다. 사용된 황산 및 수산화나트륨의 농도는 1%이며 80°C에서 60분간 반응을 시켰다. 화학적으로 개량된 비지의 가수분해물 가운데 먼저 고형분 무게를 기준으로 산 및 알칼리 비지 가수분해물 각각 70%와 페놀수지 접착제 30%의 2종류와, 산 및

알칼리 비지 가수분해물 각각 35%와 페놀수지 접착제 30%의 1종류의 접착제를 제조하여 총 3종류의 접착제로 합판용 접착제를 제조하였다.

(5) 합판제조

건조된 단판을 알맞은 크기 (30cm × 30cm)로 재단한 후 제조된 접착제를 도료용 붓을 사용하여 단판에 도포량이 200g/m²되도록 양면 도포를 실시하였다. 도포된 단판의 상·하에 각각 한 장의 단판을 적층하였으며, 적층된 단판을 열압 공정에 적용하기에 앞서 개방되적시간과 폐쇄되적시간을 각각 5분으로 조절하였다. 합판제조에 사용된 열압기의 온도는 130°C, 압력은 10kg/cm², 그리고 열압시간은 0.37분/mm으로 하였다.

(6) 합판실험

제조된 합판은 "KS F 3101 보통합판"의 규격에 따라 인장전단접착력을 측정하였으며, 포름알데히드 방산량은 친환경 건축자재 단체 품질인증 시험방법의 규정에 따라 데시케이터법으로 측정하였다.

Table 8. Characteristics and composition of okara-based adhesive resins.

	Control PF	Type 1	Type 2	Type 3
Okara-1*/Okara-2**/PF	0/0/100	70/0/30	0/70/30	35/35/30
Viscosity(Cp)	260	4,980	4,470	4,690
pH	9.5	2.6	9.9	6.0
Color	Dark brown	Light yellow	Light yellow	Light brown
Solids content(%)	55.4	22.9	19.9	21.2

* Acid hydrolyzates, ** Alkali hydrolyzates

다. 결과 및 고찰

(1) 접착제의 물성

비지의 가수분해에 사용된 황산과 수산화나트륨의 제조된 접착제의 색상과 물성은 각각 Figure 11과 Table 8과 같다. 페놀수지의 70% 정도를 대체할 목적으로 고휘분 기준으로 각 성분의 비율을 다르게 조제한 결과 합판제조에 일반적으로 사용되는 페놀수지 접착제에 비해 점도는 높고 고휘분 함량은 낮았다. pH는 산 가수분해물을 이용하여 조제한 접착제의 경우 2이하로 매우 낮았으며 알칼리 가수분해물로 조제한 접착제는 10 이상이었다. 산 가수분해물과 알칼리 가수분해물로 함께 조제한 접착제의 pH는 6으로 측정되었다.

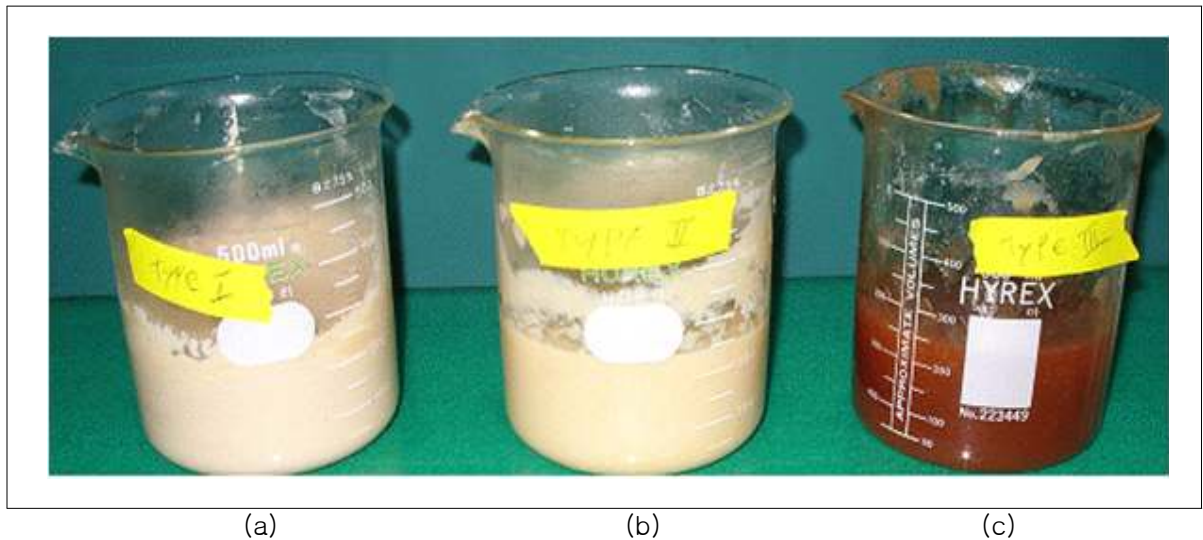


Figure 11. Okara-based resin adhesives; (a) Type 1, (b) Type 2 and (c) Type 3.

(2) 접착제의 침투성

제조된 합판의 접착층을 광학현미경으로 관찰한 결과 접착제의 침투성은 양호한 것으로 나타났다. Figure 12에서 보듯이 접착층의 경계면에 침투된 접착제는 두 단판사이의 결합력을 높여주는데 크게 기여하고 있는 것을 볼 수 있다. 페놀수지와 혼합도면에서 보면 Type 1과 Type 2 접착제는 진한색의 페놀수지 접착제가 Type 3 접착제보다 비교적 더 많이 나타나는 것으로 보아 Type 3 접착제를 사용시 표면오염도가 낮을 것으로 예측되었다. 그러나 세 종류의 접착제 모두에서 측면방향으로 보았을 때 오염의 흔적은 발견되지 않았다.

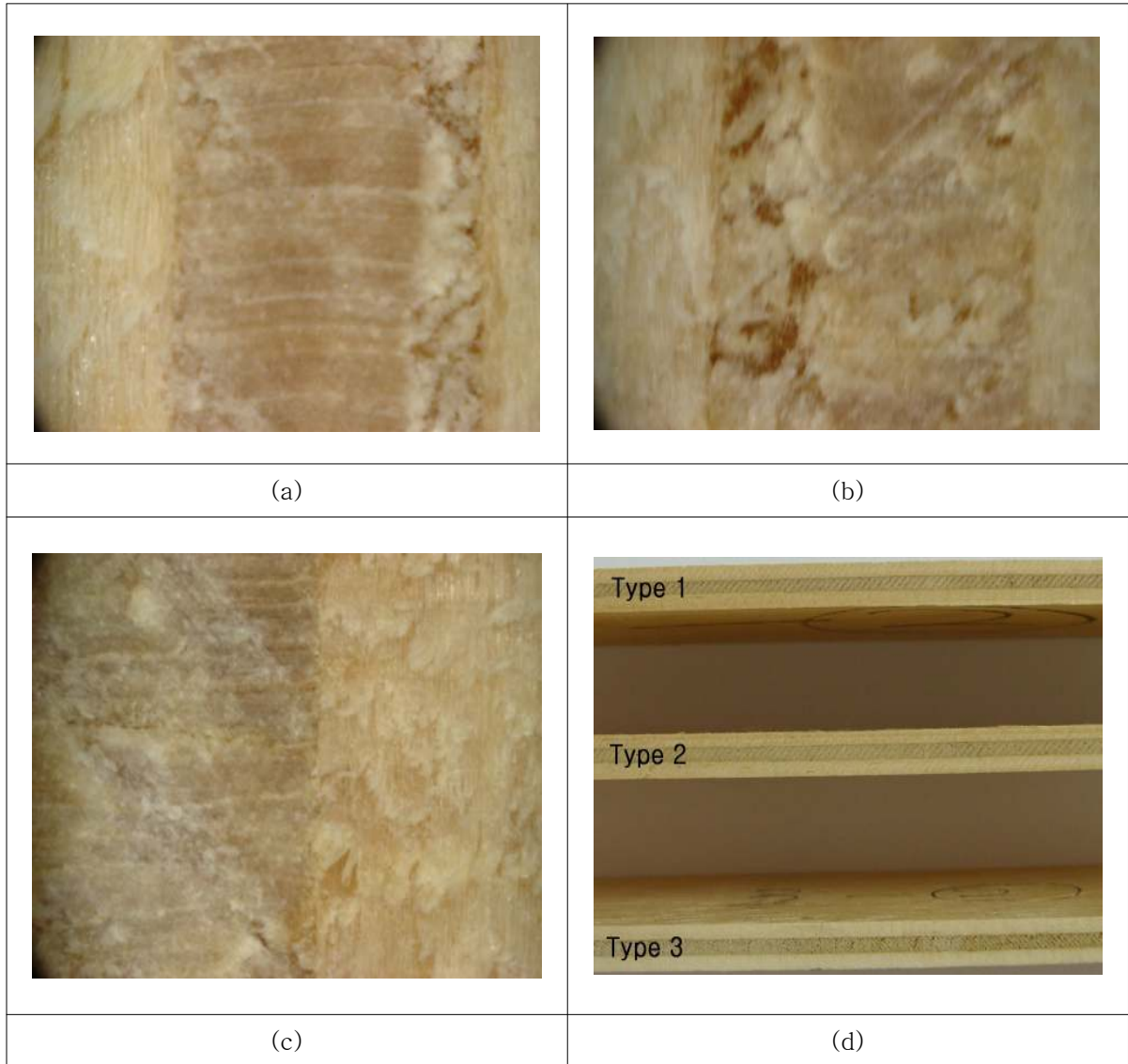


Figure 12. Micrographs of okara-based resins penetration (a) Type 1, (b) Type 2, (c) Type 3, and (d) edge profiles of lab-made plywoods.

(3) 합판의 강도

제조된 합판의 물성 중 인장전단강도는 Type 1이 1.2N/mm², Type 2가 0.95N/mm², Type 3이 0.96N/mm²로 측정되었으며 그 수치는 모두 보통합판 품질기준인 최대인장전단 접착력 0.6N/mm²를 상회하는 결과를 보여주었다 (Figure 13, Table 9).

비지의 산가수분해물(Type 1)을 함유한 접착제를 이용하여 제조한 합판의 접착성능이 알칼리 가수분해물(Type 2) 및 산/알칼리 가수분해물(Type 3)을 함유한 접착제로 제조한 합판의 접착성능에 비해 우수하였으며, Type 2와 Type 3으로 제조한 합판의 물성에는 차이가 없었다. 목과울에 있어서도 Type 1이 Type 2 및 Type 3보다 좋은 결과를 보여

주었다. 이와 같이 비지의 산가수분해물을 이용하여 조제한 접착제의 접착성능이 알칼리 및 산/알칼리 가수분해물을 이용하여 조제한 접착제로 제조한 합판의 물성보다 높은 이유는 산가수분해물이 가교제로 사용된 PF prepolymer와 좀더 많은 가교결합을 하였기 때문이라 추측된다. 예를 들면 산에 의한 비지 내 단백질의 선택적인 가수분해물이 열압 과정에서 PF prepolymer와 가교결합을 하여 적합한 분자량을 가지게 되는 반면 알칼리 가수분해는 임의적으로 단백질의 결합을 분해함으로써 PF prepolymer와 가교결합 시 분자량이 일정하지 않기 때문에 접착성능이 낮은 것으로 생각된다. 따라서 산가수분해물을 이용하여 접착제를 조제하는 것이 적당하다는 결론을 얻었다. 그러나 산가수분해물을 이용한 접착제로 제조한 합판의 목과율은 KS 기준 목과율 (한국산업규격, 2006) 인 50%보다 전반적으로 낮았는데 이는 접착제가 경화과정에서 인접 단판으로 과침투를하여 접착층 내에 있는 접착제 양의 부족함이 발생하였기 때문에 목과율 향상 방안으로 개방집결 시간을 늘리거나 가교제로 사용되는 페놀수지의 분자량을 높여 접착제의 과침투를 방지하는 등의 목과율을 향상 방안이 필요하다고 생각된다.

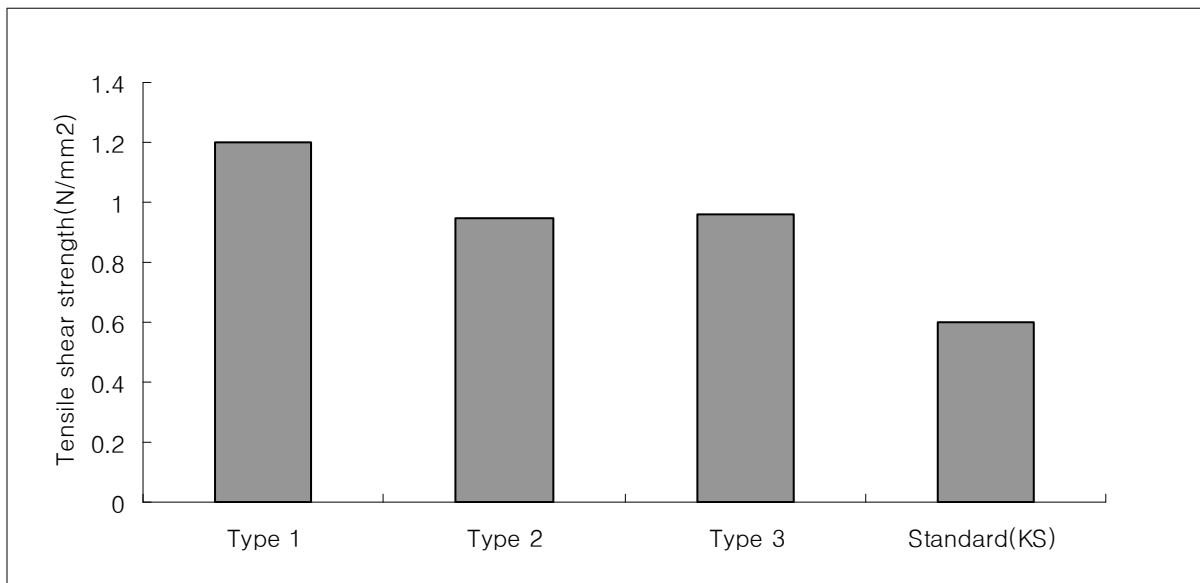


Figure 13. Tensile shear strength of okara-based resin adhesives.

(4) 합판의 포름알데히드 방산량

제조된 합판의 포름알데히드 방산량은 Type 1은 4.65mg/l, Type 2는 6.1mg/l, Type 3는 7.25mg/l으로 상당히 높은 것으로 나타났다 (Table 10). 이는 가교제로 사용

된 PF prepolymer에서 비롯되었다고 생각된다. 즉, 비지의 가수분해물과 PF prepolymer의 많은 가교결합을 위하여 일반적으로 사용되는 페놀수지 접착제의 조제 몰비에 비해 포름알데히드의 몰비를 2.4까지 높였으며 PF prepolymer의 2차 반응 시간을 60분으로 제한함으로써 PF prepolymer 내에 존재하는 유리 포름알데히드를 일정량 유지함으로써 경화시 가교결합에 이용하려고 하였다. 그러나 경화반응 시 이용되는 유리 포름알데히드 양이 적어 합판 내에 많은 양의 유리 포름알데히드가 잔존하여 포름알데히드 방산량이 높은 것으로 추측된다. 결과적으로 포름알데히드 방산량의 조절은 접착능을 고려하여 가교제인 PF prepolymer 조제 시 페놀과 포름알데히드의 몰비를 2.4에서 2.2 또는 2.0까지 낮추거나 2차 반응 시간의 조절을 통하여 합판 내에 잔존하는 유리 포름알데히드량을 줄일 수 있는 연구가 필요할 것으로 생각된다.

Table 9. Tensile shear strength of plywood panels produced with okara-based adhesive resins.

Adhesive type	Tensile shear strength (N/mm ²)	COV*	Wood failure(%)
Type 1	1.25	0.20	23
Type 2	0.95	0.26	9
Type 3	0.96	0.13	7

* Covariation

Table 10. Formaldehyde emission of plywood panels.

	Type 1	Type 2	Type 3	Standard (KS) – E1
Formaldehyde emission (mg/l)	4.36	6.10	7.54	1.50

라. 결론

폐기물로 인식되는 두부비지의 부가가치를 향상시키기 위한 방안으로 환경친화적인 접착제의 원료로 이용하는 연구를 수행하였다. 그 목적을 위하여 두부비지에 대한 기본적인 이화학적 성질을 조사하고, 산 및 알칼리조건 하에서 가수분해시킨 후 PF prepolymer와 혼합한 접착제를 조제한 후 합판 제조에 적용한 결과는 다음과 같다.

1) 비지의 함수율은 67.4 - 82.3%로 상당히 높게 나타났으며, pH는 4.74 - 6.12로 약산성을 띠는 것으로 조사되었다. 구성성분으로는 전건무게 기준으로 탄수화물 57%, 단백질 20%, 조섬유 15%. 지방 및 오일이 4%, 그리고 회분 4%로 조사되었다.

2) 제조된 접착제는 일반적으로 사용되는 페놀수지 접착제에 비해 점도는 높고 고형분 함량은 낮았다. pH는 산가수분해물을 이용하여 조제된 접착제의 경우 2 이하, 알칼리 가수분해물로 조제한 접착제는 10 이상 이었다. 산가수분해물과 알칼리 가수분해물로 함께 조제한 접착제의 pH는 6으로 측정되었다.

3) 접착제의 침투성은 양호한 것으로 나타났으며 세 종류의 접착제 모두에서 측면에서 보았을 때 오염의 흔적은 발견되지 않았다.

4) 제조된 합판의 인장전단강도는 보통합판 품질기준을 상회하는 결과를 보여주었으며 산가수분해물을 함유한 접착제를 이용하여 제조한 합판의 접착성능이 가장 높은 것으로 나타났다.

5) 제조된 합판의 포름알데히드 방산량은 상당히 높은 것으로 나타났다. 따라서 포름알데히드 방산량의 조절을 위해 물비를 낮추거나 2차 반응 시간을 늘여 접착제 내에 잔존하는 유리포름알데히드량을 줄이는 연구가 필요할 것으로 생각된다.

2. 두부비지 가수분해물과 석탄산수지로 조제한 마루판용 접착제의 접착성능

가. 서론

합성수지 접착제가 개발되어 사용되기 전까지 카제인이나 대두계 단백질과 같은 천연고분자 물질이 접착제로 널리 사용되었다 (Lambuth, 1989). 이 천연고분자 계통의 접착제들은 내구성 문제, 특히 낮은 내수성으로 인해 사용이 제한되므로 인해 목재접착 및 목질재료 제조용으로는 높은 강도와 내수성을 보유한 합성수지 접착제가 이들을 대체하여 사용되고 있다. 그러나 대부분의 합성수지 접착제는 환경문제를 야기시키는 포름알데히드 (formaldehyde)와 같은 화학물질을 함유하고 있어 건강과 환경에 대한 관심이 전 세계적으로 부각되면서 많은 문제점들이 지적되고 있다. 특히 포름알데히드는 인체에 유해한 화학물질임과 동시에 화학물질의 방산은 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 규제와 연관되어 현재 사회적으로도 큰 이슈가 되고 있으며 법적인 규제사항으로 사용이 엄격히 제한되고 있는 실정이다. 이와 같이 환경문제에 대한 관심이 고조되면서 목재산업계도 환경친화적인 접착제의 개발에 대한 필요성이 시급히 요청되고 있다.

재생가능한 측면과 환경적인 관점에서 대두계 단백질과 대두계 제품들은 접착제의 주요 구성요소로 연구 조사되어 왔다(Jong, 2006, Yang *et al.*, 2006). 특히 대두계 단백질 고분자는 석유계 고분자 물질의 환경적인 문제와 피해를 방지하기 위해 사용이 가능한 대체재로 재조명을 받고 있다 (Sun and Bian, 1999). 이러한 여러 연구 결과는 대두계 단백질로 제조한 접착제가 합판용 접착제로 만족할 만한 성능을 나타내고 있다는 것을 말해주고 있다. 그러나 대두계 접착제는 짧은 저장기간, 낮은 고형분 함량, 긴 열압 시간 그리고 취약한 내수성이 단점으로 지적되어 현재 제한적으로 사용되고 있는 실정이다.

대두계 단백질은 단백질의 함유량에 따라 다양한 형태로 제조될 수 있으며 제품 제조과정에서 부산물로도 용이하게 얻을 수 있다. 대두 (콩)은 국내에서 두부원료로 많이 사용되고 있으며, 두부제조 후 나오는 비지는 또 다른 하나의 단백질원으로 고려될 수 있어 일정 수준의 단백질을 함유하고 있는 비지를 화학적으로 처리하면 접착제의 원료로 사용이 가능하다.

단백질계 접착제의 원리는 단백질 분자가 수용액에서 분산되어 코일화 (coiled)된 구조가 펼쳐지면서, 접촉면적이 증가되어 다른 계면으로 접착되는 원리로 단백질 분자들

은 경화과정에서 서로 얽히게 되어 접착강도를 보유하게 되는 것이다 (Lambuth, 1994). 따라서 폐기물로 인식되는 비지로부터 단백질을 접착이 가능한 구조로 전환시켜 펼친 구조로 만들면 접착강도를 증대시킬 수 있을 것이며 이에 따라 폐기물로부터 친환경적인 새로운 접착제로의 개발이 가능하리라 생각된다. 특히 단백질계 접착제가 갖고 있는 낮은 강도와 내수성 문제는 기존의 합성수지 접착제를 성능개선용으로 전환시켜 사용하면 더욱 좋은 결과를 얻을 수 있을 것이다. 폐자원인 비지가 친환경 접착제로 전환되면 현대사회에서 가장 큰 환경문제인 부산물의 재이용 및 자원화에 대한 새로운 좌표를 제시할 것으로 보인다.

따라서 본 연구는 두부 비지를 접착제의 원료로 사용하기 위해 두부비지를 화학적 처리한 후 다양한 물비로 조제된 페놀 수지 (phenol-formaldehyde prepolymers)와 반응시켜 접착제를 조제하고 이를 목질마루판 제조에 이용하여 그 이용 가능성을 확인하고자 수행하였다.

나. 재료 및 방법

(1) 공시재료

밀도가 1kg/m^3 인 고밀도섬유판 (High-density fiberboards (HDF))을 제조업체로부터 공급받아 목질 마루판용 대판으로 사용하였으며, 무늬목을 접착시키기 위해 앞서 그 섬유판을 $300\text{mm} \times 75\text{mm} \times 9\text{mm}$ (L x R x T)의 크기로 재단하였다. 무늬목으로는 $0.45 \pm 0.05\text{mm}$ 의 두께를 가진 참나무 (*Quercus aliena*) 단판을 구입하여 사용하였으며, 접착하기 전에 $300\text{mm} \times 80\text{mm}$ 로 재단하고, 70°C 의 오븐에서 5%의 함수율을 보유하도록 건조하였다. 두부비지 접착제의 주원료인 두부비지는 국내의 한 식품회사에서 무상으로 공급받아 사용하였다.

(2) 접착제의 합성 및 무늬목 접착

두부비지의 화학적 처리를 위하여 먼저 비지를 24시간 동안 70°C 의 오븐에서 건조하였다. 건조된 비지를 가정용 믹서로 분쇄하여 분말화한 후 60 mesh를 통과한 비지 분말 200g을 340ml의 1% 황산 용액에 첨가하여 80°C 에서 60분간 반응시켜 두부비지의 산 가수분해물 (AC)을 조제하였다. 같은 방법으로 1%의 수산화나트륨 용액에서 반응시

켜 두부비지의 알칼리 가수분해물 (AK)을 준비하였다.

가교제로 사용된 PF prepolymers는 Yang *et al.* (2006)의 연구에서 사용했던 방법을 참조하여 조제하였는데, 1몰의 phenol과 1.8몰의 formaldehyde를 $75\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 90분간 반응시킨 후 $95\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 60분간 추가적으로 반응시켜 1.8-PF를 조제하였으며, 2.1-PF와 2.4-PF도 각각의 2.1, 2.4의 F/P 몰비로 조절하여 1.8-PF의 조제방법과 동일하게 하여 제조하였다. 제조된 PF prepolymers는 약 50%의 고형분과 100 mPa·s의 점도를 보유하였다.

두부비지 접착제는 고형분 함량을 기준으로 35%의 AC, 35%의 AK, 그리고 30%의 PF를 이용하여 조제하였으며, 두부비지 가수분해물 (AC/AK)에 PF를 첨가한 후 60°C 에서 10분 동안 교반하여 접착제의 조제를 완료하였다. 이렇게 조제된 접착제들은 연한 갈색으로 4,200-4,900 mPa·s의 점도와 5.8-6.5의 pH를 보유하고 있었다. 각 접착제는 도장용 붓을 이용하여 300 g/m^2 의 도포량으로 HDF에 도포하였다.

(3) 무늬목 접착 및 접착 성능 평가

두부비지 접착제를 HDF에 도포한 후 상온에서 0분, 10분 그리고 20분의 개방 퇴적시간을 적용하였으며, 무늬목을 HDF 위에 붙인 후 120°C 의 온도에서 7 kg/cm^2 의 압력으로 90 및 120 초간 열압을 실시하여 접착을 완료하였다. 이렇게 접착이 완료된 목질마루판의 접착성능을 조사하기 위하여 KS F 3126에 준하여 $7.5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 의 크기로 절삭하여 30개의 시편을 준비하였다. 이 중 10개의 시편은 건조상태에서 만능 테스트기를 이용하여 평면인장강도를 조사하였으며, 다른 10개의 시편은 KS F 3101의 준내수 침지 박리 접착력 시험 방법에 의거하여 접착능을 결정하였다. 즉, 70°C 의 온수에서 2시간 동안 침지시키고 60°C 의 오븐에서 3시간 동안 건조시킨 후 육안으로 접착층의 박리율을 조사하였다. 포름알데히드 방산량은 KS M 1998-4에 준하여 수행하였는데, 본 연구에서 조사된 모든 인자 (F/P 몰비, 퇴적시간, 열압시간)별로 2개씩의 시편을 $15\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 크기로 준비하고, 그 시편의 옆면을 실링 테이프로 밀봉한 후 24시간 데시케이터법을 이용하여 포름알데히드 방산량을 측정하였다.

(4) 실험설계 및 통계학적 분석

본 연구는 고밀도 섬유판 위에 무늬목을 접착시키기 위해 사용된 두부비지 접착

제의 접착성능을 알아보기 위하여 수행되었다. 본 연구를 위한 실험 설계는 두 개의 3 x 3 다원변량분석 (factorial design) 방법을 사용하였는데, 사용된 인자 (factor)로는 두 종류의 열압시간 (90, 120초)에 세 종류의 F/P 몰비 (1.8, 2.1, 2.4)와 세 종류의 퇴적시간 (0, 10, 20분)로 구성되어 있다. 조사된 데이터는 SAS (Statistical Analysis System, 2002) 프로그램에 의해 통계학적 분석이 수행되었으며, 그 분석은 95%의 신뢰범위에서 실시하였다. 접착성능과 포름알데히드 방산량에 대한 각 인자의 영향은 분산분석 (Analysis of Variance: ANOVA)에 의해 조사되었으며, 통계학적으로 $p < 0.05$ 수준에서 영향을 받았을 경우 t-test에 의해 각 데이터의 평균치 간의 차이가 유의한지 분석하였다.

다. 결과 및 고찰

(1) 포름알데히드와 페놀의 몰비 영향

고밀도 섬유판에 무늬목 접착을 위하여 사용된 두부비지 접착제의 접착성능과 포름알데히드 방산량에 대한 각 인자들의 영향을 Analysis of Variance (ANOVA)를 이용하여 분석한 결과는 Table 11과 같다. 두부비지 가수분해물 (이하 OK)과 1.8, 2.1, 2.4의 F/P 몰비로 준비된 PF (이하 1.8-PF, 2.1-PF, 2.4-PF)로 조제된 두부비지 접착제 (이하 OK/PF)를 이용하여 접착된 무늬목의 평면인장강도는 각각 1.33, 1.03, 0.76 N/mm²이었으며, 통계학적으로 F/P의 몰비가 증가함에 따라 평면인장강도가 감소하였는데 ($p=0.01$), 이러한 결과는 OK/PF 접착제의 분자량 크기에 의해 기인한 것으로 사려되며 따라서 향후 연구에는 각 접착제의 분자량을 측정하여 평면인장강도와 의 상호 관계를 확인하는 것이 필요할 것으로 생각된다. 즉 OK/PF의 제조에 높은 포름알데히드 함유량을 보유한 PF prepolymer를 사용할 경우 두부비지 가수분해물과의 가교결합 정도가 증가되어 접착제의 분자량이 증가됨에 따라 접착제가 고밀도섬유판 또는 무늬목으로 충분한 침투가 발생하지 않은 결과로 추측되며, 따라서 향후 실험에서는 각 시편에 대한 접착제의 침투 차이를 현미경으로 관찰하여 이러한 추론을 확인하는 연구가 반드시 필요할 것으로 생각된다.

Table 11. Analyses of variance for the adhesive strengths and formaldehyde emission of fancy veneers bonded with okara-based adhesives onto high-density fiberboards depending on PF mole ratio, assembly time and press time.

Source ¹	DF	Dry tensile strength		Rate of delamination		Formaldehyde emission	
		F Value	Pr > F	F Value	Pr > F	F Value	Pr > F
PF mole ratio	2	54.19	<.0001	5.83	0.0042	521.72	<.0001
Assembly time	2	0.02	0.9819	0.75	0.4762	576.33	<.0001
Press time	1	6.88	0.0094	14.29	0.0003	1.26	0.2771
PF x Assem	4	3.90	0.0045	2.03	0.0972	45.99	<.0001
PF x Press	2	0.35	0.7032	0.16	0.8545	168.64	<.0001
Assem x Press	2	1.80	0.1673	8.54	0.0004	127.10	<.0001

¹ PF: phenol/formaldehyde mole ratio; Assem: assembly time; and Press: press time.

한편 Table 12는 OK/PF로 접착된 무늬목 시편을 KS F 3101의 준내수 시험조건에 노출시킨 후 조사된 접착능을 보여준다. OK/1.8-PF와 OK/2.1-PF로 제조한 시편 간에는 접착능에 차이가 없었으나, OK/2.4-PF로 제조한 시편은 OK/1.8-PF 또는 OK/2.1-PF로 조제한 시편에 비해 통계학적으로 낮은 것으로 나타났는데 ($p=0.01$), 이 결과는 접착제 경화 정도의 차이로 기인된 것으로 생각된다. 즉 2.4-PF로 조제한 OK/PF의 경우 높은 포름알데히드 몰비로 조제되어 가교반응을 통한 경화를 위해 많은 열에너지의 공급이 필요하나, 본 연구에서 사용된 열압온도와 시간은 OK/2.4-PF의 경화를 위해 불충분하여 접착제의 경화 정도가 감소되면서 접착능이 낮아진 것으로 추측된다. 한편 포름알데히드 방산량의 경우, OK/PF에서 F/P의 몰비에 의해 영향을 받았는데 ($p=0.01$), 예를 들면 OK/1.8-PF로 접착된 무늬목의 방산량이 0.90 mg/L로 가장 높았으며, OK/2.1-PF로 접착된 무늬목의 방산량은 0.76 mg/L로 감소하였으나, OK/2.4-PF로 접착된 무늬목에서 0.85 mg/L로 다시 증가하였다. 포름알데히드 방산량이 가장 낮은 것으로 예상했던 OK/1.8-PF가 가장 높았던 이유는 과도한 열압에 의한 접착층의 열화에 의해 발생된 것으로 추측된다. 그러나 대판으로 사용된 HDF의 보관 방법이나 기간 또는 기타 환경적 요인 등에 따라 포름알데히드 방산량에 영향을 미칠 수 있으므로, 다양한 종류의 대판에 두부비지 접착제를 적용시킨 후 포름알데히드 방산량의 차이에 대한 연구

가 필요할 것으로 생각한다. 한편 OK/2.1-PF와 OK/2.4-PF의 포름알데히드 방산량 차이는 경화 정도의 차이에 의해 가교반응에 이용되지 못한 유리 포름알데히드의 방산량의 차이에 의한 것으로 추측된다. 따라서 OK/PF를 이용하여 접착시킨 무늬목에서 포름알데히드 방산량의 감소를 위하여 열압시간을 연장시키는 것이 필요할 것으로 생각된다.

Table 12. Rate of delamination (unit: %) of fancy veneers bonded with okara-based adhesives onto high-density fiberboards.

F/P mole ratio	90 sec ¹			120 sec ¹		
	0 min ²	10 min ²	20 min ²	0 min ²	10 min ²	20 min ²
1.8	62.5 (26.2)	26.1 (3.4)	29.2 (10.2)	28.8 (9.1)	53.9 (32.7)	79.2 (29.2)
2.1	23.9 (5.9)	25.2 (2.4)	28.7 (8.9)	61.7 (34.5)	30.1 (11.3)	27.3 (5.8)
2.4	54.2 (33.2)	37.4 (20.9)	26.7 (7.5)	29.9 (8.9)	63.1 (35.2)	80.1 (28.9)

¹ press time.

² open assembly time.

The rates of delamination for fancy veneers bonded with okara-based adhesives onto high-density fiberboards were obtained after the specimens were soaked in 70°C water for 2 hours and then dried in 60°C oven for 3 hours.

Number in parenthesis means the standard deviation for the value of each rate of delamination.

(2) 퇴적시간의 영향

본 연구에서 OK/PF로 접착된 무늬목 단판의 접착성능과 포름알데히드 방산량에 대한 퇴적시간의 영향을 알아보기 위해 접착제를 도포한 후 세 조건 (0분, 10분, 20분)의 퇴적시간을 적용시켰다. 평면인장강도의 경우, 0분, 10분 그리고 20분의 퇴적시간에서 1.06, 1.06 그리고 1.07 N/mm²로 차이가 없었으며 (p=0.98), 또한 퇴적시간은 접착능력에도 영향을 미치지 않는 것으로 조사되었다 (p=0.48). 그러나 포름알데히드 방산량은 퇴적시간에 따라 통계학적인 차이가 발생했는데 (p=0.01), 0분의 퇴적시간에서 0.83mg/L의 포름알데히드가 방산된 반면 10분의 퇴적시간에서 0.91 mg/L로 가장 높은 포름알데히드가 방산되었다. 그러나 퇴적시간을 20분으로 연장시켰을 경우 0.77 mg/L로 가장 낮은 포름알

데히드가 방산되는 것으로 조사되었다. 이는 퇴적시간의 연장과 함께 접착제 내의 수분이 증발됨으로써 OK/PF의 경화 정도를 향상시킨 결과에서 기인한 것으로 생각되며, 10분의 퇴적시간을 적용시킨 시편보다 퇴적시간 없이 제조한 시편에서 적은 포름알데히드가 방산되는 이유는 Yang *et. al* (2006)의 연구 결과에서 언급한 바와 같이 접착제의 유동성이 높아 열압과정 중에 접착제가 고밀도 섬유판 또는 무늬목에 과침투하여 접착층에 존재하는 접착제 양이 감소하여 발생한 것으로 추측된다. 이 추론을 확인하기 위하여 각 퇴적시간별 시편의 현미경적 관찰이 필요할 것으로 생각된다.

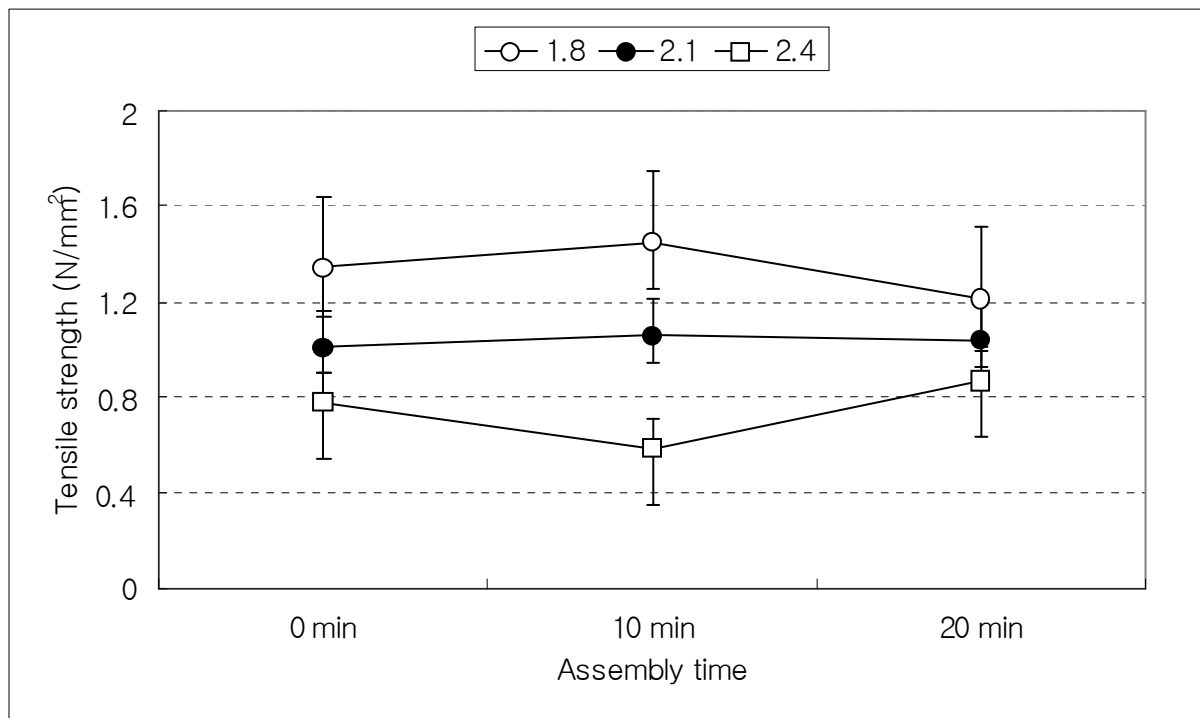


Figure 14. Interaction effect of F/P mole ratio and assembly time on the dry tensile strength of fancy veneers bonded with okara-based adhesives onto high-density fiberboards. The fancy veneers used for this experiment were pressed for 90 and 120 seconds.

(3) 열압시간의 영향

열압시간에 따른 평면인장강도를 비교하면, 90초간 열압한 시편에서 평균적으로 1.12 N/mm^2 로 조사되어 120초간 열압시켜 조제한 무늬목의 1.01 N/mm^2 에 비해 높은 것으로 조사되었다 ($p=0.01$). 이 결과는 과도한 열압에 따른 무늬목의 열화현상으로 기인된 것으로 생각된다. 그러나 접착능의 경우 반대의 결과가 나타났는데 ($p=0.01$), 대두박

접착제로 제조한 플레이크보드의 접착능과 치수안정성이 열압시간의 연장과 함께 향상되었다는 Yang *et al.* (2005)의 연구 결과에서 지적하였듯이 열압시간의 연장과 함께 OK/PF의 경화 정도가 향상된 결과에서 기인된 것으로 생각된다. 한편 포름알데히드 방산량은 열압시간에 의해 영향을 받지 않았는데 ($p=0.28$), 상기 결과를 토대로 OK/PF의 상용화를 위한 건조 및 접착능의 향상을 위하여 다양한 열압시간 및 온도의 적용을 통한 OK/PF의 최적 경화조건을 찾는 것이 필요할 것으로 생각된다.

(4) 각 인자간의 상호영향

평균인장강도에 대한 각 인자간의 상호작용을 분석한 결과, PF 몰비와 열압시간 ($p=0.70$), 그리고 퇴적시간과 열압시간 ($p=0.17$)간에 평균인장강도에 대한 상호 작용은 없었으나, 각 PF 몰비에서 퇴적시간의 연장에 따른 평균인장강도는 상호작용이 있는 것으로 나타났다 ($p=0.01$). 즉, Figure 14에서 보는 바와 같이 퇴적시간을 0분에서 10분으로 연장시켰을 때, OK/1.8-PF로 접착시킨 무늬목의 평균인장강도는 증가하였으나, 그 이상의 연장은 오히려 강도를 감소시켰다. 반대로 OK/2.4-PF로 접착된 무늬목의 평균인장강도는 퇴적시간을 10분으로 연장시킴에 따라 감소하였으나, 20분의 퇴적시간에서는 증가하였는데, 이는 퇴적시간 연장에 따른 두부비지 접착제의 유동성 변화로부터 비롯되었을 것으로 생각된다. 다시 말하면, OK/1.8-PF에서 퇴적시간을 10분으로 연장시켰을 때 접착제 내의 수분이 증발됨에 따라 열압시 접착제의 유동성이 감소하여 고밀도 섬유판 또는 무늬목의 내부로 접착제의 과침투를 억제시킨 결과로 생각되며, OK/1.8-PF의 20분의 퇴적시간과 OK/2.4-PF에서 10분으로 퇴적시간을 연장하였을 때 나타난 평균인장강도의 감소는 접착제의 유동성이 저하됨에 따라 접착제의 적절한 침투가 발생하지 않은 결과로부터 기인한 것으로 추측된다. 한편 OK/2.4-PF에서 10분에서 20분으로 퇴적시간을 연장하였을 경우 평균인장강도는 향상되었는데, 이 결과에 대한 확실한 원인을 규명하기 위해 두부비지 접착제의 무늬목 및 고밀도 섬유판으로 침투 정도를 현미경으로 확인하는 것이 필요할 것으로 생각된다.

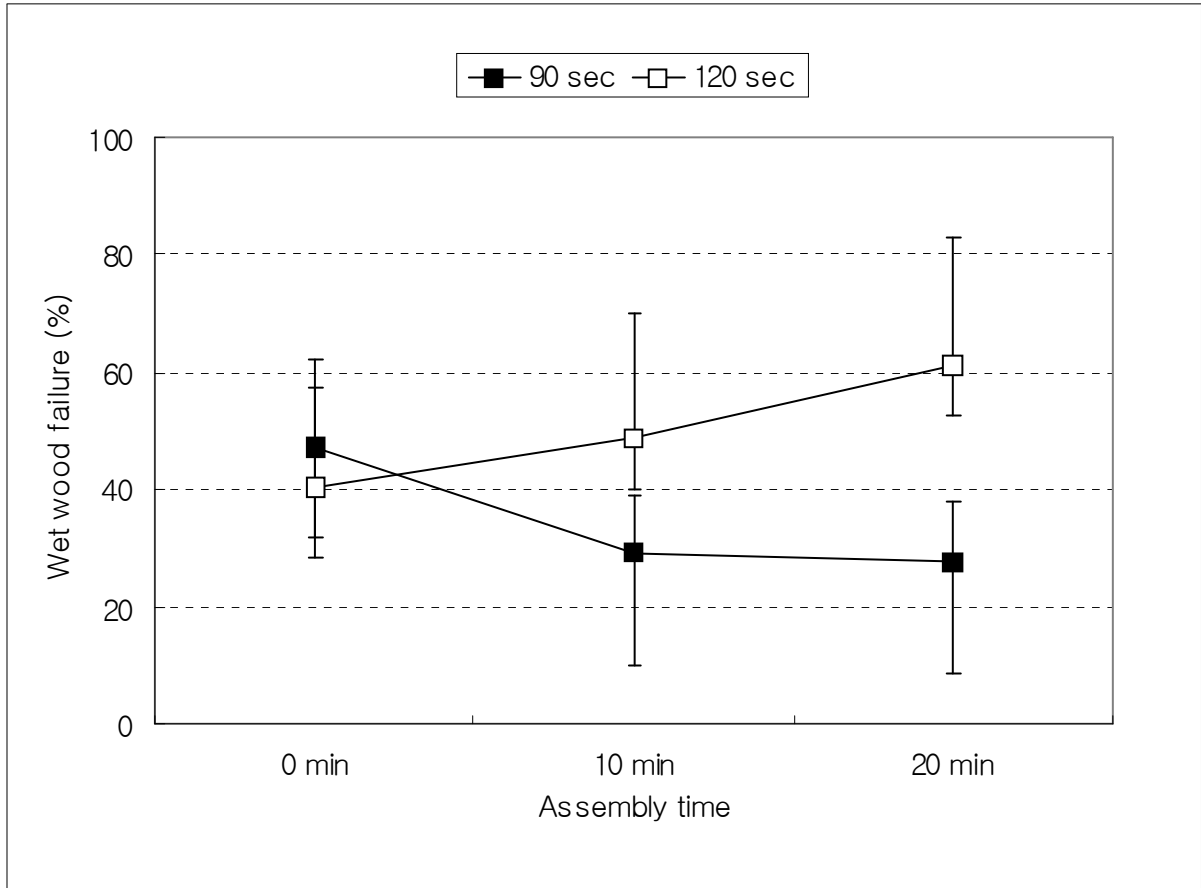


Figure 15. Interaction effect of press time and assembly time on the rate of delamination of fancy veneers bonded with okara-based adhesives onto high-density fiberboards. The adhesives used for this experiment were formulated with okara hydrolyzates and 1.8-, 2.1- and 2.4-PF prepolymers.

OK/PF의 접착능에 대한 각 인자 간의 상호영향을 보면, PF의 몰비와 퇴적시간 ($p=0.10$) 그리고 PF의 몰비와 열압시간 ($p=0.86$) 간에는 상호영향이 없었으나, 퇴적시간과 열압시간 간에는 접착능에 대해 상호영향을 있는 것으로 조사되었다 ($p=0.01$). 즉 90초간 열압시켜 접착시킨 무늬목 시편의 접착능은 퇴적시간의 적용과 함께 크게 감소하였으나, 120초 간의 열압으로 접착된 무늬목의 접착능은 퇴적시간의 연장과 함께 증가하였는데 (Figure 15), 이 결과는 OK/PF의 경화 정도가 열압시간 및 퇴적시간의 연장과 함께 향상되어 접착능이 증가한 것으로 생각된다. 한편, 대두박 접착제를 합판 제조에 적용시킨 Yang *et al.* (2006)의 연구에서도 퇴적시간의 연장이 접착능을 향상시켰다고 보고하였는데, 이 연구들의 결과를 종합하면 고형분 함량이 낮은 대두계 접착제 또는 OK/PF의 접착능 향상을 위해 퇴적시간 또는 열압시간을 연장시키거나 또는 접착제 자체의 고형분 함량을 증가시키는 것이 필요할 것으로 생각된다.

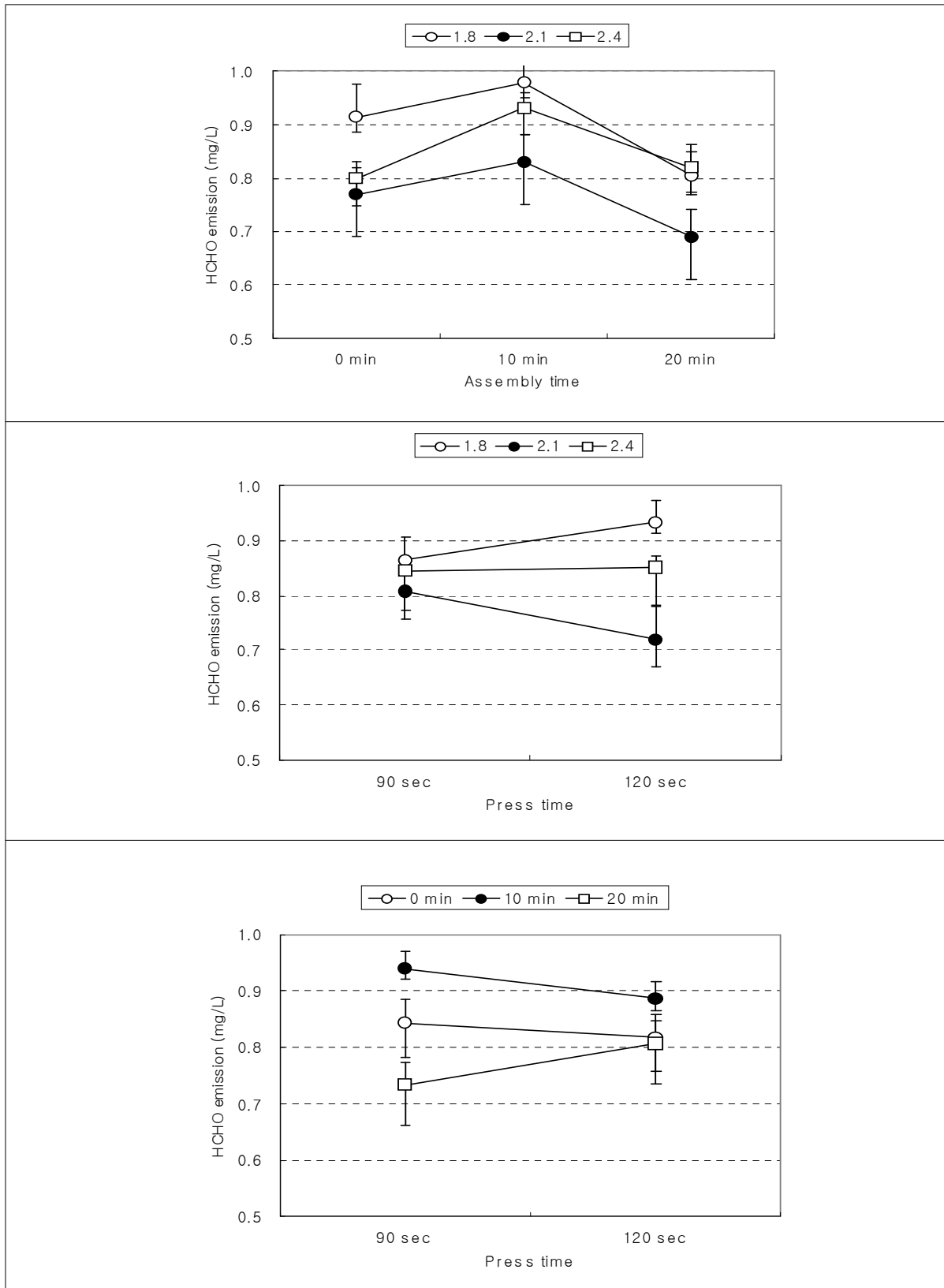


Figure 16. Interaction effects of F/P mole ratio and assembly time (top), F/P mole ratio and press time (middle) and assembly time and press time (bottom) on the formaldehyde emission of fancy veneers bonded with okara-based adhesives onto high-density fiberboards.

포름알데히드 방산량의 경우 본 연구에서 조사된 모든 인자간에 상호영향이 있는 것으로 나타났다 (Table 11). 먼저 일정한 F/P의 몰비에서 퇴적시간에 따른 포름알데히드 방산량을 보면 OK/PF-1.8과 OK/PF-2.1를 적용시킨 무늬목에서 10분의 퇴적시간에서 가장 많은 포름알데히드를 방산하였으나, OK/PF-2.4로 접착시킨 무늬목 시편에서는 20분의 퇴적시간에서 가장 높았는데 (Figure 16), 이 결과로부터 F/P의 몰비가 높을수록 접착제의 완전경화를 위해 퇴적시간의 연장이 필요할 것으로 생각된다. 한편, Figure 15에서 보는 바와 같이 OK/1.8-PF로 접착된 무늬목의 포름알데히드 방산량은 열압시간의 연장과 함께 증가하였는데 이 결과는 열압시간과 포름알데히드 방산량 사이에 관계에서 언급했듯이 과도한 열압에 따른 접착층의 열화에 의해 기인한 것으로 추측된다. 또한 열압시간 연장에 따른 OK/2.1-PF로 조제된 무늬목의 포름알데히드 방산량의 감소는 열압시간의 연장과 함께 접착제의 경화정도가 향상된 결과라 생각되며, OK/2.4-PF를 적용시킨 무늬목의 포름알데히드 방산량은 열압시간에 대해 영향을 받지 않았는데 이 결과는 F/P의 몰비가 높을 경우 그 접착제의 경화를 위해 긴 열압시간이 필요하며 본 연구에서 조사된 90-120초의 열압시간 내에서는 OK/PF-2.4의 경화를 촉진시키기에 충분치 않아 나타난 결과라 생각된다.

퇴적시간별 열압시간에 따른 포름알데히드 방산량의 변화를 Figure 16에 나타내었다. 예를 들면, 포름알데히드 방산량은 0분 및 10분의 퇴적시간에서는 열압시간의 연장과 함께 감소하였는데, 이는 OK/PF가 0분 또는 10분의 퇴적시간을 통해 적정 유동성을 보유함으로써 열압시간의 연장과 함께 경화 정도가 향상되어 얻어진 결과로 추측된다. 20분의 퇴적시간에서 포름알데히드 방산량은 열압시간의 연장과 함께 증가하였으며 0분 및 10분의 퇴적시간에 비교하면 낮은 것으로 조사되었는데 이 결과는 OK/PF가 20분의 퇴적시간동안 접착제 내의 많은 수분이 증발되어 유동성이 저하됨으로써 접착제의 경화가 지연되어 포름알데히드 방산량이 증가한 것으로 추측된다. 따라서 퇴적시간, 열압시간, 포름알데히드 방산량 상호간에는 밀접한 상관성이 있었으나 보다 더 세밀한 시험이 필요한 것으로 판단된다.

라. 결론

두부비지 접착제를 이용하여 고밀도 섬유판에 참나무 무늬목을 접착시킨 목질마루판의 평면 인장강도는 KS F 3126에서 지정한 최소값인 0.4 N/mm^2 를 상회하였다. 또한 그 보드의 평면인장강도는 F/P 몰비와 열압시간이 증가할수록 감소하였으나, 퇴적시

간에 의해서는 영향을 받지 않았다. 준내수 조건에서 노출시킨 목질마루판의 접착능은 2.4의 F/P 몰비와 90초의 열압시간에서 가장 낮았으며 퇴적시간별 차이는 없는 것으로 조사되었다. 두부비지 접착제로 제조된 모든 목질마루판의 포름알데히드 방산량은 E0 수준 (0.5 mg/L)에 접근하였으며, OK/2.1-PF과 20분의 퇴적시간이 적용된 보드에서 가장 낮은 것으로 나타났다. 상기 결과를 종합하면 목질마루판 제조를 위한 본 연구상 두부비지 접착제의 최적 제조 및 적용조건으로는 2.4-PF, 20분의 퇴적시간, 그리고 120초 이상의 열압시간이 필요할 것이라는 결론을 얻었다. 한편 두부비지 접착제로 제조한 목질마루판의 접착성능과 포름알데히드 방산량은 KS 규격에서 요구하는 E1 수준의 최소치를 모두 상회하였으나, 이 접착제의 상용화를 위해 접착능의 향상과 포름알데히드 방산량의 저감을 위한 연구가 필요할 것으로 생각되며, 또한 목질마루판의 제조 공정상 열압시간의 단축을 위한 접착제의 고형분 함량 향상 및 점도 저하를 위한 연구, 그리고 이렇게 조제된 두부비지 접착제의 접착성능과 목질 재료로의 침투 정도 간의 관계를 확인하는 현미경적 관찰이 필요할 것으로 생각한다.

3. 고밀도 섬유판에 무늬목 접착을 위해 화학적으로 개량된 비지와 폐놀-리솔시놀수지 접착제로 합성한 접착제의 접착성능

가. 서론

석유화학계 합성수지 접착제는 목재산업계, 특히 목질계 판넬 제조에 보편적으로 이용되고 있으나, 석유화학제품의 가격이 급상승하고 석유화학계 합성수지 접착제로부터 방출되는 휘발성 유기 화합물과 연관된 심각한 환경문제로 인해 친환경적인 새로운 접착시스템의 개발 필요성이 대두하게 되었다. 목재접착용으로 사용하기 위해 탄수화물, 단백질, 탄닌, 리그닌과 같은 재생자원으로 석유화학계 제품을 대체하려는 시도가 다수 있었으나 낮은 접착력과 내수성으로 인해 산업적인 용도로 사용하기에는 상당한 문제점을 갖고 있다. 최근 친환경 목재접착제를 생산하기 위해 재생가능한 자원의 이용에 대한 관심이 다시 고조되고 있다. 이중 대두로부터 추출된 단백질이 가장 주목을 끌고 있는데 이는 콩이 매년 수확되는 곡물로서 세계각지에서 재배되는 가장 양이 풍부하고 재생가능한 농산물이기 때문이다. 목재 접착제로서 대두 단백질의 사용은 성공적이었지만, 국내에서는 높은 원료비용과 원자재 수급의 곤란으로 현재 목재 접착제의 원료로써 사용되지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 미세하게 파쇄한 대두로 두부와 두유를 만들고 남은 부산물인 비지를 접착제의 원료로 사용하였는데, 이유는 접착제 원료로써 풍부하게 공급받을 수 있으며, 매우 낮은 가격 또는 무상으로 공급이 가능하기 때문이다. 국내에서는 2004년을 기준으로 약 310,000톤의 비지가 두부제조 후 발생되었지만, 대부분의 비지는 폐기물로 간주되어 매립되거나 소각되고 있다. 그러나 건조된 비지는 27%의 단백질, 53%의 탄수화물과 섬유질, 12%의 지방, 8%의 회분을 함유하고 있으며 이중 비지의 단백질과 탄수화물은 접착제의 구성성분으로서의 사용이 가능하다.

목질재료를 접착할 때 만족할만한 성질을 갖는 비지계 접착제를 만들기 위해서는 비지의 물리적, 화학적 성질을 개량하는 것이 필요하다. 비지를 알칼리, 또는 산으로 가수분해시키면 비지에 이런 성질을 부여하는 것이 가능하다. 따라서 본 연구는 마루판 제조를 위하여 고밀도 섬유판에 화장 단판을 붙이기 위한 비지계 접착제의 성능을 구명하기 위하여 수행하였다. 이렇게 조제된 비지계 접착제는 일반 목재 접착제와 같이 석유화학계 성분의 의존도를 낮추기 위하여 접착제를 합성할 때 비지 가수분해물의 첨가비율을 높여서 제조하였다.

나. 재료 및 방법

(1) 재료

(주) 한솔 홈데코로부터 두께 9.0mm, 폭 75mm, 길이 300mm의 고밀도 섬유판 (High-density Fiberboard)을 분양받아 대판재료로 사용하였다. 또한 (주) 신광산업으로부터 두께 0.45mm의 참나무 무늬목 단판을 구입하여 표면재로 사용하였으며 이 단판을 길이 300mm, 폭 80mm로 재단하고 70°C의 온도에서 함수율이 5%에 도달할 때 까지 건조시켰다.

비지는 CJ 식품회사로부터 분양받아 목재용 접착제 합성에 사용하였다. 덕산화학으로부터 공업용 페놀, 리솔시놀 및 포름알데하이드 (37%)를 구입하여 페놀-리솔시놀 접착제 합성에 사용하였다. 비지가수분해용으로는 가성소다와 황산을 사용하였다.

(2) 접착제의 제조

페놀-리솔시놀수지 접착제는 Lisperguer와 Backer의 방법을 사용하여 제조하였다. 합성된 접착제는 다시 95°C에서 120분간 환류 냉각기에서 반응시켰으며 최종 고형분 함량은 55%, 점도는 800m·Pa·s로 나타났다.

비지를 가수분해시키기 위해 우선 비지를 70°C의 오븐에서 24시간 건조시킨 다음 건조된 비지를 갈아서 60mesh를 통과한 분말상의 것을 원료로 사용하였다. 전건무게 200g의 비지를 1%-황산 용액 (AC) 340ml와 1%-가성소다 용액 (AK) 340ml 로 80°C에서 60분간 가수분해 시켰다.

비지계 접착제의 합성은 페놀-리솔시놀 수지 접착제에 비지가수 분해물(AC/AK)에다 무게비로 각각 (35/35)/30, (40/40)/20, (45/45)/10 으로 하여 제조하였다. 페놀-리솔시놀 수지 접착제에 비지가수 분해물(AC/AK)을 가한 후 잘 혼합되도록 60°C에서 5분간 저어주었다. 합성된 각 접착제를 도포량 300g/m² 로 하여 고밀도 섬유판에 붓으로 도포하였다.

(3) 시험편제작 및 시험

고밀도 섬유판에 접착제를 도포한 후 그 위에 무늬목을 붙여 마루판을 제조하였

다. 개방집결시간은 상온에서 0, 10, 20분으로 하였으며 이후 각 시험편에 대하여 압력 7kg/cm^2 의 조건에서 압체시간은 90초와 120초를 적용하여 압체하였다. 압체 후 각 시험편은 시험시까지 조습실에서 조습처리하였다.

접착력 시험을 위해 $7.5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 크기로 시험편을 재단하고 KS F 3126에 제시된 평면인장 시험법에 의거하여 시험하였다. 비지계 접착제의 접착강도를 측정하기 위하여 상태 접착력 시험과 내수 접착력시험을 실시하였다. 먼저 만능강도 시험기로 상태조건에서 10개의 시험편에 대한 강도시험을 실시하여 평면인장강도를 측정하였다. 다른 10개의 시험편에 대해서는 온도 70°C 조건에서 두 시간동안 물에 침지시킨 다음 온도 60°C 의 오븐에서 3시간 건조시켰다. 내수시험편의 접착성능은 박리율을 육안으로 측정하여 결정하였다. 박리율은 무늬목과 고밀도 섬유판사이의 접착층에서 박리된 길이에 따라 다음과 같이 네 가지 단계로 구분하였다. 즉, 박리된 접착층의 길이가 총 접착층의 10% 이하, 30%, 50%, 50% 이상으로 구분하여 각각 최우수, 우수, 보통, 나쁨으로 판정하였다. 포름알데히드 방산량을 측정하기 위하여 $15\text{cm} \times 5\text{cm}$ 크기의 시험편을 준비하여 시험편의 측면을 실링테이프로 밀봉하였다. 시험편의 포름알데히드 방산량은 24시간 테시케이 터법에 의하여 측정하였다 (Figure 17).

(4) 실험설계

본 실험은 비지계 접착제로 접착한 마루판의 접착강도를 측정하기 위하여 설계되었다. 비지계 접착제의 세 요소 - PRF 첨가량, 열압시간, 집결시간 - 로 3×3 요인실험으로 설계되었다.



Figure 17. Desiccator method and glueline bonding strength configuration.

Table 13. Wet adhesive strength ^{a, b} of okara-based resins.

Press time	90 sec			120 sec		
	0 min	10 min	20 min	0 min	10 min	20 min
90/10	0/0/0/10 ^c	0/0/0/10	0/0/0/10	0/0/0/10	0/0/0/10	0/0/0/10
80/20	0/0/0/10	0/0/3/7	0/0/2/8	0/0/1/9	0/1/4/5	0/1/2/7
70/30	1/2/3/4	1/1/3/5	1/0/3/6	2/3/4/1	2/2/4/2	2/3/2/3

* Specimens for the determination of wet adhesive strength were soaked in 70°C water for 2 hours, and then placed in 60°C oven for 3 hours.

^a Wet bond quality of the specimens was visually checked by wood failure.

^b The wood failures are judged by the determination of delaminated area between fancy veneer and HDF, such as excellent (less than 10%), good (less than 30%), fair (less than 50%) and poor (more than 50%).

^c x/x/x/x means the number of specimens in which the state of delaminated area are excellent, good, fair and poor, respectively.

다. 결과 및 고찰

비지계 접착제는 페놀-리솔시놀 수지 접착제와 비지가수 분해물을 무게비로 각각 90/10, 80/20, 70/30 으로 하여 합성시켜 제조하였다. 합성된 접착제의 pH는 6.4-7.2 정도였으며 고형분의 함량은 27-31% 정도였다. 또 합성된 접착제는 고밀도 섬유판에 쉽게 도포가 가능한 적정 점도를 나타내었다.

(1) 비지계 접착제의 상태접착력

Figure 18은 PRF에 대한 배합비율, 집결시간 및 열압시간과 같은 실험요인이 비지계 접착제의 상태접착력에 미치는 영향을 보여주고 있다. 고밀도 섬유판에 비지계 접착제로 무늬목을 접착한 시험편의 평면인장강도는 PRF 함유량이 증가함에 따라 증가하였다 (10%-20%: p= 0.01, 20%-30%: p= 0.01). 이 결과는 PRF 함유량이 높은 비지계 접착제가 PRF 함유량이 낮은 비지계 접착제보다 경화된 접착층에서 가교결합이 증대되었음을 나타내고 있다.

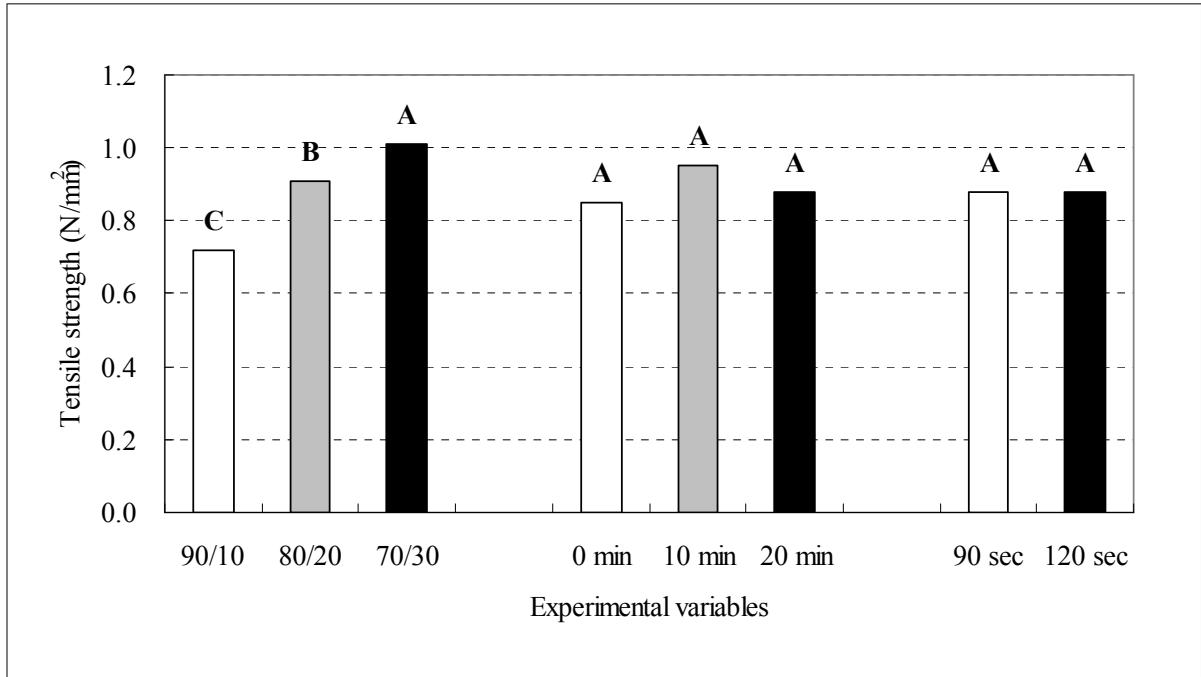


Figure 18. Effects of each experimental variable on the dry adhesive strength of okara-based resins.

집결시간은 상태접착력에 영향을 미치지 못하였다 (0분-10분: $p = 0.06$, 10분-20분: $p = 0.14$). 그러나 비지계 접착제에서 각 집결시간에서 PRF의 배합비에 따른 영향을 분석한 결과 상태접착력에서 차이를 보였다 (Figure 19). 10분 집결시간에서 접착력은 PRF의 배합비가 증가할수록 증가한 반면 집결시간없이 접착한 경우 PRF 배합비가 20%에서 30%로 증가한 경우에만 증가하였다. 이 결과는 목재 조직의 내부로 비지계 접착제의 과다침투에 따른 영향으로 보인다. 이는 0분 집결시간에서 비지계 접착제의 유동성이 매우 높아 열압기간동안 접착제가 목재 내로 과다침투하기 때문인 것으로 보인다. 20분 집결시간에서 상태접착력은 PRF 배합비가 10%에서 20%로 증가함에 따라 증가하였지만, 배합비가 이 이상으로 증가할수록 강도는 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 높은 PRF의 배합비와 긴 압체시간은 비지계 접착제의 조기경화에 따른 영향과 밀접한 연관성을 갖고 있기 때문으로 보인다. 즉 비지계 접착제의 수분이 20분 집결시간동안 과다하게 증발되어 접착제의 유동성이 저하되거나 목재 내로 침투가 저하되어 접착력이 저하된 것으로 생각된다.

열압시간의 연장은 비지계 접착제의 상태접착력에 영향을 미치지 못하였지만 ($p = 0.49$), 각 열압시간에서 PRF 배합비율에 의해 영향을 받는 것으로 나타났다 (Figure 19). 90초 열압시간에서 10%와 20% 배합비를 가진 접착제 간에는 유의성이 없었으나, 배합비가 20%에서 30%로 증가함에 따라 상태접착력은 증가하였다. 120초 열압시간에서는 배

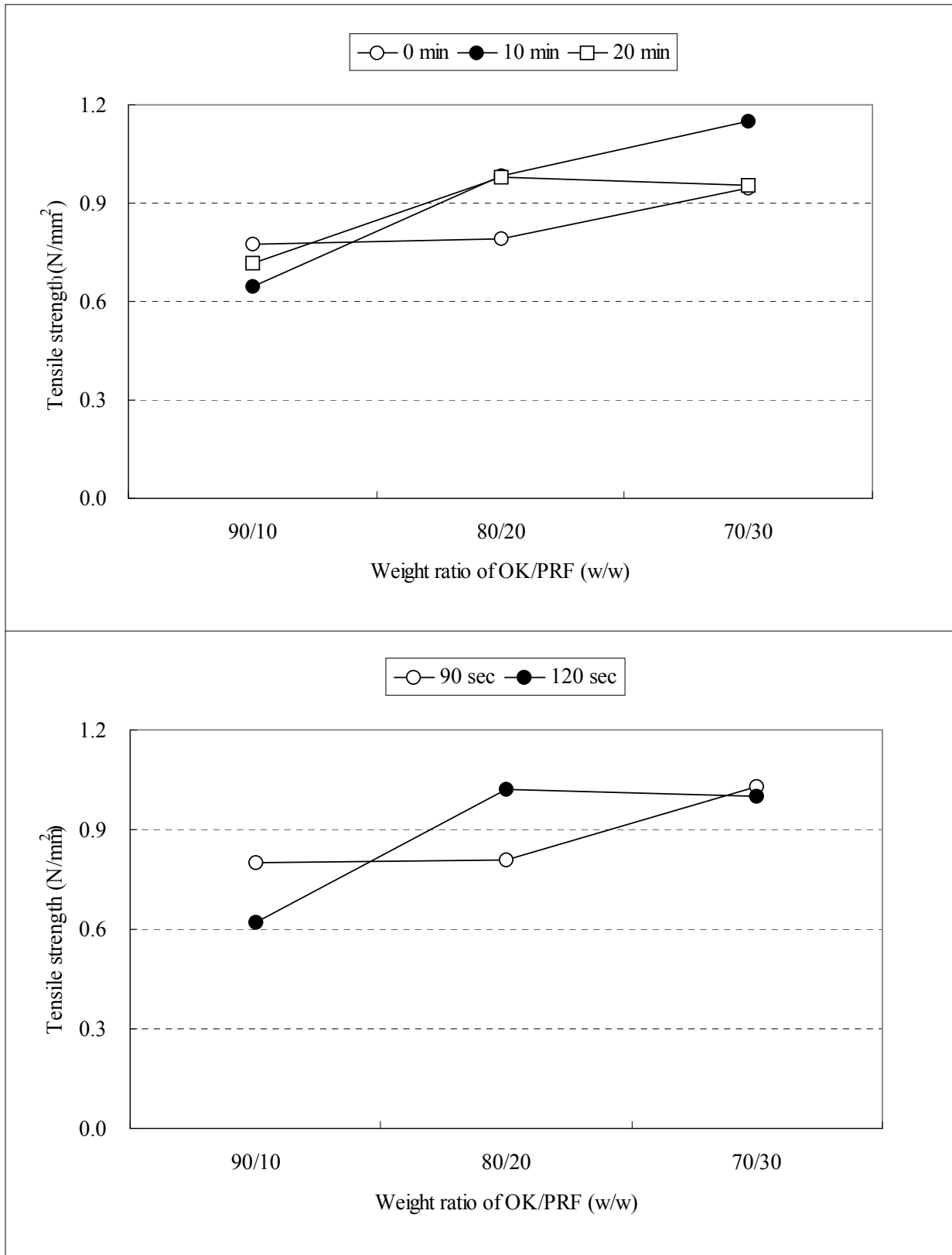


Figure 19. Interaction effects of weight ratio of OK to PRF and assembly time (top) and weight ratio of OK to PRF and press time (bottom) on the dry adhesive strength of okara-based adhesive resins.

합비가 10%에서 20%로 증가함에 따라 상태접착력은 증가하였지만 배합비가 20%에서 30%로 증가함에 따른 상태접착력 증가하지 않는 것으로 나타났는데, 이 결과는 비지계 접착제가 만족할 만한 접착력을 얻기 위해서는 120초 열압시간과 최소 20%의 PRF 첨가가 필요한 것임을 보여주고 있다.



Figure 20. Images of specimens prepared for the determination of wet wood failure – excellent (top), good/fair (middle) and poor (bottom).

(2) 내수실험에 의한 접착층의 박리

Figure 20는 내수시험에 따른 접착층의 박리결과를 보여주고 있다. 고밀도 섬유판에 비지계 접착제로 무늬목을 접착한 시험편의 내수실험에 의한 접착층의 박리시험(WWF) 결과는 표 13에 나타내었다. 집결시간과 압체시간의 증가에도 불구하고 90/10의 비율로 합성된 접착제의 WWF는 50%를 초과하지 않는 것으로 나타났으나, PRF의 함유비율이 증가함에 따라 WWF가 개선될 수 있음을 보여주었다. 특히 70/30의 비율로 합성된 접착제로 접착된 마루판 시험편의 반 이상이 WWF 50%를 초과하는 것으로 나타났다. 이 시험편의 박리율은 10분의 집결시간과 120초의 압체시간에서도 우수한 결과를 보여주었다. 이 결과는 접착제의 경화정도 차이로 인한 것으로 사료된다. 즉 PRF 배합비율이 높아지면 비지계 접착제의 경화정도를 더 높아지게 되며, 더욱 중요한 실험 결과는 적

절한 집결시간과 긴 열압시간은 비지계 접착제의 내수접착력을 향상시키는 것으로 조사되었다.

Table 14. Formaldehyde emission^a of flooring board bonded with okara-based adhesive resins (unit: mg/L).

Press time	90 sec			120 sec		
Assembly time	0 min	10 min	20 min	0 min	10 min	20 min
90/10	0.75 ^b	0.65	0.60	0.61	0.70	0.65
80/20	0.78	0.84	0.78	0.74	0.79	0.79
70/30	0.72	0.77	0.77	0.77	0.81	0.84

^a Formaldehyde emission of specimens was measured by 24-hour desiccator method.

(3) 비지계 접착제의 포르말린 방산량

Table 14는 고밀도 섬유판에 비지계 접착제로 무늬목을 접착한 시험편의 포르말린 방산량의 평균치를 보여주고 있다. 비지계 접착제로 무늬목을 접착한 모든 시험편의 포르말린 방산량은 KS F 3106에서 규정된 E0 (평균방산량 0.5mg/L)급에 접근하는 결과를 보여주었다. 90초와 120초로 압체된 시험편의 포르말린 방산량은 각각 0.73mg/L, 0.74mg/L로 측정되었으며, 압체시간에 따른 포르말데히드 방산량에 차이가 없는 것 ($p=0.42$)으로 나타났다. 포르말린 방산량에 미치는 집결시간의 영향을 조사한 결과, 0분과 10분의 집결시간 간에는 차이가 없었으나 ($p=0.07$), 20분의 집결시간에서는 감소하는 경향을 보여주었다 ($p=0.04$). 이 결과는 접착제의 경화정도는 집결시간이 길어질수록 증가하며 경화가 잘된 접착제는 포르말린 방산량 감소에 기여하고 있음을 보여주고 있다. 그림 5에서 보듯이 마루판으로부터 방출되는 포르말린 방산량은 PRF 배합비가 10%에서 20%로 증가함에 따라 증가하였지만 ($p=0.01$), 20%와 30% 배합비 간에는 유의성이 없었다 ($p=0.36$). 비지계 접착제에서 PRF의 함유비율이 증가함에 따라 포르말린 방산량이 증가하는 것은 놀라운 일은 아니다. 또 90/10, 80/20의 배합비를 가진 접착제로 제조한 마루판의 포르말린 방산량은 집결시간이 10분에서 20분으로 증가함에 따라 감소하였지만, 70/30의 비율로 합성된 접착제로 접착된 마루판의 포르말린 방산량은 20분 집결시간에서 약간 증가하는 경향을 보여주었다 (Figure 21). 이 결과는 70/30의 비율로 합성된 접착

제는 완전히 경화가 이루어지지 않아 다른 관능기와 반응하지 않은 유리 포름알데하이드가 여전히 접착층에 존재하고 있기 때문으로 보인다. 따라서 PRF에 대한 비지 가수분해물의 혼합비율이 접착력 뿐만 아니라 포르말린 방산량에도 중요한 역할을 하는 것으로 보인다. 이런 경향에 대한 보다 세밀한 추가 연구가 필요하다고 생각된다.

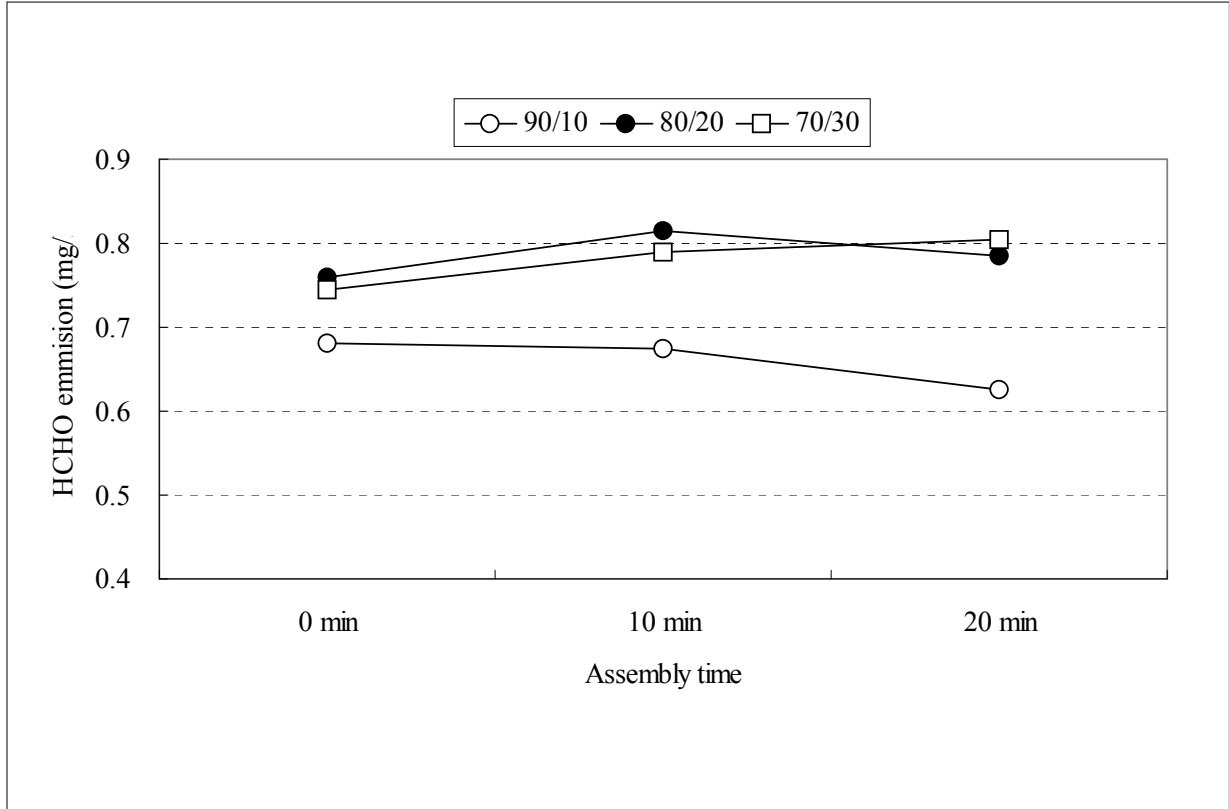


Figure 21. Interaction effects of PRF levels in OK/PRF resins and assembly time on the formaldehyde emission.

라. 결론

고밀도 섬유판에 무늬목을 접착한 마루판의 표준은 아직 국내에서 제정되어 있지 않았으므로, 본 실험의 결과는 무늬목을 접착시킨 합판 (KS F 3126)의 표준규격에 따라 분석하였다. 고밀도 섬유판에 비지계 접착제로 무늬목을 접착한 시험편의 상태접착력은 대부분 마루판에 관한 KS 규정치인 0.7N/mm^2 을 초과하였다. 압체시간과 집결시간은 상태접착력에 영향을 미치지 못하였지만, PRF 함유비율이 증가함에 따라 접착력은 증가하였다. 20분의 집결시간과 120초의 압체시간에서 내수시험에 따른 박리율은 개선되는 경

향을 나타내었다. 고밀도 섬유판에 무늬목을 접착시킨 마루판의 포르말린 방산량은 KS F 3106에서 규정된 E0급에 접근하는 결과를 보여주었다. PRF 함유량이 높을수록 또한 집결시간이 짧을수록 마루판의 포르말린 방산량은 증가하였지만, 긴 열압시간은 70/30의 배합비를 가진 접착제로 접착한 마루판의 포르말린 방산량은 감소하였다. 비지계 접착제는 KS 기준을 초과하는 것으로 나타났으나 접착제가 상용화되기 위해서는 내수시험에 따른 박리율 향상과 포르말린 방산량을 감소시킬수 있는 추가 연구가 요구된다. 또한 여러 경화조건에 따른 PRF와 비지가수분해물의 배합비는 접착제의 접착능과 포름알데히드 방산량을 개선할 수 있는 효율적인 방법으로 사료된다. 따라서 향후 이 분야에 대한 지속적인 연구가 더욱 필요할 것으로 보인다.

4. 비지의 효소 가수분해물과 페놀수지 접착제를 혼합한 접착제의 인장전단강도

가. 서론

요소(UF), 페놀(PF) 및 멜라민(MF) 수지 접착제는 목재공업에서 성능과 가격, 작업성이 우수하여 주로 쓰이는 접착제로 자리잡고 있지만 포르말린방산으로 인해 인체에 유해한 화학물질로 간주된다. 여기에다 유가는 급등락을 반복하고 있어 이 영향으로 수급이 불안정하여 재생가능한 자원, 폐잔재로부터 환경친화적인 접착제 개발의 필요성이 대두되었다.

천연자원으로부터 개발된 접착제는 상대적으로 낮은 접착력과 내수성으로 인해 사용이 제한되었다. 가장 양이 많은 재생가능한 농산물중의 하나인 콩을 이용한 접착제에 대한 연구작업이 다수 진행되었으며 이중 일부는 상용화되었다. 하지만 국내에서는 높은 원료비용과 자재수급의 곤란으로 인하여 잘 사용되지 않고 있다.

한국에서 콩은 두부와 콩음료를 만드는데 주로 사용되고 있으며 원료인 콩의 대부분은 수입에 의존한다. 두부와 콩음료를 만들고 남은 비지는 폐기물로 간주되어 대부분 버려진다. (2004년도 기준 310,000톤). 하지만 건조된 비지는 단백질 27%, 당과 섬유질 57%, 지방 12%, 회분 8%를 함유하고 있어서 접착제의 원료로서 잠재성이 매우 크다. 비지에 포함된 단백질과 당은 접착제의 구성성분으로 사용이 가능하다. 이를 위해서 비지를 더 나은 물리적, 화학적 성질을 가지도록 개량하는 것이 필요하다. 비지를 알칼리, 또는 산으로 가수분해를 시키면 이들 성질의 개선이 가능하다.

본 연구에서는 전처리된 비지와 페놀수지 접착제를 사용하여 비지를 접착제의 하나의 성분으로 구성하여 접착제를 제조하고 이 접착제의 성능을 랩 인장 전단강도시험(lapshear tensile strength testing)에 의하여 측정하였다.

나. 재료 및 방법

(1) 재료

두께 2.1mm의 낙엽송 단판을 인천소재 나성교구(주)로부터 구입하여 접착제 강도

성능 시험편 제작용으로 사용하였다. 낙엽송 단판을 길이 350mm, 폭 80mm로 재단하여 향온항습기에서 함수율이 7%에 도달할 때 까지 건조시켰다.

비지는 CJ 식품회사로부터 분양받아 사용하였으며 페놀수지 접착제는 실험실에서 합성하여 사용하였다.

(2) 접착제 성분으로 전환시키기 위한 비지의 가수분해

두부비지를 오븐에서 70°C의 온도로 24시간동안 건조시켰으며, 건조된 비지를 갈아서 60mesh를 통과한 분말상의 것을 원료로 사용하였다. 분말상의 비지에 대해 pH 5에서 50°C로 12시간 동안 Celluclast를 비지무게에 대해 2.5%를 가하여 가수분해한 후 pH 3.5-4인 조건을 제외하고 celluclastdhk 같은 온도 및 시간으로 Pectinex를 2.5%를 가하여 가수분해를 완료하였다.

(3) 접착제의 제조

페놀수지 접착제 (PF)를 합성한 후 이를 비지 가수분해물과 혼합하여 접착제의 제조를 완료하였다. 가교제로 사용된 PF는 1몰의 페놀과 2.1몰의 포름알데하이드를 75±2°C에서 90분간 반응시킨 후 95±2°C에서 60분간 추가적으로 반응시켜 조제하였다. 혼합비율은 전건무게 기준으로 페놀수지에 대한 비지 가수분해물의 고형분 함량 비율을 각각 90:10, 80:20로 하여 제조하였다. 두 성분을 섞은 후 잘 혼합되도록 5분간 저어주었다.

(4) 접착력 시험용 시험편제작 및 시험

접착력 시험을 위한 랩조인트 시험편은 Figure 22와 같이 준비하였다. 각 단판스트립을 길이 100mm, 폭 25mm로 절단하고 한쪽 단판스트립의 랩 조인트영역 (25mm × 25mm)에 제조된 접착제를 도포량 350g/m²로 도포하고 퇴적시간을 5분, 10분, 20분 세가지 조건으로 하여 압착하였다. 압착조건은 압력을 7kg/cm²로 하고 온도 130°C 조건에서 열압기에서 90초간 압착하였다. 제조된 시험편은 함수율 12%에 도달할때 까지 온도 20°C, 상대습도 65% 조건에서 조습처리하였다.

함수율 12%의 평형상태에 도달한 시험편은 재료시험기에서 1mm/min의 하중속도로 각 조건별로 10개씩 준비하여 상태인장전단강도를 측정하였다 (Figure 23). 같은 수의

시험편에 대하여 준내수시험법을 적용하여 70°C 물에서 2시간 침지시킨 후 60°C 오븐에서 건조시킨 다음 상태인장전단강도 시험과 같은 조건에서 준내수 인장전단강도를 측정하였다. 두 조건의 시험에서 각 목과율을 눈으로 측정하여 5%단위로 산정하였다.

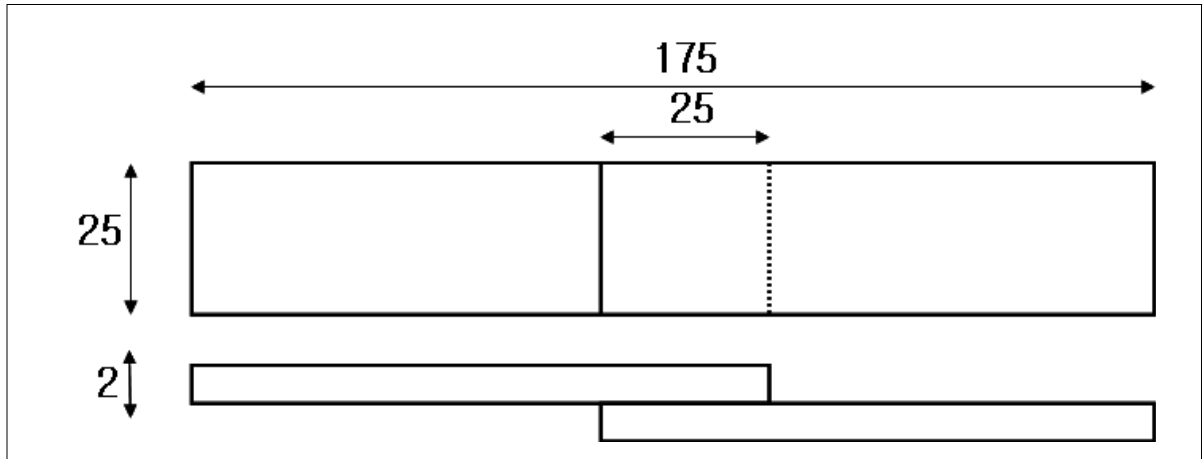


Figure 22. Geometry of lap joint shear tensile test specimen (unit: mm).



Figure 23. Test configuration for measuring lap joint shear tensile strength.

다. 결과 및 고찰

(1) 상태접착력

랩전단강도는 집결시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보여주었으며, 이 경향은 두 종류의 접착제 모두에서 관찰되었다 (Figure 24, Figure 25). 집결시간의 증가에 따른 강도증가형상은 PF와 비지가수 분해물 80/20 조합에서 더욱 현저하게 나타났다. PF 배합비에 따른 영향에서는 모두 90/10배합비가 80/20 배합비보다 더 높은 강도적 성질을 보여주었는데 (Figure 26), 이는 PF 배합비가 높을수록 배합비가 낮은 경우에 비하여 경화된 접착층에서 증가된 가교결합성능 때문인 것으로 사료된다.

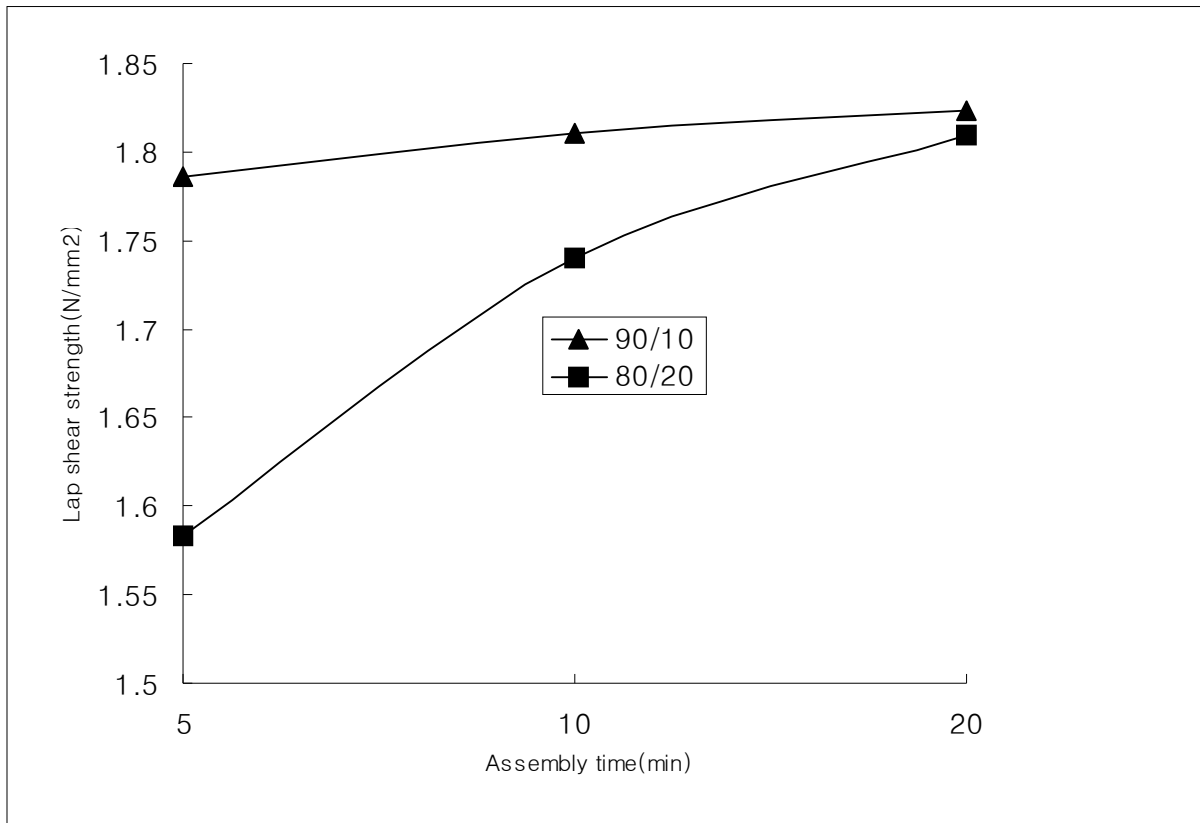


Figure 24. Lap shear tensile strength of modified adhesives.

(2) 준내수 접착력

준내수 시험조건에 따른 랩전단강도는 상태시험조건에서와는 달리 집결시간이 증가함에 따라 증가하는 경향은 뚜렷하지 아니하였으며 거의 비슷한 강도성능을 나타내었다. 준내수 접착력은 상태 접착력보다는 낮았지만 그 차이는 크게 나타나지 않았다 (Table 15).

준내수강도 보유율은 각각 93%, 93%, 88%로 나타났으며 집결시간 20분에서 가장 낮은 보유율을 나타내었다. 80/20 비율로 조제한 접착제에서 준내수 실험은 처리조건에 의해 시험재료의 손상이 심하게 나타나 분석자료에서는 제외하였다.

Table. 15. Comparison of dry/wet lap shear tensile strength of 90/10 formulated adhesives.

Assembly time (min)	Dry strength (N/mm ²)	Wet strength (N/mm ²)	strength ratio (wet/dry)
5	1.786	1.667	0.93
10	1.811	1.680	0.93
20	1.823	1.600	0.88

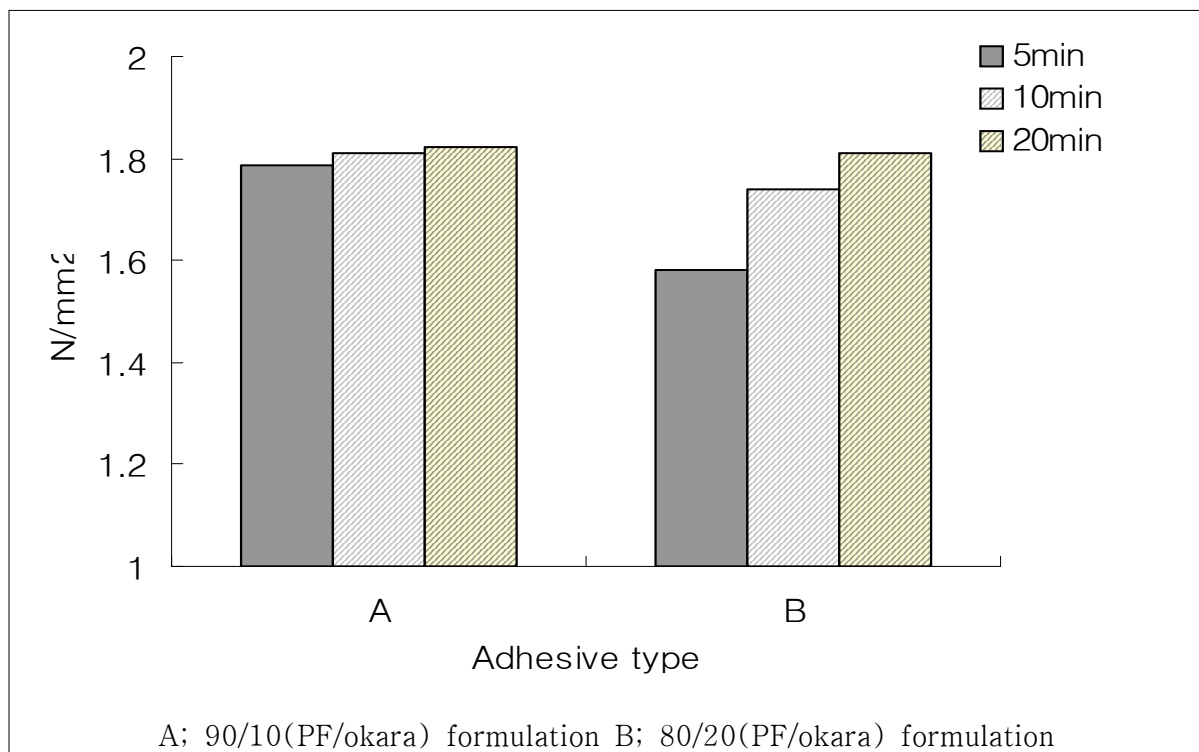


Figure 25. Lap shear tensile strength of modified adhesives.

라. 결론

상태접착력 및 준내수접착력 모두 KSF 3101 보통합판의 인장 전단 접착력 최대 기준강도인 0.6N/mm² 를 초과하는 것으로 나타나 비지가 목재용 접착제의 주요성분으로 사용될 수 있음을 보여주었다.

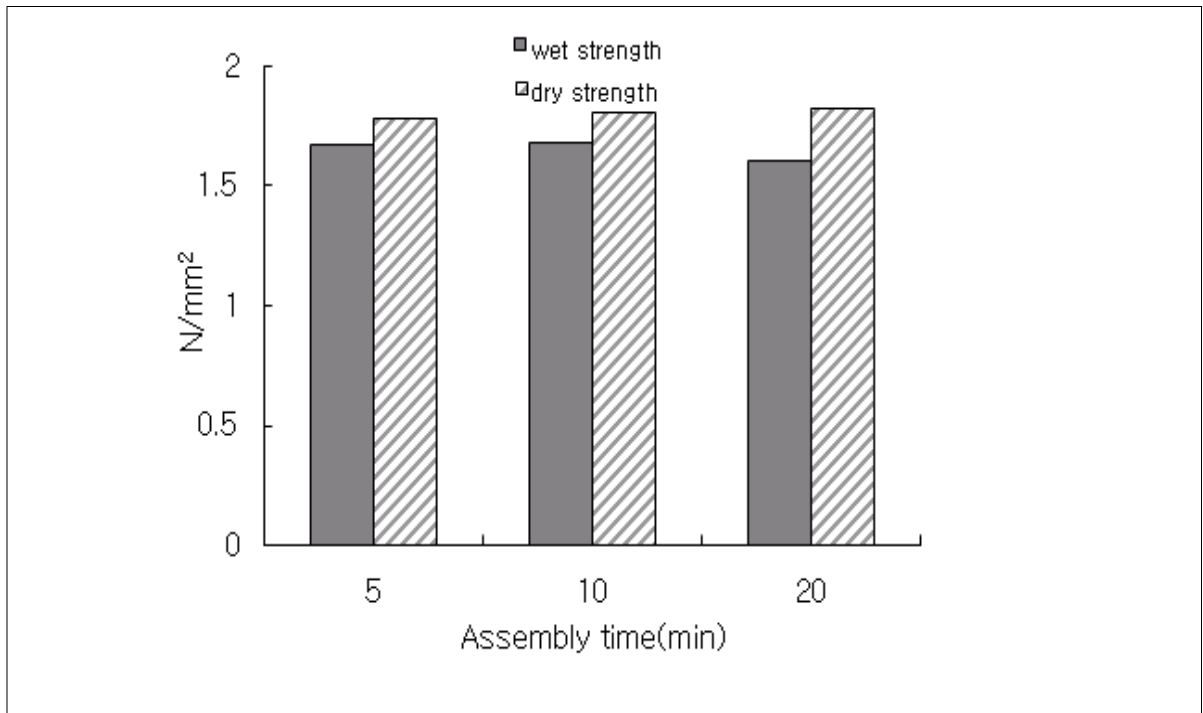


Fig. 26. Comparison of dry/wet lap shear tensile strength of 90/10 formulated adhesives.

5. 두부비지 접착제를 이용한 남부소나무 합판 및 중밀도섬유판의 제조

가. 서론

두부비지를 이용한 환경친화적인 접착제를 조제하기 위하여 황산, 가성소다, 효소로 두부비지의 가수분해를 실시하였다. 두부비지를 가수분해한 목적은 두부비지의 주요성분인 단백질과 탄수화물의 관능기를 활성화 및 노출정도를 증가시킴으로써 가교제로 사용된 PF prepolymer와 가교정도를 증대시키기 위해 실시하였다. 이렇게 조제된 접착제를 사용하여 남부소나무 합판, 중밀도섬유판 제조에 적용하였으며 제조된 판상재료의 물성 및 포름알데히드 방산량을 측정함으로써 접착제의 사용가능성을 확인하였다.

나. 재료 및 방법

두부비지로 조제한 접착제의 구조용 합판으로써 적용가능성을 확인하기 위하여 남부소나무를 이용하여 3매 합판을 제조하였다. 접착제는 80°C에서 1% 및 5%의 산 (황산)과 알칼리 (수산화나트륨)를 이용하여 가수분해한 비지에 다양한 PF prepolymers (45cps, 190cps, 560cps)를 고형분 함량 기준으로 70:30으로 반응시켜 조제하였으며 조제된 접착제를 심층 단판 양면에 각각 20g을 적용한 후 30분의 폐쇄되적시간으로 조절하였다. 접착제가 적용된 단판들을 150°C에서 14.4ton의 압력으로 8분 및 10분간 열압을 가하여 합판을 제조하였으며 제조된 합판은 US Product Standard 1-95에 의하여 인장전단강도 및 목과울를 측정하였다.

두부비지를 1%의 산과 1%의 알칼리로 가수분해한 후 저점도 (25cps)의 phenol formaldehyde (PF) prepolymer를 이용하여 접착제를 조제하였으며 그 접착제는 고형분 함량은 70%의 두부비지와 30%의 PF prepolymer를 반응시켜 조제하였다. 그 접착제를 실험실용 분사기를 이용하여 목섬유에 분사한 후 200°C의 열압온도, 60 ton의 압력으로 중밀도섬유판을 제조하였으며 강도 및 치수안정성을 ANSI A 208.2 규격에 의거하여 측정하였다. 그 결과에 따라 두부비지 접착제가 중밀도섬유판 및 삭편판 제조에 사용이 가능한지 알아보았다.

다. 결과 및 고찰

(1) 남부소나무 합판

(가) 비지의 가수분해를 위해 사용된 산 및 알칼리 농도의 영향

Table 16은 두부비지의 가수분해물을 이용하여 조제한 접착제를 남부소나무 단판에 적용시켜 얻은 인장전단강도와 목과율을 나타내었다. 1%의 산과 알칼리로 가수분해한 비지와 PF prepolymer로 조제한 접착제를 이용하여 제조한 합판의 인장전단강도 및 목과율은 303psi와 64%로 5%의 산과 알칼리로 가수분해한 비지와 PF prepolymer로 조제한 접착제를 이용하여 제조한 합판의 인장강도 및 목과율 (227psi와 45%)에 비해 높았으며, 특히 습윤상태 (30분 감압과 30분 가압)에서 측정된 전단인장강도 및 목과율도 1%의 농도에서 가수분해한 비지를 이용한 접착제 (109psi와 41%)에서 5%의 농도에서 가수분해된 비지를 이용한 접착제 (89psi와 21%)보다 높았다. 즉 비지를 접착제의 원료로 이용하기 위해 실시하였던 가수분해는 낮은 농도에서 실시해야 하며 그 이유는 가혹한 조건에서의 가수분해는 비지내 단백질 및 탄수화물의 고유 접착능력을 저하시킴으로써 발생하는 결과라고 생각되며 결과적으로 비지를 접착제 원료로써 이용하기 위해 낮은 농도의 산 및 알칼리상태에서 가수분해를 실시해야 할 것으로 사료된다.

Table 16. Adhesive gluebond properties of southern pine plywood bonded with okara-based adhesive resins.

	1% Acid + 1% Alkali		5% Acid + 5% Alkali	
	8 min	10 min	8 min	10 min
45cps PF				
Dry shear strength (psi)	299	327	215	197
Dry wood failure (%)	74	50	47	59
Wet shear strength (psi)	143	120	93	82
Wet wood failure (%)	57	59	23	41
190cps PF				
Dry shear strength (psi)	256	285	206	219
Dry wood failure (%)	63	63	45	49
Wet shear strength (psi)	102	110	77	91
Wet wood failure (%)	20	46	15	22
560cps PF				
Dry shear strength (psi)	340	312	287	240
Dry wood failure (%)	70	66	31	37
Wet shear strength (psi)	65	116	58	131
Wet wood failure (%)	13	50	12	12

(나) PF prepolymer의 영향

비지 가수분해물에 가교제로 첨가되는 PF prepolymer에 따른 합판 강도의 차이는 Figure 27에 나타내었다. 건조상태에서 인장전단강도와 목과율은 PF prepolymer에 큰 영향을 받지 않았으나 습윤상태에서는 낮은 점도의 PF prepolymer를 사용하여 조제한 접착제의 인장전단강도 및 목과율이 높은 점도의 PF prepolymer를 사용한 접착제의 인장전단강도 및 목과율에 비해 통계학적으로 높았다. 일반적으로 점도가 낮은 PF prepolymer는 중합도가 낮아 가수분해된 비지와 가교반응을 일으킬 수 있는 가능성이 높은 반면 점도가 높은 PF prepolymer는 분자량이 크고 중합도가 높아 저점도의 PF prepolymer에 비해 가교결합을 할 수 있는 site 수가 적다. 따라서 가수분해된 비지와 PF prepolymer를 사용하여 접착제를 제조할 경우 낮은 점도의 PF prepolymer를 사용해야 한다는 결론을 얻었으며 정확한 PF prepolymer의 점도는 비지의 가수분해 정도에 따라 조절해야 할 것으로 생각된다.

(다) 열압시간의 영향

열압시간에 따른 인장전단강도 및 목과율은 건조상태에서는 차이가 거의 없었으나 습윤상태에서는 열압시간을 8분에서 10분으로 연장시켰을 경우 통계학적으로 증가하였다. 즉 건조상태에서 8분 동안 열압을 가한 합판의 인장전단강도 및 목과율은 267psi 및 55%였으며 10분 동안 열압시킨 합판의 인장전단강도 및 목과율은 263psi 및 54%로 측정되었다. 그러나 습윤상태에서는 8분 동안 열압한 합판의 인장전단강도 및 목과율이 90psi 및 23%인 반면 10분 동안 열압한 합판의 인장전단강도 및 목과율은 108psi 및 38%로 조사되었다. 열압시간의 연장에 따라 습윤상태에서 인장전단강도 및 목과율이 향상되는 이유는 접착제 완전 경화와 밀접한 관련이 있는 것으로 생각되며 따라서 접착제의 완전 경화를 위해서 접착제 적용시 접착제의 고형분 함량을 증가시키거나 경화시간 단축을 위해 경화제를 첨가하는 방안이 고려되어야 할 것으로 생각한다.

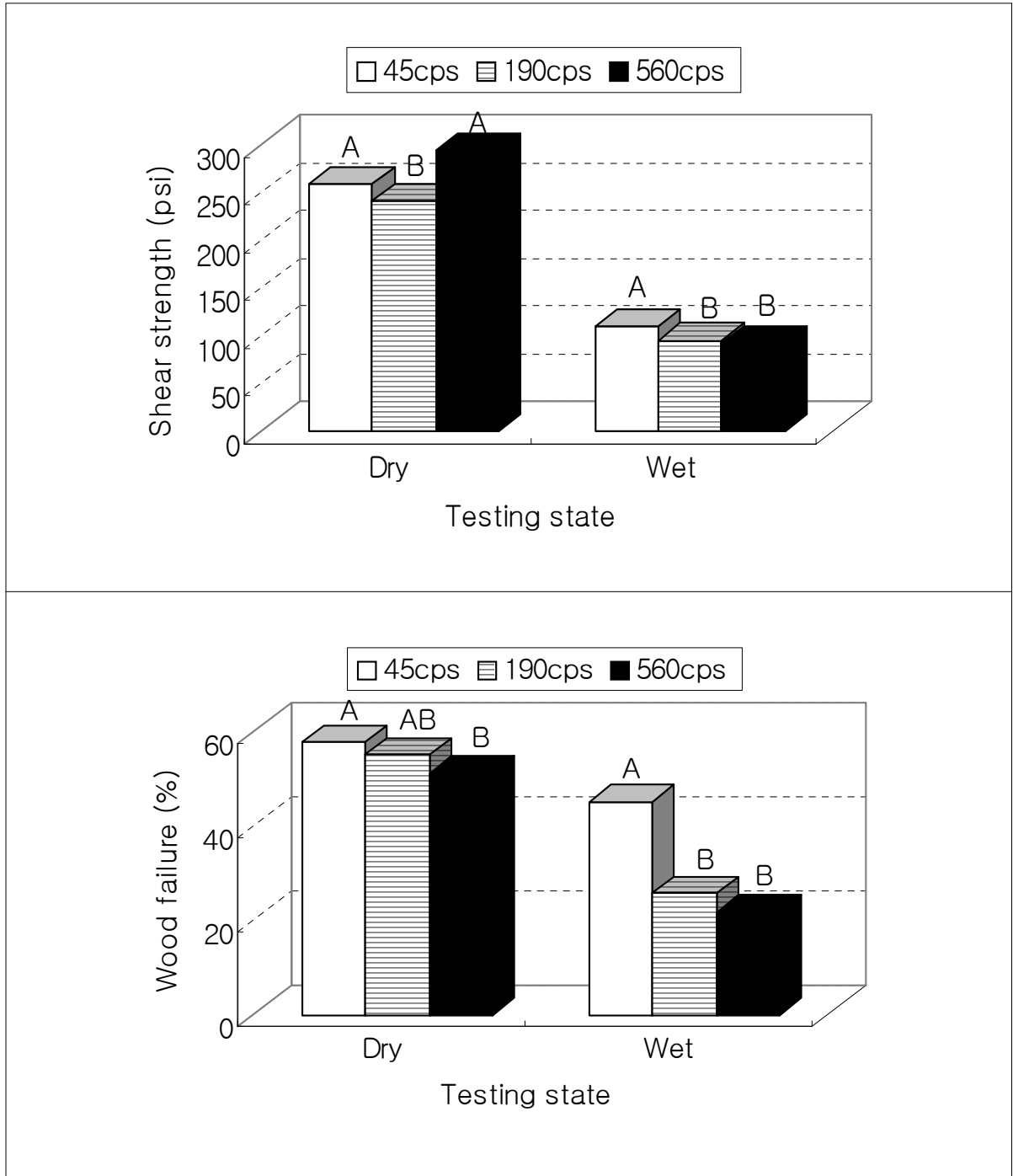


Figure 27. Effect of PF prepolymer on the shear strength and wood failure of okara-based adhesive resins.

(2) 중밀도섬유판

(가) 기계적 강도 및 치수안정성

조제된 접착제의 점도는 매우 높았으며 고형분 함량은 25% 내외로 현재 주로 사용되고

있는 요소수지 접착제에 비해 상당히 낮았다. 그 접착제를 이용하여 8분 동안 열압을 하여 제조된 섬유판 (I)의 경우 접착제의 완전 경화가 일어나지 않아 섬유판 내부에서 수증기의 압력으로 과열현상이 발생하였으며, 이 문제를 해결하기 위해 접착제의 고형분 함량을 35%까지 올렸을 경우 (II) 분사가 되지 않아 섬유판 제조에 실패하였다. 따라서 25%의 고형분 함량을 보유한 접착제를 목섬유에 분사한 후 30분 동안 50°C의 오븐에서 접착제가 분사된 목섬유를 건조시킨 후 섬유판 (III)을 제조하였다. 그 섬유판의 경우 치수안정성은 ANSI의 규격을 상회하였으나 강도는 그 규격에 비해 낮았다. 섬유판 IV는 목섬유에 접착제를 분사한 즉시 건조없이 열압하여 제조한 섬유판이다. 섬유판 III과 같이 치수안정성은 규격에 비해 우수하였으나 기계적 강도는 규격에 미치지 못하였다 (Table 17).

Table 17. Selected properties of medium-density fiberboard bonded with okara-based adhesive resins.

	Press time (min)	Density (kg/m ³)	MOR (MPa)	MOE (MPa)	IB (KPa)	24h soaking (%)	2h boiling (%)
I	8	0.75	14.1	2,241			
	8 1/2	0.75	11.5	2,064			
II	Fail to spray						
III	9	0.75	15.6	1,937	280	8.88	88.67
	10	0.75	15.5	2,086	250	7.67	62.71
IV	15	0.73	11.4	2,032	190	6.21	76.65
	16	0.71	12.3	1,746	180	6.79	75.21
ANSI A 208.2 - Interior			24.0	2,400	550	10.00	-

두부비지를 이용하여 조제한 접착제를 적용시킨 중밀도섬유판의 기계적 강도가 ANSI 규격에 미치지 못하는 이유는 고형분의 함량이 낮은 접착제 및 목섬유에 함유되어 있는 수분이 열압 과정에서 충분히 제거되지 않아 섬유판 심층에서 접착제의 완전경화가 일어나지 않아 발생된 것으로 생각된다. 따라서 중밀도섬유판, 삭편판과 같은 판상재료에 두부비지로 조제한 접착제를 이용하기 위해 고형분의 함량을 높이는 동시에 분사가 가능한 점도를 유지시키는 연구가 필요할 것으로 생각된다.

라. 결론

US Product Standard 1-95에서 구조용 합판으로 사용되기 위해 습윤상태에서 목과율이 최소 85%이상이어야 한다. 그러나 본 연구에서 조제된 두부비지 접착제를 적용시킨 합판의 경우 목과율은 그 규격에 미치지 못하였다. 따라서 두부비지의 가수분해, PF prepolymer 조제에 관한 다양한 연구가 필요할 것으로 생각되며 가교제로 PF prepolymer 외에 다른 가교제를 사용하는 방안이나 경화제를 첨가하여 경화시간을 단축하는 방안에 대한 연구가 필요하며 결과적으로 두부비지로 조제한 접착제는 구조용 또는 외장용 합판에 적용되는 것보다는 화장용이나 내장용 합판 제조에 적용되는 것이 적합할 것으로 생각된다.

본 연구에서 조제한 두부비지 접착제는 두부비지의 주요 성분인 단백질과 탄수화물 고유의 접착능을 최대한 유지하기 위해 가혹한 조건에서 가수분해를 하지 않았다. 따라서 점도가 높고 고형분 함량이 낮은 두부비지 가수분해물을 이용하여 조제한 접착제를 적용시킨 중밀도섬유판은 내부에서 과열현상이 발생하였으며 결과적으로 접착제의 완전경화가 되지 않아 원하는 기계적 강도는 얻을 수 없었다. 따라서 온화한 조건에서 가수분해를 한 두부비지를 이용한 접착제는 도포가 아닌 분사가 필요한 목질계 판상재료 제조에는 적합하지 않다는 결론을 얻었다. 그러나 두부비지 접착제를 분사가 필요한 판상재료 제조에 사용하기 위해 두부비지를 가혹한 조건에서 가수분해를 실시하여 점도를 낮추고 고형분 함량을 높이는 방안이 이용될 수 있을 것으로 생각하며 이때 가혹한 조건에서 잃게 되는 단백질 및 탄수화물 고유의 접착능을 복원시키기 위하여 가수분해된 두부비지에 결합제 (coupling agent)를 첨가한 후 가교제를 접착제 제조 마지막 단계에 반응시켜 접착제를 조제하는 연구가 필요할 것으로 생각된다.

제 3 절 친환경 목재 방부제의 개발

본 절에서는 두부비지의 산 및 효소 가수분해물을 이용하여 방부제를 조제하고 이렇게 조제된 방부제를 목재시편에 처리한 후, KS 및 ASTM 규격에 의해 방부효능 조사 결과를 다루었으며, 이 결과에 따라 상용화를 위한 기본 자료로 참고하였다.

1. 두부비지를 이용한 목재 방부제의 사용가능성 평가

가. 서론

목재는 미생물과 벌레로부터 쉽게 열화가 발생하는 천연재료이다. 따라서 그러한 피해를 줄이기 위해 목재에 방부처리가 필요하다. 우리나라는 90% 이상의 목재를 외국에서 수입하여 사용하고 있어 목재의 내구연한을 4-5배 늘릴 수 있는 방부처리는 외화 및 물자 절약을 위해 필수적이다. 그러나 몇 년 전부터 세계적으로 수십 년간 가장 효율적인 목재 방부제로 각광받던 Chromated Copper Arsenate (CCA)에 대한 유해성 논란이 일고 있다. CCA는 산화구리, 크롬 3산화물과 비소 5화합물을 이용하여 제조되는데 비소와 구리염은 방부 및 방충의 기능을 가지고 있으며 크롬염은 비소 및 구리염을 목재 내에서 정착시켜 외부환경으로 용탈되는 것을 억제하는 기능을 가지고 있다 (Bland, 1963). 일반적으로 CCA로 처리된 목재는 사용연한이 길어지고 목재 내에 처리된 CCA는 안정하지만 CCA 제조 및 주입, 그리고 CCA 처리재의 폐기시 발생하는 환경 오염 및 인체 유해성으로 논란이 시작되었다.

CCA 처리재의 사용 현황을 보면 미국의 경우 1980-90년대 가장 많이 사용했으나 유해성 논란이 커지자 환경보호청은 방부업자들의 CCA 사용을 부분적으로 규제하였으며 산업용으로만 사용을 국한하고 있다 (EPA, 2007). 유럽 연합 15개국도 미국과 마찬가지로 2000년대 초에 CCA의 사용에 대한 유해성 논의를 한 후 2004년부터 CCA의 제조 및 적용을 규제하기 시작했다 (EU Commission, 2007). 우리나라의 경우 강 등 (2005)이 CCA 방부목재 매립지 부근의 침출수로부터 비소의 높은 이동성을 보여주었으며, 인공강우 주입을 통한 시뮬레이션 결과로부터 비소의 용출을 보고하였다. 윤 등 (2005)은 CCA 처리목의 소각재에서 과도한 비소와 크롬의 함유를 확인하였으며 결과적으로 CCA 처리재의 소각이 매립보다 심각한 토양오염을 야기시키는 것으로 보고하였다.

이 문제를 해결하기 위해 손 등 (2004)은 증기압처리와 수산처리를 통한 전처리와 갈색 부후균 *Tyromyces palustris*를 이용하여 CCA 처리재로부터 중금속을 효과적으로 제거하였으나 대량의 폐기물에 적용시 효과적인 중금속 제거의 어려움과 고비용으로 인해 그 방법의 현장 적용에는 좀 더 실질적인 연구가 필요한 실정이다. 이러한 상황에서 우리나라에서도 2007년 10월부터 CCA의 생산 및 유통이 금지되었으며 CCA 대체방부제로 현재 Alkaline Copper Quaternary (ACQ) 나 Copper azole (CuAz)이 사용되고 있으나 가격이 CCA에 비해 고가이며 원료의 대부분을 외국으로부터 수입하고 있어 생산자와 소비자 모두를 만족시키지 못하고 있는 실정이다. 따라서 환경 및 인체 유해성을 가진 CCA를 대체할 수 있는 환경친화적인 방부제의 개발이 절실하며 아울러 현재 CCA 대체 방부제로 사용되고 있는 고가의 ACQ와 CuAz를 대체할 수 있는 낮은 생산가를 가진 방부제의 개발이 절실하다.

현재 미국을 비롯하여 목재 소비가 많은 선진국에서는 CCA 대체방부제로써 알킬 암모늄 (alkyl ammonium)과 아졸 (azole) 화합물, LOSP (Light Organic Solvent Preservatives) 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 (Nicholas and Schultz, 1994), 고가의 제조비용으로 상용화를 위해 실용적인 연구가 필요한 상황에서 산업 폐기물인 리그닌 (Bland, 1964; Lin, 1993)과 탄닌 (Laks *et al.*, 1998), 혈액알부민, 카제인, 콜라겐과 같은 단백질계 물질 (Tevenon *et al.*, 1998)을 이용하여 환경친화적인 목재방부제 개발에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 상기 연구들은 목재방부액 제조시 목재 내에 구리를 정착시키기 위해 정착제로 단백질을 포함한 환경친화적인 원료를 이용하였으며 목재 내에 구리의 성공적인 정착과 여러 부후균에 대해 방부효능이 있음을 보여주었다. 또한 Yang *et al.* (2006)은 대두박과 구리계 금속염을 사용하여 목재방부제를 조제하였고 그 방부제가 두 종류의 갈색부후균 (*Postia placenta* 및 *Gloeophyllum trabeum*)에 대해 방부효능을 가지고 있다는 것을 보여주었다. 따라서 이들의 방부제 제조 원리를 기초하여 국내에서 저렴하고 용이하게 이용할 수 있는 원료를 탐색하는 과정에서 일부 단백질을 함유하고 있는 유기폐기물인 두부비지를 이용하는 방안을 본 연구에서 시도하게 되었다. 1999년 국내에서 전건무게 기준으로 약 65,000톤의 두부 비지가 발생되었으며, 이들 대부분이 폐기물로써 소각 또는 매립이 되었으며 소량 사료나 퇴비로써 재이용되고 있다 (한국연식품공업협동조합 자료실, 2007). 최근 비지의 생체연료화 (bio-fuel), 메탄화, 식이섬유가공, 가식분해성 필름 제조 등 새로운 자원화 방안에 대한 지속적인 연구 및 실용화가 진행되었으나 수분과 염의 처리를 위한 과도한 비용, 악취, 제조 시 장시간 소요 등과 같은 공정상 발생하는 기술적인 어려움과 자원화된 제품의 낮은 품질 및 원료의 수급 조절

어려움 등으로 두부비지의 재자원화는 실용화나 사업화가 되지 못하고 있는 실정이다 (우 등2001).

두부비지를 이용한 목재 방부제는 비지의 성분인 단백질이 방부효과를 가지고 있는 다양한 금속염과 킬레이트 화합물을 만들 수 있다는 점에서 CCA 대체 방부제로 사용하기에 적합하다 (Wuenschell *et al.*, 1991). 또한 유기 폐기물인 두부비지를 이용한다는 점과 비소와 크롬 같은 중금속 물질을 기존의 방부제로부터 배제시킬 수 있다는 점에서 경제적이고 환경친화적인 장점을 가지게 될 것이다. 따라서 본 연구에서는 목재 내에 정착제로 두부비지에 방부효능을 가진 금속염 (CuSO_4 , CuCl_2 , Borax)을 반응시켜 방부액을 조제하였고 조제된 방부액을 목재 내 주입한 후 방부액이 주입된 목재의 용탈실험을 통하여 이 방부제의 주입능과 용탈성을 조사함으로써 두부비지로 만든 방부제의 사용가능성을 제시하였다.

나. 재료 및 방법

(1) 방부제 조제

조제된 방부제의 종류는 Table 18과 같다. 구리계의 황산구리 (CuSO_4 : CS), 염화구리 (CuCl_2 : CC) 그리고 붕소계의 Borax (sodium borate: B)가 부후균으로부터 목재를 보호하기 위한 금속염으로 사용되었다. 정착제로 사용된 두부비지는 (주) CJ (구로, 서울)로부터 공급받았다. 기본원료인 두부비지를 금속염에 반응시키기에 앞서 가수분해를 실시하였으며 사용된 산은 황산이었다. 가수분해 정도에 따른 주입능과 용탈성의 차이를 확인하기 위해 산의 농도를 0%, 1%, 2.5%, 5%로 다양하게 실시하였으며 가수분해 온도에 따른 차이를 확인하기 위해 가수분해 온도를 상온 (25°C)와 80°C 로 하였다. 조제된 방부제의 조성은 비지 산 가수분해물:구리계 금속염:Borax의 배합비율은 1:1:0.5으로 조제하였는데 각 조성분의 고형분 함량을 기준으로 첨가된 실제량은 비지 가수분해물 250g에 구리계 금속염 10g과 Borax 5g을 배합하였으며, 방부액의 고형분 함량은 4%로 조절하였다. 이렇게 조제된 방부제는 목재 시편에 처리하기 전에 50ml의 암모니아수를 첨가하여 주입이 용이하도록 하였다.

Table 18. Formulations of okara-based preservatives and its treatability and leachability.

Hydrolysis conditions of okara		Metal salts	Treatability ¹ (%)	Leachability ² (%)
Acid concentration	Temperature (°C)			
–		CuSO ₄	74.27 (24.98)	3.41 (0.30)
0%	25		98.26 (10.78)	3.10 (1.21)
1%			114.69 (14.09)	4.37 (0.47)
2.5%			125.18 (15.77)	2.87 (1.06)
5%			150.41 (19.09)	4.88 (1.36)
–		CuSO ₄	74.54 (9.92)	3.50 (0.37)
0%	80		111.53 (19.73)	3.57 (1.23)
1%			135.13 (9.34)	4.52 (1.58)
2.5%			154.29 (34.45)	4.35 (2.99)
5%			66.70 (16.48)	3.69 (0.53)
–		CuSO ₄ + Borax	72.81 (12.62)	2.35 (1.17)
0%	25		79.82 (15.86)	3.36 (1.39)
1%			73.22 (14.93)	3.66 (0.76)
2.5%			112.95 (24.41)	5.71 (1.35)
5%			62.89 (12.32)	4.12 (0.88)
–		CuSO ₄	85.33 (10.95)	5.06 (0.85)
0%	80		109.71 (31.91)	6.51 (1.82)
1%			110.75 (27.46)	6.54 (1.63)
2.5%			116.33 (19.56)	3.18 (0.78)
5%			96.91 (10.22)	2.36 (1.33)
–		CuCl ₂	133.70 (9.65)	4.10 (0.56)
0%	25		138.23 (14.37)	2.72 (1.05)
1%			177.85 (19.26)	5.55 (1.26)
2.5%			81.51 (15.12)	2.74 (0.88)
5%			138.01 (5.68)	2.59 (1.43)
–		CuCl ₂	148.08 (14.30)	4.56 (1.01)
0%	80		154.89 (33.96)	6.23 (1.85)
1%			89.30 (10.48)	3.75 (0.49)
2.5%			76.80 (13.55)	4.69 (0.73)
5%			89.11 (18.36)	4.79 (0.88)
–		CuCl ₂ + Borax	98.73 (27.24)	5.82 (1.38)
0%	25		124.22 (12.41)	7.03 (0.69)
1%			70.05 (16.02)	3.79 (0.72)
2.5%			87.22 (10.00)	4.77 (0.48)
5%			110.51 (20.45)	5.98 (1.18)
–		–	132.86 (37.69)	7.13 (1.19)
0%	80		64.92 (16.61)	3.06 (0.54)
1%	80		116.91 (22.17)	3.54 (0.34)
CCA		–	–	1.21 (0.19)
CuAz ³		–	114.23 (57.68)	6.18 (2.31)

¹ Treatability means the percentage of actual retention to the target retention.

² Leachability means the percentage preservative leached from treated specimens.

³ CuAz–2 type.

Number in parenthesis, which is in the columns of treatability and leachability, is a standard deviation of mean of each formulation.

(2) 방부제 주입

함수율이 3.49%인 러시아산 적송 시편 (1인치 정육면체)에 조제된 방부제를 (주) 중동 (가좌, 인천)의 실험용 주약관에서 주입하였다 (Figure 28). 목재 시편을 방부액에 완전히 침지시켜 감압 (500 mmHg)을 30분 동안 실시한 후 연속적으로 가압 (12 kgf/cm^2)을 30분 동안 시행하여 주입하였다. 그 이후에 공기 중에서 24시간 건조한 후, 처리된 각각의 시편들의 전건무게와 실제로 처리되어 시편내부로 주입된 방부제의 양을 알기 위해서 105°C 오븐에서 24시간 건조하였다. 주입량은 주입 후의 최종 건조 무게와 시편의 초기 건조 무게의 차이로 계산하였다.

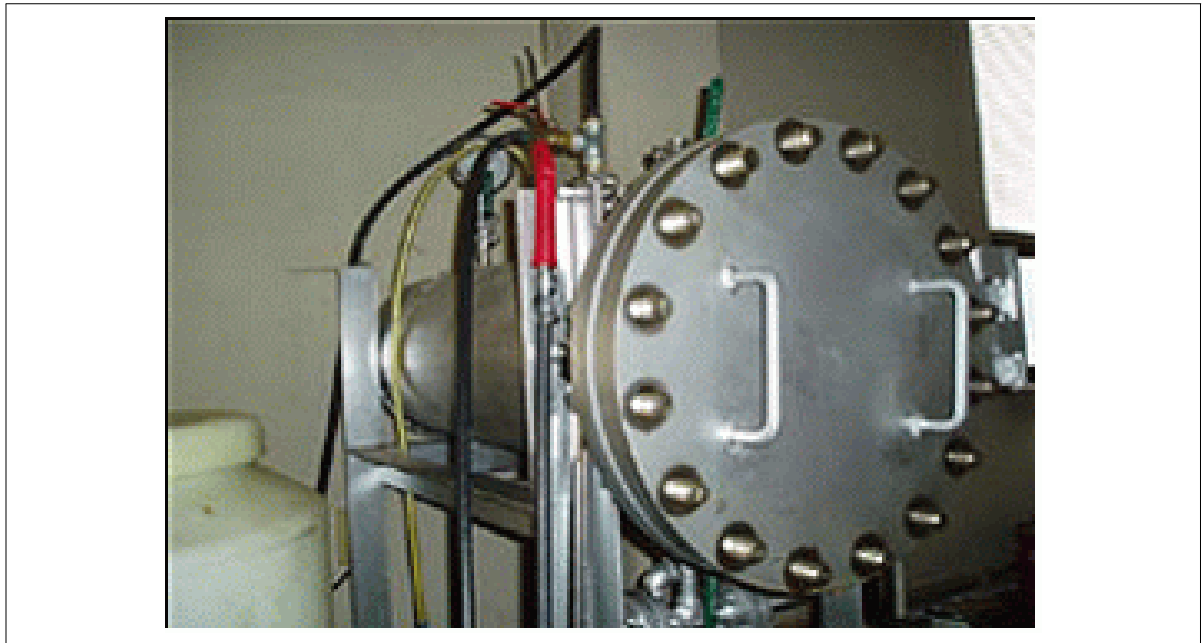


Figure 28. Image of treating vessel for the treatment of the wood preservatives formulated with okara and metal salts.

(3) 방부제의 용탈

각 방부제의 처리 안정성을 평가하기 위하여 주입된 목재 시편들을 고온의 물에서 용탈하였다. 방부액이 처리된 시편들을 데시케이터 내의 흡입기로 30분 동안 공기를 흡입시켰고, 이어서 저온의 물을 시편 내부에 부분적으로 스며들게 하였다. Figure 29에 보이는 것처럼, 포화된 시편들은 3 liter의 추출기에 놓여지고, 70°C 의 물에서 72시간 동안 추출되었다. 추출기 내부의 고온의 물은 대략 350 mL/h 의 속도로 순환되었다. 추출

후에 목재 시편들은 공기 중에서 24시간 건조하고 105°C 오븐에서 24시간 건조한 후 무게를 측정하였다. 용탈성은 주입된 시편으로부터 용탈된 방부제와 추출물의 양의 비율로 계산되었다.

목재시편 내에 구리계 금속염의 잔존량을 측정하기 위하여 용탈시킨 목재시편 내에 방부처리 된 부분을 분리한 후 분쇄하여 2시간 동안 95°C의 열수를 이용하여 잔존된 성분을 추출하였으며 그 추출성분 중에 구리의 함유량을 Atomic Absorption Spectrophotometer (SpectrAA-200HT, Varian Inc., U.S.A)를 이용하여 측정하여 목재시편내의 구리 잔존량을 조사하였다.



Figure 29. The image (left) and schematics (right) of the extraction apparatus for studying leachability of wood preservatives.

(4) 기존 방부제와의 용탈성과 표면특성의 비교

조제한 방부제의 상용화 가능성을 평가하기 위하여 CCA 및 CuAz로 처리한 목재와의 용탈성과 표면특성을 비교하였다. CCA 처리재는 러시아산 적송 (1in × 1in × 35in)에 CCA-3호를 처리한 목재로 (주) 상아목재 (인천, 오류)에서 무상으로 공급받았다. CuAz 처리재의 준비는 (주) 중동으로부터 CuAz 2호 (KS M 1701 등록기호: CUAZ-2)를 공급받아 방부액 내의 CuAz 농도를 2.8%로 하여 주입하였다. CCA 처리재 및 약액 주입 후 일주일 동안 실온에서 보관된 CuAz 처리시편은 후 2.3절의 방법과 같이 용탈시켜

용탈성을 비교하였다. 표면특성의 비교는 방부액 처리재의 변색 정도를 비교하기 위하여 실시하였으며 용탈된 시편 표면의 색을 육안으로 확인하였다.

다. 결과 및 고찰

(1) 방부제의 주입능

각 방부제의 주입능은 목재 시편 내로 주입된 방부제의 양을 의미하며, Table 18은 두부비지를 이용하여 조제된 모든 방부제의 주입능 결과를 나타냈다. 본 연구를 위하여 조제된 방부제에서 금속염으로 사용된 CuCl_2 (이하 CC)와 CuSO_4 (이하 CS)에 따른 주입능을 비교한 결과 일반적으로 CC로 조제된 방부제의 주입능이 CS로 조제된 방부제보다 높은 것으로 나타났다 (Figure 30). 이 결과는 CC로 조제된 방부제의 분자량이 CS로 조제된 방부제의 분자량보다 작기 때문에 주입능에서 차이가 발생한 것으로 생각되며 이와 유사한 결과를 Yang *et al.* (2006-a)과 Yang *et al.* (2006-b)의 실험 결과에서도 볼 수 있었다.

Figure 30은 본 연구에서 조제한 다양한 방부제의 종류에 따른 주입능의 차이를 보여준다. 방부제 조제에 있어 두부비지의 첨가 여부에 따른 주입능을 비교한 결과, CS만을 이용하여 조제된 방부제의 주입능은 두부비지를 첨가한 방부제 (이하 CS/OH)의 주입능에 비해 낮았으며 ($p=0.02$), CS와 Borax (이하 CS/B)로 조제된 방부제와 CS/B에 OH-0가 첨가된 방부제 (CS/OH-0/B)의 주입능을 비교한 결과 차이가 없었다 ($p=0.28$). 그러나 산으로 가수분해한 비지와 CS를 이용하여 조제된 방부제는 CS에 비해 주입능이 향상되었다 (Figure 30). 한편 CC만을 이용하여 조제된 방부제 (CC)의 주입능은 가수분해하지 않은 두부비지 (OH-0)와 CC를 이용하여 조제된 방부제(이하 CC/OH)의 주입능에 비해 감소되었으나, CC와 함께 1%의 황산으로 가수분해한 두부비지를 이용하여 제조된 방부제 (CC/OH-1)의 주입능은 CC와 통계학적으로 차이가 없었고 ($p=0.17$), 산의 농도를 증가시킴에 따라 주입능은 연속적으로 증가하였다 (Figure 30). CC/B와 CC/OH/B의 주입능 결과는 CC와 CC/OH와 유사하였다 (Figure 30). 비록 비지의 큰 분자량과 실험시편으로 사용한 러시아산 적송의 난주입성으로 방부제의 유효성분을 목재 내로 주입하는데 어려움은 있을 것으로 예상했으나 암모니아수 (NH_4OH)의 사용으로 비지 및 비지와 금속염과의 반응으로 생성된 킬레이트물을 일시적으로 분해시켜 주입이 용이하게 되

있음을 알 수 있었다. 따라서 두부비지를 이용한 구리계 그리고/혹은 붕소계 목재 방부제는 목재방부제로써 이용가능성이 있다고 생각한다.

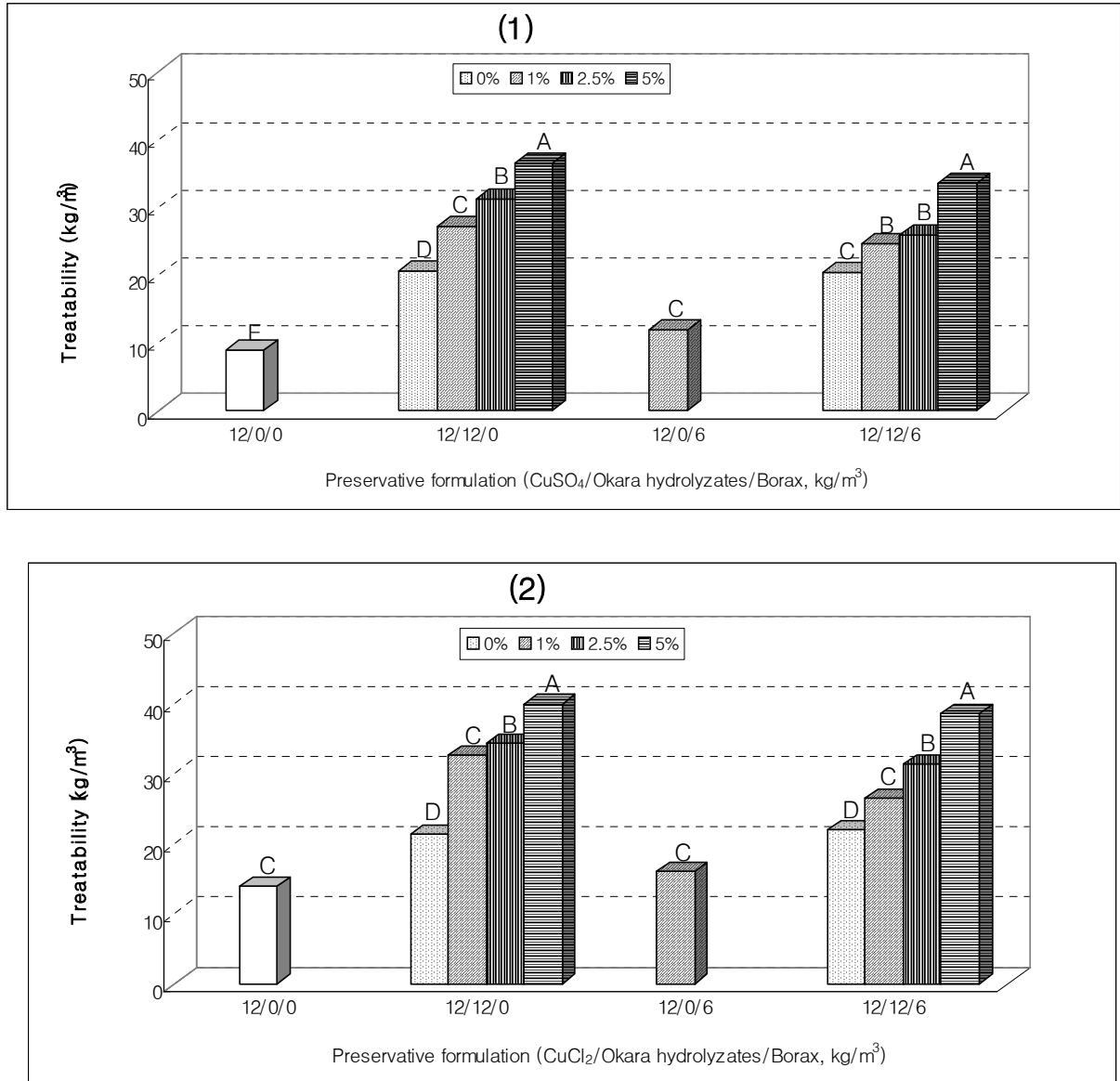


Figure 30. Effect of acid concentrations used for okara hydrolysis on treatability of okara-based wood preservative formulations containing CuSO₄-and/or Borax (1) and CuCl₂ and/or Borax (2). Same capital letters over each column are not significantly different from each other at p=0.05 (Least Significance Difference test).

두부비지의 분자량을 줄이고 금속염과의 반응성을 향상시키기 위해 황산을 이용한 가수분해를 실시하였는데 사용된 황산의 농도 (0%, 1%, 2.5%, 5%)가 높을수록 주입능은 향상되었다 (Figure 30). 예를 들면 CS/OH-1 또는 CC/OH-1의 주입량이 CS/OH-0

CC/OH-0에 비교해 일반적으로 많았다. 이러한 결과들은 산가수분해에 의해 비지의 분자량이 감소되어 목재 내로 용이하게 주입된 것으로 생각되며, 결과적으로 좀더 많은 방부제의 유효성분을 목재 내에 주입하고 정착시키기 위해 비지의 화학적 또는 생물학적 가수분해가 필요한 것으로 생각된다. 한편, Figure 31에서 보는 바와 같이 본 연구에서 조사된 모든 방부제의 주입능은 온도에 영향을 받지 않았다. 마지막으로 방부제의 목재 시편 내부로의 침투도는 방부제의 침투 특성을 확인할 수 있는 중요한 인자이다. 따라서 두부비지를 조제한 방부제의 목재시편 내 침투 깊이를 확인해 본 결과 시편 내부까지 완전한 침투는 일어나지 않았으며 조제된 각 방부제의 종류에 따라 차이는 있었으나 전체 깊이에 대해 약 30-50%까지 침투되는 것으로 확인되었다. 결과적으로 경제적인 측면에서 두부비지를 이용한 방부제 제조시 주입능의 향상을 위하여 비지의 가수분해를 상온에서 실시하는 것이 적절하다는 결과를 얻었다. 상기 결과를 종합하면 두부비지를 이용하여 제조된 방부제의 주입능은 B의 첨가 없이 CS보다는 CC를, 비지를 산으로 상온에서 가수분해를 실시하는 것이 적합하다는 결과를 얻었다.

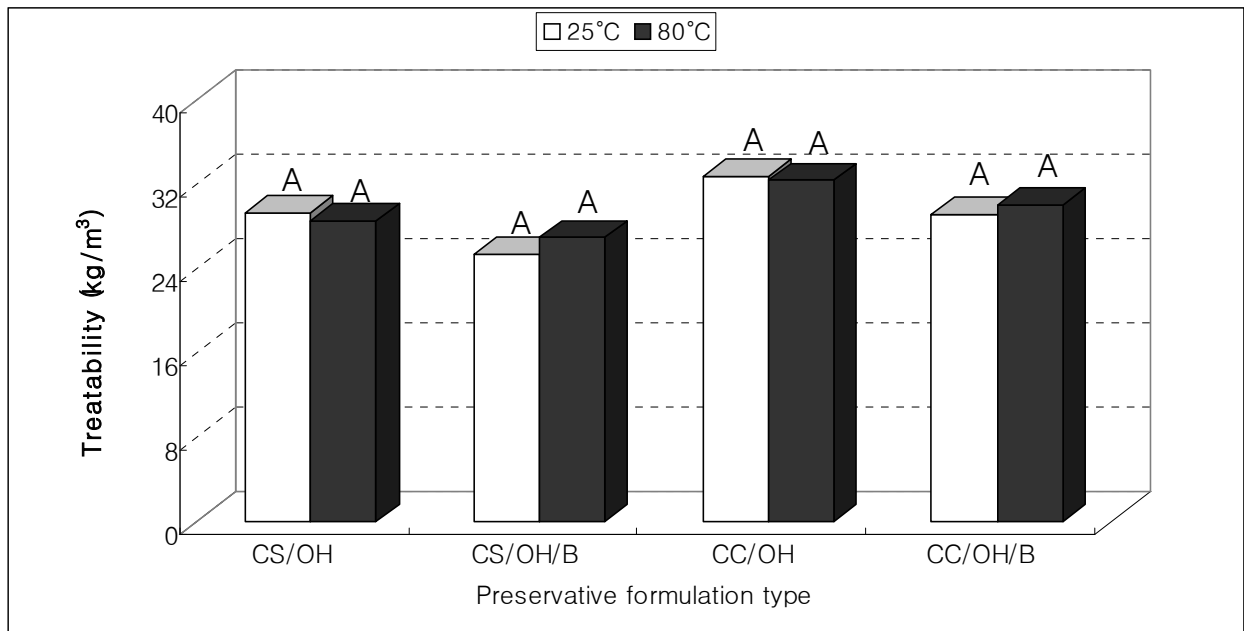


Figure 31. Effect of hydrolysis temperatures on treatability of okara-based wood preservative formulations. CS: copper sulfate; OH: okara hydrolyzates; B: borax; CC: copper chloride. Same capital letters over each column are not significantly different from each other at $p=0.05$ (Least Significance Difference test).

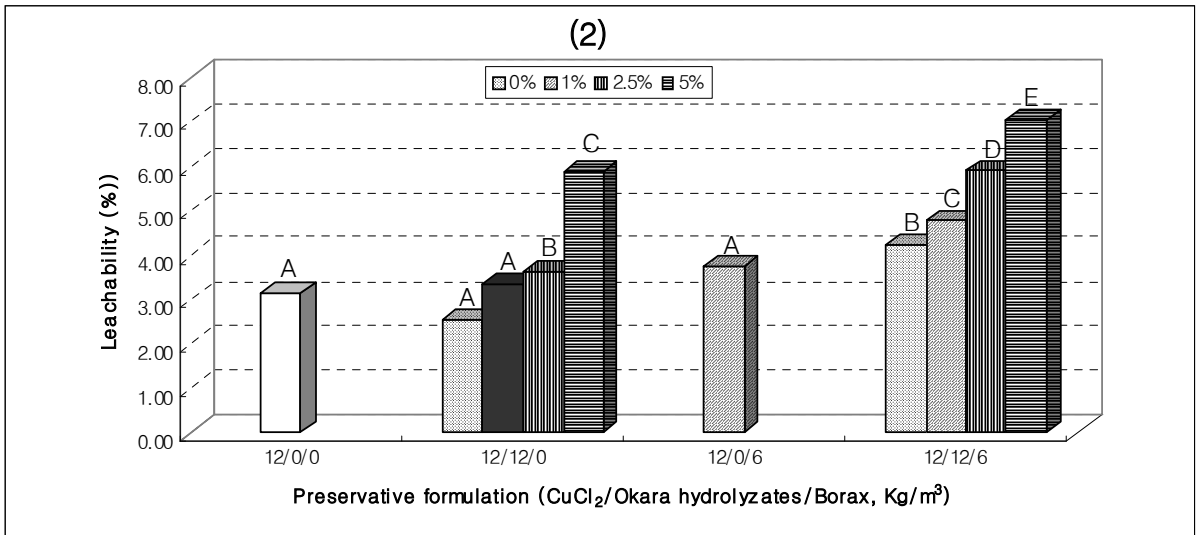
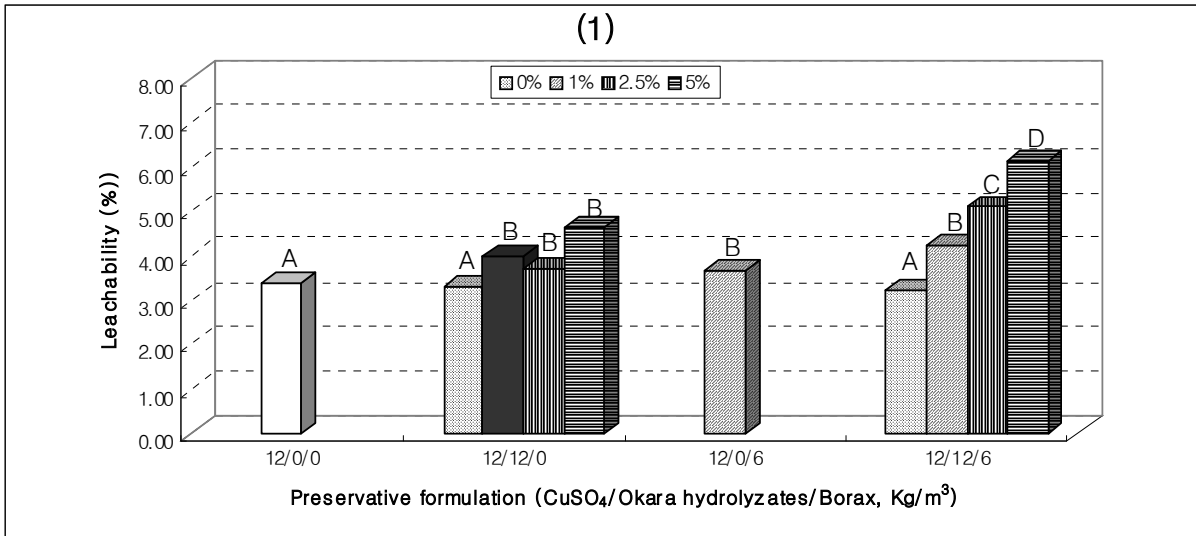


Figure 32. Effect of acid concentrations used for okara hydrolysis on leachability of okara-based wood preservative formulations containing CuSO₄-and/or Borax (1) and CuCl₂ and/or Borax (2). Same capital letters over each column are not significantly different from each other at p=0.05 (Least Significance Difference test).

(2) 방부제의 용탈성

Figure 32에서 보는 바와 같이 CS만을 사용하여 조제된 방부제의 용탈량은 CS/OH-0를 사용하여 조제된 방부제의 용탈량과 통계학적으로 차이가 없었다 (p=0.41). 한편, 산으로 가수분해한 비지를 사용하여 조제된 방부제의 경우 CS 및 CS/OH-0와 비교하여 용탈량이 많았으며 (p=0.03), CS/OH-1과 CS/OH-2.5 및 CS/OH-2.5와 CS/OH-5

간의 용탈량에는 통계학적으로 차이는 없었다 ($p=0.53$, $p=0.16$). Figure 5-2는 CC를 금속염으로 사용한 방부제의 용탈량을 비교한 결과로써 CC의 용탈량과 CC/OH-0 ($p=0.14$) 및 CC/OH-1 ($p=0.08$)의 용탈량 사이에는 통계학적으로 차이가 없었으나, CC/OH-2.5의 용탈량은 CC/OH-1에 비해 많았으며 ($p=0.04$), 산의 농도가 5%로 증가함에 따라 용탈량이 급격히 높아졌다 ($p=0.01$). 이와 같이 구리계 금속염만을 사용하여 조제된 방부제의 용탈량이 비지와 함께 조제된 방부제의 용탈량에 비해 통계학적으로 비슷하거나 적은 것은 아래와 같은 이유에서 기인된다고 생각된다. 첫째, 비지 - 특히 가수분해한 비지 - 를 이용하여 조제한 방부제의 경우 주입능의 결과를 토대로 많은 양의 유효성분이 목재 내로 주입되었으며, 둘째, CS/OH 및 CC/OH의 경우 용탈과정 중에 목재시편 내로 주입되지 않고 표면에 잔류하는 성분이 용탈되었으며, 셋째는 목재 시편 내에 CC 및 CS와 반응하지 않은 작은 분자량의 OH가 용탈되어 용탈량이 많아진 것으로 사려된다. 상기 이유에 대한 보충 설명을 위하여 방부처리된 목재시편의 구리 잔존량을 측정하였으며, Table 19는 그 결과를 보여준다. CS 또는 CC만을 이용하여 조제된 방부제의 목재 시편 내의 구리 잔존량은 CS/OH 및 CC/OH로 조제한 방부제의 구리 잔존량에 비해 현저히 적었으며 이 결과에 따라 비지와 반응시켜 조제한 방부제의 용탈성이 구리계 금속염만을 사용하여 조제한 방부제의 용탈성에 비해 우수하다는 결과를 얻을 수 있었다.

두부비지와 구리계 금속염에 Borax(B)를 첨가하여 조제된 방부제 (CS/OH/B 및 CC/OH/B)의 용탈량은 CS/OH 및 CC/OH에 비해 많았다. 이 결과는 붕소의 물에 대한 높은 용해성뿐만 아니라 CS 및 CC가 B와 반응하여 CS 및 CC와 반응하지 않은 비지의 양이 증가되어 용탈과정 중에 그 비지가 용탈되어 나온 결과라 생각된다. Table 19에서 보는 바와 같이 구리의 잔존량이 CS/OH와 CC/OH에 비해 CS/OH/B 및 CC/OH/B에 비해 적은 것이 위와 같은 설명을 보충할 수 있을 것으로 생각된다. 한편 구리계 금속염과 Borax만을 이용하여 조제된 방부제 (CS/B 및 CC/B)의 용탈량은 CS/OH/B 및 CC/OH/B에 비해 일반적으로 적었다. 이 결과는 위의 단락에서 언급한 바와 같이 구리 또는 Borax와 반응하지 못한 비지의 양이 많아짐에 따라 용탈량이 증가한 것으로 생각된다. 또한 비지의 가수분해에 사용된 산의 농도가 높아짐에 따라 용탈량이 많아지는 것은 산의 농도가 증가함에 따라 비지의 분자량이 작아져 작은 분자량의 비지가 용이하게 용탈되어 나온 결과라고 생각된다.

Table 19. Residual amounts of copper in leached wood blocks (unit: ppm).

	0%	1%	2.5%	5%
CS	14.66			
CS/OH	36.39	54.55	40.29	60.20
CS/B	8.95			
CS/OH/B	7.17	23.15	21.23	27.39
CC	38.59			
CC/OH	41.80	30.62	43.95	74.10
CC/B	10.79			
CC/OH/B	12.64	21.64	13.71	13.50
CuAz	16.90			
CCA	5.70			

* CS: copper sulfates; OH: okara acid hydrolyzates; B: borax; CC: copper chloride; CuAz: CuAz-2 type; CCA: CCA-c type.

* Wood samples used in this experiment were treated with okara-based wood preservatives containing okara, which was hydrolyzated at 25°C.

한편 본 연구에서 비지를 이용하여 조제된 방부제의 온도에 따른 용탈량을 비교한 결과 대부분의 방부제에서 차이가 없었다 (Figure 33). 그러나 CS/OH/B의 경우 80°C에서 가수분해를 한 비지를 이용하여 조제한 방부제의 용탈량이 상온에서 가수분해를 실시한 방부제에 비해 용탈량이 많았는데 이 결과는 상온에서 가수분해한 비지가 CS 및 B와 반응하여 최적의 분자량을 보유함으로써 용탈량이 적었던 것으로 생각되며 표 2에서 보는 바와 같이 CS/OH-0/B와 CC/OH-0/B 간의 시편 내에 구리 잔존량 차이에서도 이와 같은 결과를 설명할 수 있었다.

(3) 두부비지로 만든 방부제와 CuAz의 비교

본 연구에서 두부비지를 이용하여 조제된 방부제의 상용화 가능성을 알아보기 위하여 현재 CCA 대체 방부제로 주로 사용되고 CuAz의 주입능 및 용탈성을 비교하였다. Table 20에서 보는 바와 같이 구리 성분의 용탈을 방지하기 위하여 정착제로 두부비지를 이용한 방부제의 주입능은 CuAz의 주입능과 통계학적으로 차이가 없는 것으로 나타났으

며, 구리계 금속염의 종류와 상관 없이 5%의 황산과 25°C에서 가수분해한 두부비지를 이용하여 조제한 방부제가 CuAz에 비해 목재 시편 내에 많이 주입되는 것으로 조사되었다. 그러나 CS 또는 CS/B만을 사용하여 조제한 방부제의 주입능은 CuAz에 비해 낮은 것으로 나타났으며 CC 또는 CC/B만을 사용하여 조제한 방부제 주입능은 CuAz과 비교해 통계학적으로 차이가 없는 것으로 나타났다. 한편 산을 이용하지 않고 80°C에서 가수분해한 두부비지에 CS/B 및 CC/B를 반응시켜 조제한 방부제의 주입능은 CuAz에 비해 낮은 것으로 조사되었다. 따라서 산 가수분해의 여부와 상관없이 25°C에서 반응시킨 두부비지와 CS 또는 CC를 이용하여 조제한 방부제가 주입능 측면에서 별 문제 없이 목재방부제로 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

Table 20. Comparison of treatabilities of okara-based wood preservatives and CuAz.

	25°C				80°C				
	0%	1%	2.5%	5%	0%	1%	2.5%	5%	
CS	- (p=0.01)								
CS/OH	NS (p=0.39)	NS (p=0.97)	NS (p=0.53)	+	NS (p=0.04)	NS (p=0.05)	NS (p=0.88)	NS (p=0.23)	NS (p=0.06)
CS/B	- (p=0.04)								
CS/OH/B	NS (p=0.06)	NS (p=0.10)	- (p=0.02)	NS (p=0.94)	- (p=0.01)	NS (p=0.11)	NS (p=0.83)	NS (p=0.84)	
CC	NS (p=0.91)								
CC/OH	NS (p=0.61)	NS (p=0.27)	NS (p=0.21)	+	NS (p=0.01)	NS (p=0.07)	NS (p=0.18)	NS (p=0.09)	+
CC/B	NS (p=0.17)								
CC/OH/B	NS (p=0.06)	NS (p=0.11)	NS (p=0.49)	NS (p=0.60)	- (p=0.03)	NS (p=0.13)	NS (p=0.83)	NS (p=0.36)	

* Each value represents the average of 12 specimens.

* CS: copper sulfates; OH: okara acid hydrolyzates; B: borax; CC: copper chloride.

* -, NS and + indicate that the treatability of okara-based wood preservatives is significantly less than, no different, and more than that of CuAz-based preservatives at $p = 0.05$ (Least Significance Difference test).

* The p-value means the probability of treatabilities for the effects of hydrolysis conditions (temperature and acid concentration).

용탈성 측면에서는 본 연구에서 조제된 대부분의 방부제가 CuAz에 비해 용탈량이 통계학적으로 적은 것으로 나타났으나 B의 첨가 또는 가수분해 온도를 80°C로 하였을 경우 용탈량이 증가되어 CuAz과 차이가 없는 것으로 조사 되었다 (Table 21). 따라서 상기 결과를 토대로 높은 온도의 가수분해와 B의 첨가는 용탈성에 부정적인 영향을 주기 때문에 낮은 온도에서 가수분해를 하거나 B의 첨가 없이 방부액을 조제해야 할 것으로 생각한다.

두부비지로 조제된 방부제의 상용화를 위해 CCA 및 CuAz이 주입된 목재 시편과 두부비지 방부제를 주입시킨 후 용탈한 시편, 그리고 방부 처리하지 않은 목재 시편간 변색의 정도를 비교하였다. 방부제의 종류와 상관없이 방부처리를 한 목재시편의 표면색은 방부처리를 하지 않은 시편에 비해 어두워졌으나 기존의 CCA나 CuAz 처리재에 비해 큰 차이가 없어 목재방부제로 사용하기에 문제가 없을 것으로 생각된다.

Table 21. Comparison of leachabilities of okara-based wood preservatives and CuAz.

	25°C				80°C			
	0%	1%	2.5%	5%	0%	1%	2.5%	5%
CS	- (p=0.01)							
CS/OH	- (p=0.01)	- (p=0.02)	- (p=0.01)	NS (p=0.17)	- (p=0.01)	- (p=0.02)	NS (p=0.05)	NS (p=0.21)
CS/B	- (p=0.01)							
CS/OH/B	- (p=0.01)	- (p=0.01)	- (p=0.01)	NS (p=0.69)	- (p=0.01)	NS (p=0.17)	NS (p=0.69)	NS (p=0.81)
CC	- (p=0.01)							
CC/OH	- (p=0.01)	- (p=0.03)	- (p=0.01)	NS (p=0.51)	- (p=0.01)	- (p=0.01)	NS (p=0.12)	NS (p=0.75)
CC/B	- (p=0.01)							
CC/OH/B	NS (p=0.08)	- (p=0.04)	NS (p=0.47)	NS (p=0.30)	- (p=0.01)	NS (p=0.06)	NS (p=0.93)	NS (p=0.22)

Each value represents the average of 12 specimens.

CS: copper sulfates; OH: okara acid hydrolyzates; B: borax; CC: copper chloride.

- and NS indicate that the leachability of okara-based wood preservatives is significantly less than and no different than that of CuAz-based preservatives at $p = 0.05$ (Least Significance Difference test).

The p -value means the probability of leachabilities for the effects of hydrolysis conditions (temperature and acid concentration).

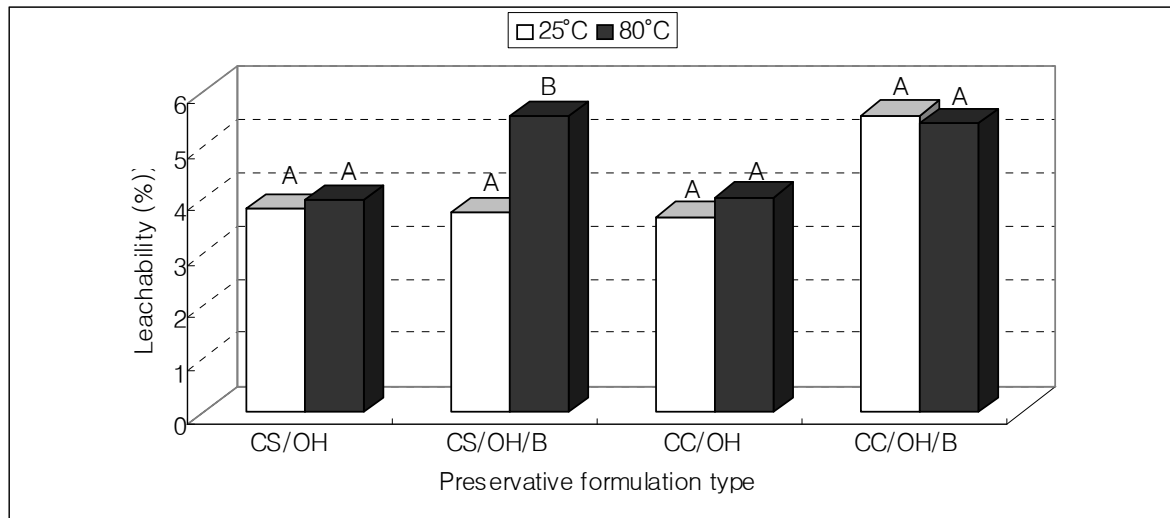


Figure 33. Effect of hydrolysis temperatures on leachability of okara-based wood preservative formulations. CS: copper sulfate; OH: okara hydrolyzates; B: borax; CC: copper chloride. Same capital letters over each column are not significantly different from each other at $p=0.05$ (Least Significance Difference test).

라. 결론

본 연구에서는 두부비지와 CuSO_4 , CuCl_2 , Borax 등의 금속염을 사용하여 환경친화적인 목재 방부제를 조제하였으며 이렇게 조제된 방부제의 상용화 가능성을 확인하기 위하여 각 방부제의 주입능과 용탈성을 조사하였다. 주입능을 보면 일반적으로 CS보다는 CC를 사용하였을 경우 주입능은 향상되었으나, B의 첨가는 주입능을 저하시켰다. 가수분해 조건에 따른 주입능은 CS 및 CC만을 사용하여 조제된 방부제가 황산으로 가수분해한 비지와 함께 조제된 방부제에 비해 낮았으며, 비지의 가수분해를 위해 사용된 산의 농도를 증가시킴에 따라 향상되었다. 그러나 비지의 가수분해를 위해 사용된 두 온도 (상온 및 80°C)에 따른 주입능의 차이는 없는 것으로 나타났다. 용탈성의 경우 CS 및 CC만을 사용하여 조제된 방부제와 CS/OH-0 및 CC/OH-0를 사용하여 조제된 방부제의 용탈량에는 차이가 없었으나 산으로 가수분해된 비지를 사용하였을 경우 용탈량이 증가하였다. 또한 CS/OH 및 CC/OH에 B의 첨가는 용탈량을 증가시켰으며 가수분해를 위해 사용된 산 농도의 증가와 함께 용탈량도 증가하였다. 한편 본 연구에서 조제된 대부분의 방부제의 주입능과 용탈성은 현재 국내에서 주로 CCA 대체 방부제로 사용되고 있는 CuAz에 비교하여 우수하거나 비슷한 것으로 조사되었다.

두부비지로 제조된 방부제의 주입능과 용탈성의 결과를 종합하면 1%의 두부비지 산가수분해물에 금속염으로 CC를 사용하며 가수분해를 상온에서 실시하는 것이 목재방부제로써 사용되기에 가장 이상적인 제조 조건으로 생각된다. 이 조건에서 조제된 방부제의 주입능과 용탈성은 CuAz의 결과에 비해 우수하였으며 표면 변색여부에서도 큰 차이가 없어 환경 및 인체 유해성으로 논란이 있는 CCA 및 고가의 CuAz를 대체할 수 목재 방부제로 사용할 수 있을 것이라 생각된다. 따라서 이렇게 조제된 방부제의 방부효능을 조사하여 목재방부제로써 사용 가능성을 검증해야 할 것이다. 또한 향후 연구에서는 방부 및 방충성능이 우수한 붕소화합물의 주입능 및 용탈성을 향상시키는 연구도 필요하다고 생각한다. 아울러 금속염과 비지의 산가수분해물과의 비율에 따른 주입능과 용탈성의 관계를 조사하고 주입능과 용탈성을 최적화 하기 위해 방부액의 고형분 함량을 줄여 방부처리를 실시하고 방부액 주입 후 양생기간에 따른 용탈량의 차이에 대한 연구도 필요할 것이다. 마지막으로 두부비지를 알칼리, 효소, 미생물을 이용하여 가수분해하고 그 가수분해물을 이용하여 구리계 금속염 및 붕소 외에 철분, 망간 및 아연계 금속염으로 방부제를 조제하여 목재방부제로써 사용가능성에 대한 연구를 하는 것도 필요할 것이다.

2. 두부비지 방부제의 방부효능 및 현미경적 분석

가. 서론

Chromated Copper Arsenate(CCA)는 목재방부제로써 오랫동안 그 역할을 성공적으로 수행하였으나, CCA 방부액의 제조 및 목재 내 주입, 그리고 CCA 처리목의 사용기간 중에 발생할 수 있는 크롬 및 비소의 용탈 등으로 CCA의 사용여부에 대한 논란이 시작되었다 (강 등, 2005). 최근 CCA 처리목의 폐기로 인해 발생하는 환경 오염 및 인체 유해성 (윤 등, 2005) 등의 논란이 다시 발생하자 미국의 환경보호청에서 CCA의 사용을 부분적으로 규제하는 방부업자들의 자발적인 동의를 이끌어 냈으며 (EPA, 2007), 유럽연합 15개국도 2004년부터 CCA의 제조를 규제하기 시작하였다 (EU Commission, 2007). 그러나 CCA는 아직까지 외부환경조건에서 여전히 효과적인 목재방부제로써 사용되고 있는 실정이다.

미국을 비롯하여 목재의 사용이 많은 선진국에서 15년 전부터 유해성 논란이 있는 CCA를 대체하기 위해 환경친화적인 방부제의 개발에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔으며 그 결과 알킬 암모늄 (alkyl ammonium)과 아졸 (azole) 화합물이 1990년대 후반부터 사용되고 있다 (Nicholas and Schultz, 1994). 우리나라의 경우 2007년 10월부터 CCA의 제조 및 유통이 금지되었으며, 대체방부제로써 Alkaline Copper Quaternary (ACQ)와 Copper azole (CuAz)이 사용되고 있다. 그러나 ACQ는 CCA에 비하여 고가이며, 용탈이 쉽게 일어나 목재 방부제로 사용되기에 단점을 가지고 있다 (이 등, 2000a). 한편, CuAz의 경우 대부분 외국으로부터 수입하고 있어 국내 방부목 생산자 및 소비자를 모두 만족시키지 못하는 실정이다. 또한 ACQ 및 CuAz 처리재는 부후개떡버섯 (*Tyromyces palustris*)에 대해 각각 17.4 % 및 8.7%의 평균중량감소율을 보였으며 (이 등, 2000b), ACQ를 처리한 후 용탈시킨 yellow poplar는 *Gloeophyllum trabeum*에 대해 2.6-11.3%의 중량감소가 일어났다고 보고하였다 (Shi *et al.*, 2007). 따라서 방부효능이 우수하고 생산가격이 저렴한 목재방부제의 개발이 절실한 실정이다.

상기의 목적을 달성하기 위하여 최근 연구 중인 목재방부제를 보면, 환경친화적인 원료를 이용한 여러 방부제에 대한 연구가 진행되고 있다. 이 연구의 기본 원리는 방부효능을 가진 금속염을 목재 내에 정착시키기 위해 리그닌 (Bland, 1964; Lin, 1993)과 탄닌 (Laks *et al.*, 1998)과 같은 폐기물, 카제인 또는 콜라겐과 같은 동물성 단백질 (Tevenon *et al.*, 1998), 대두박과 같은 식물성 단백질 (Yang *et al.*, 2006)을 이용하는 것이다. 구체적인 예를 들면, 구리나 붕소와 같이 방부효능을 가지고 있는 금속염을 목재

내에 정착시키기 위해 Yang *et al.* (2006)은 대두박을 이용하여 방부제를 조제하였으며 그 방부제가 두 종류의 갈색부후균 (*Postia placenta* 및 *G. trabeum*)에 대해 방부효능을 가지고 있다는 것을 보여주었다. 그러나 목재 방부제의 정착제로 사용될 수 있는 대두, 리그닌, 탄닌 등은 국내에서 저렴한 가격으로 충분한 양을 이용하는데 어려움이 있으며, 결과적으로 상기 원료를 이용한 목재방부제의 제조 비용은 상승하게 되어 정착제로서 사용되기에는 제한을 받을 수 밖에 없다. 따라서 방부효능을 가진 금속염을 목재 내에서 정착시킬 수 있는 원료를 탐색하는 과정에서, 일정량의 단백질을 함유하고 있으며 유기폐기물로써 무상 또는 매우 저렴한 가격으로 구입할 수 있는 두부비지의 목재방부제 원료로써 사용 가능성을 조사하게 되었다.

두부비지는 두부의 제조공정에서 필연적으로 발생되며, 그 양은 국내에서 전건무게 기준으로 30만 톤이 배출되고 있으나 대부분 폐기물로써 소각, 매립되고 있으며 극히 소량이 사료로 사용되고 있어 국내에서 목재방부제의 원료로써 사용될 수 있는 충분한 공급량의 확보가 가능하다. 또한 비지는 20-30%의 단백질을 함유하고 있어 구리나 붕소 등과 같이 방부효능을 가지고 있는 금속염을 목재 내에서 효과적으로 정착시킬 수 있는 화학적 조성을 보유하고 있다. 상기 가능성을 토대로 김 등 (2008)은 두부비지로 방부제를 조제한 후 적송에 처리한 결과 높은 주입능과 낮은 용탈성을 가지고 있어 목재방부제로 사용되기엔 충분한 가능성이 있다고 보고하였다. 따라서 본 연구는 목재방부제로써 사용가능성이 확인된 두부비지 방부제의 갈색부후균 (*P. placenta* 및 *G. trabeum*)에 대한 방부효능을 조사하고, 주사전자 현미경과 그에 부착된 EDS 장치를 이용하여 목재 내로 주입된 두부비지 방부제의 외형, 화학적 조성, 그리고 잔존 정도를 확인하고자 실시하였다.

나. 재료 및 방법

(1) 주입능 및 용탈성

본 연구에서 사용된 방부제는 고형분 함량 기준으로 1 part의 두부비지 (이하 OK)에 금속염으로 1 part의 황산구리 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 이하 CS) 또는/그리고 0.5 part의 붕산나트륨 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 이하 B)를 반응시켜 조제하였으며, OK의 가수분해 조건에 따른 방부효능의 차이를 확인하기 위하여 다양한 농도의 황산용액 (0, 1, 2.5, 5%)을 이용하

여 OK를 상온 (25°C)과 80°C에서 가수분해를 실시하였다 (김 등, 2008). 방부액의 준비는 250g의 OK (4% 용액)에 10g의 CS 또는/그리고 5g의 B를 첨가하여 조제하였으며, 전체 방부액의 고형분 함량은 4%로 조절하였다. 이렇게 조제된 방부액을 목재 시편에 주입하기에 앞서 25ml의 암모니아수를 첨가하여 주입이 용이하도록 하였다. 방부액 조제에 사용된 OK는 (주) CJ (서울, 구로)에서 무상으로 공급받았으며, CS와 B는 덕산화학 (경기, 용인)에서 구입하여 사용하였다.

공시재료는 구주소나무 (*Pinus sylvestris*)을 사용하였으며, 조제된 방부액을 2.54 x 2.54 x 2.54cm³ 크기의 시편에 (주) 중동 (인천, 남동)에서 보유하고 있는 실험용 주약관을 이용하여 감가압법 (500mmHg-30분, 12kgf/cm²-30분)으로 주입하였으며, 각 방부제의 주입능은 주입 후의 최종 건조 무게와 시편의 초기 건조 무게의 차이로 구하였다. 방부제가 주입된 목재시편을 350 mL/h의 속도로 순환되는 70°C의 온수에서 72시간 동안 용탈시켰으며, 각 방부제의 용탈성은 주입 후 시편의 최종 건조 무게와 용탈 후의 시편의 건조 무게간 차이에 의해 계산하였다. 또한 두부비지 방부제의 상용화 가능성 비교하기 위하여 (주) 중동으로부터 2.8%의 CuAz-B (KS M 1701 등록기호: CUAZ-2)를 공급받아 상기와 같은 방법으로 주입 및 용탈을 실시하였다.

두부비지 방부제의 주입능은 18.74-39.50kg/m³으로 매우 높게 조사되었는데, 이 결과는 김 등 (2008)의 연구 결과에서 언급했듯이 방부액 내에서 비지와 금속염의 반응으로 생성된 킬레이트물이 암모니아수 (NH₄OH)의 첨가로 일시적으로 해리되어 목재 시편 내로 용이하게 주입된 것으로 생각되며 목재시편 표면에 부착된 비지 및 금속염의 킬레이팅물도 높은 주입능의 원인으로 추측된다. 한편 두부비지 방부제로 처리한 목재시편의 용탈성은 2.87-6.54%로 매우 낮은 것으로 나타났는데, 이 결과는 두부비지 방부제로 처리된 목재 시편의 양생과정에서 암모니아수의 휘발에 의한 비지와 금속염간 킬레이트물의 재생성으로 용탈에 대한 내성으로 보유한 것으로 생각한다 (김 등, 2008).

(2) 방부효능

목재시편의 방부효능은 ASTM Standard D 1413-05b (2005)에 기술된 목재방부제의 방부효력 시험방법에 준하여 시행하였다. 공시균주로 갈색부후균인 *Postia placenta* (KCTC No. 6671)와 *Gloeophyllum trabeum* (KUC No. 8013)을 국립산림과학원 및 고려대학교로부터 각각 분양받아 사용하였다. 공시균을 접종하여 번식시킨 배양병에 대조구, 두부비지로 조제된 각 종류의 방부제 및 CuAz로 처리된 목재시편을 온도 26±

2°C, 습도 75% 이상의 항온항습실에서 12주 동안 부후시켰다. 부후실험에 사용된 시험편의 수는 방부제의 종류에 따라 6개로 하였으며 배양병당 2-3개의 시험편을 설치하였다. 각 방부제의 방부효능은 용탈된 목재시험편의 건조중량과 12주 동안 부후실험을 마친 목재시험편의 건조중량의 평균 무게감소율에 의해 결정하였다.

(3) 현미경적 분석

두부비지 방부제로 처리하고 용탈시킨 후 부후시킨 목재시험편들에 대해 Yoon and Kim (2008)에 의해 보고된 방법대로 X선 미량분석을 시행하였다. 즉, 시험편들을 양면 탄소 접착테이프를 이용하여 금속 stub에 올려 고정시키고 백금을 이용하여 약 20nm 두께로 sputter-coating을 한 후, 전계방출 주사전자현미경 (Supra 55VP; Carl Zeiss, Oberkochen, Germany)을 이용하여 가속전압 3kV에서 목재시험편 내에 처리된 방부제의 존재 유무 및 구조를 관찰하였다. 또한 존재가 확인된 원소의 조성은 주사전자현미경에 결합된 에너지 분산형 X-선 분광기 (EDS, XFlash 4000; Bruker AXS Microanalysis, Berlin, Germany)를 통해 분석하였으며, X-선은 출발점에서 35° 기울어진 곳에 고정된 검출기에 모아졌고, 그 강도는 초당 횡수(CPS)로 기록되었다.

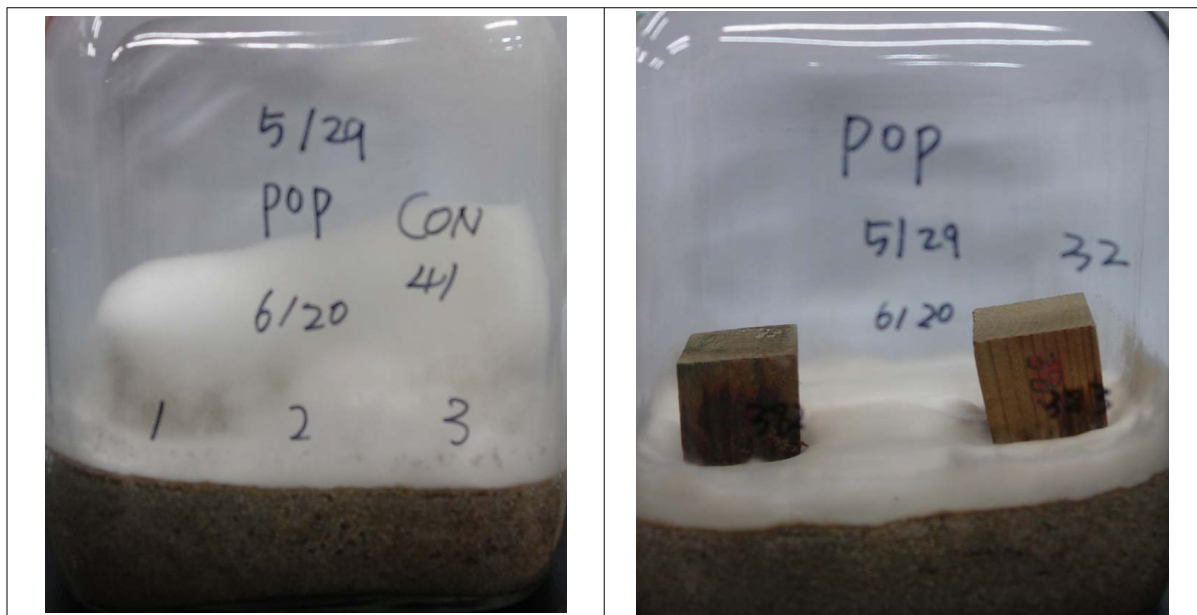


Figure 34. Features of Control (left) and wood blocks treated with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /Okara hydrolyzates (right). The wood blocks treated with CS/OK were subjected to leach at 70°C water for 72 hours. Both types of wood blocks were exposed with the brown-rot fungus *Postia placenta* for 12 weeks.

다. 결과 및 고찰

(1) 방부효능

(가) *Postia placenta*에 대한 방부효능

두부비지 방부제 및 CuAz을 처리한 후 용탈시킨 목재 시편의 *Postia placenta*에 대한 방부효능의 결과는 Table 22와 같다. 대조구 시편과 CuSO₄ (이하 CS)만을 주입한 시편의 중량감소율은 20.38%와 0.32%로 조사되었으며 (Figure 34-left), CuAz로 처리한 시편에서는 중량감소가 전혀 일어나지 않았다. CS와 두부비지 (이하 OK)로 조제된 대부분의 방부제에서는 1% 내외의 중량감소율을 나타냈는데 (Figure 34-right), 이러한 CS 및 CS/OK로 조제된 방부제의 우수한 효능은 방부제의 효과적인 주입을 위한 암모니아수의 첨가와 감가압법이 방부효능을 가진 유효성분을 세포벽으로 침투되었으며 결과적으로 용탈에 대한 저항성을 보유함으로써 기인된 것으로 생각되며, 이러한 추론은 김 등 (2008)의 연구에서 두부비지 방부제를 처리한 후 용탈 및 부후시킨 목재시편 내에서 구리의 잔류량을 atomic absorption spectroscopy로 분석한 결과를 통해 쉽게 증명할 수 있었다.

Table 22. Decay resistance^a of leached wood specimens treated with okara-based preservatives and CuAz^b against brown-rot fungus *Postia placenta*.

Hydrolysis Conditions	25°C				80°C			
	0%	1%	2.5%	5%	0%	1%	2.5%	5%
CS ^c	0.32 (0.37)				-			
CS/OK ^d	0.28 (0.68)	1.38 (2.97)	0.04 (0.10)	0.07 (0.12)	6.06 (4.34)	0	0	0
CS/B ^e	0				-			
CS/B/OK	0.29 (0.51)	0.02 (0.04)	0	0	0	0	0	0
CuAz	0				-			
Control	20.38 (7.47)				-			

^a Decay resistance means the percent weight loss after exposing wood blocks to the brown-rot fungus, *P. placenta*, for 12 weeks.

^b Wood blocks were treated with CuAz-B (2.8%), which is composed of copper (96.1%) and azole as tebuconazole (3.9%).

^c CS: copper sulfate (CuSO₄·5H₂O).

^d OK: okara hydrolyzates.

^e B: Sodium borate (Na₂B₄O₇·10H₂O).

Number in parenthesis means a standard deviation of average weight loss of each formulation.



Figure 35. Features of Control (left) and wood blocks treated with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /Okara hydrolyzates (right). The wood blocks treated with CS/OK were subjected to leach at 70°C water for 72 hours. Both types of wood blocks were exposed with the brown-rot fungus *Gloeophyllum trabeum* for 12 weeks.

그러나 CS와 80°C에서 산을 사용하지 않고 가수분해시킨 비지로 조제한 방부제를 처리한 시편의 중량감소율은 6.06%로 본 연구의 조사된 두부비지 방부제 가운데 가장 높게 나타났으며, CS와 상온에서 산으로 가수분해시킨 비지를 이용하여 조제한 방부제로 처리한 시편에서는 0.04–1.38%의 중량감소가 발생하였는데, 이러한 결과는 CS와 결합하지 않은 비지 분자가 암모니아수의 사용으로 일시적으로 해리되어 목재 내에 주입된 후 양생과정에서 다시 결합하여 분자량이 커지면서 용탈 후에도 시편 내에 잔존하여 부후균의 생장에 이용된 것으로 추측된다. 한편 CS와 80°C에서 1%, 2.5%, 5%의 산농도에서 가수분해시킨 비지로 조제한 방부액으로 처리한 시편에서는 전혀 부후가 일어나지 않았다. 이 결과는 산가수분해를 통해 비지의 분자량이 감소됨에 따라 CS와 결합하지 않은 대부분의 비지가 용탈과정 중에 빠져 나간 것으로 생각되며, 또한 가수분해된 비지 분자로부터 많은 관능기가 노출됨으로써 CS와 용이한 킬레이팅 반응을 하여 목재 내에 잔류함으로써 방부능이 향상되었을 것으로 추측된다. 따라서 CS와 결합하지 않는 큰 분자의 비지가 목재 내에 존재하여 부후균의 생장에 이용되는 것을 방지하고, 비지 분자와 구리 성분의 킬레이팅 결합을 증가시키기 위하여 적절한 온도에서 비지의 산가수분해를 통한 분자량의 감소가 필요할 것으로 사료된다.

CS/OK에 sodium borate (이하 B)를 첨가하여 조제한 방부제를 처리한 시편의 경우, 상온 또는 상온과 1%의 산을 이용하여 가수분해시킨 비지로 조제한 방부제로 처리한 시편에서 0.3% 미만의 중량감소가 발생하였으며, 그 외의 B를 함유한 방부제로 처리한 모든 시편에서는 부후가 전혀 발생하지 않았다. 이 결과는 Johnson and Gutzmer (1978)의 연구에서 언급한 바와 같이 B의 첨가가 두부비지 방부제의 방부효능을 크게 향상시킨 것으로 생각된다.

Table 23. Decay resistance^a of leached wood specimens treated with okara-based preservatives and CuAz^b against brown-rot fungus *Gloeophyllum trabeum*.

Hydrolysis Conditions	25°C				80°C			
	0%	1%	2.5%	5%	0%	1%	2.5%	5%
CS ^c	0				-			
CS/OK ^d	0.93 (1.45)	0.46 (0.57)	0.11 (0.18)	0.14 (0.27)	1.73 (1.38)	0.95 (2.35)	0.18 (0.34)	0.02 (0.06)
CS/B ^e	0				-			
CS/B/OK	0.97 (0.84)	0.01 (0.02)	0	0.33 (0.83)	0	0	0	0
CuAz	0				-			
Control	13.08 (3.01)				-			

^a Decay resistance means the percent weight loss after exposing wood blocks to the brown-rot fungus, *G. trabeum*, for 12 weeks.

^b Wood blocks were treated with CuAz-B (2.8%), which is composed of copper (96.1%) and azole as tebuconazole (3.9%).

^c CS: copper sulfate (CuSO₄·5H₂O).

^d OK: okara hydrolyzates.

^e B: Sodium borate (Na₂B₄O₇·10H₂O).

Number in parenthesis means a standard deviation of average weight loss of each formulation.

(나) *Gloeophyllum trabeum*에 대한 방부효능

Table 23는 두부비지 방부제 및 CuAz로 처리한 후 용탈시킨 목재시편의 *Gloeophyllum trabeum*에 대한 방부효능 결과이다. 대조구 시편의 중량감소율이 13.08%인 반면, CS 및 CS/B로 조제된 방부제와 CuAz를 처리한 시편의 경우 중량감소가 전혀 발생하지 않았으며, CS/OK와 CS/B/OK로 처리된 시편에서는 1% 내외의 중량감소율을

보였다 (Figure 35). 일반적으로 *G. trabeum*의 생장은 목재 내에서 잔류하고 있는 미량의 구리에 의해서도 크게 제한을 받기 때문에 CS 및 CS/B로 처리한 시편에서 우수한 방부효능을 보여 준 것으로 생각된다 (DeGroot and Woodward, 1999). 그러나 CS/OK로 처리한 시편에서 1% 내외의 중량감소를 보였으며, 특히 가수분해를 위해 사용된 산의 농도가 증가할수록 방부효능이 향상되었다. 이러한 결과는 두부비지 방부제의 *P. placenta*에 대한 부후 실험의 결과와 마찬가지로 목재 내에 잔존하고 있는 비지 분자와 비지의 가수분해를 위해 사용된 온도와 산농도의 증가에 따른 관능기의 노출 정도의 상승과 밀접한 관련이 있다고 생각된다. 따라서 향후 연구는 용탈 후 목재시편 내에 존재하고 있는 비지의 가수분해 조건에 따른 정량분석이 필요할 것으로 사료된다.

한편 상온에서 가수분해한 비지에 CS/B를 첨가한 방부제로 처리한 시편은 0.97%의 중량감소가 발생했다. 그러나 상온에서 비지의 산가수분해물로 조제한 방부제로 처리한 시편은 0-0.33%의 중량감소율을 보였으며, 80°C에서 가수분해시킨 비지를 이용하여 조제한 모든 방부제로 처리한 시편에서는 부후가 전혀 일어나지 않았다. 이 결과는 비지를 산 또는 높은 온도에서 가수분해를 수행함으로써 많은 관능기가 노출되고, 이 관능기에 B가 킬레이팅 결합을 하여 방부효능이 향상된 것으로 추측된다.

(2) 전자현미경을 이용한 분석

두부비지 방부제의 원료로 사용된 OK, CS 및 B와 각 성분들을 조합시킨 화합물의 구조를 Figure 36에 나타내었다. 각각의 구조를 전자현미경으로 확인하기에 앞서 두부비지 방부제와 동일한 조제 방법으로 각 성분 또는 혼합물을 준비하였으며, 95°C oven에서 24시간 동안 방치하여 분말화하였다. OK, CS, B의 구조는 외관상 서로 큰 차이를 보였으며, 특히 B가 첨가된 화합물의 경우 작은 크기의 성분들을 쉽게 관찰할 수 있었는데, 그 성분은 B의 첨가에 의해 만들어졌을 것으로 생각된다.

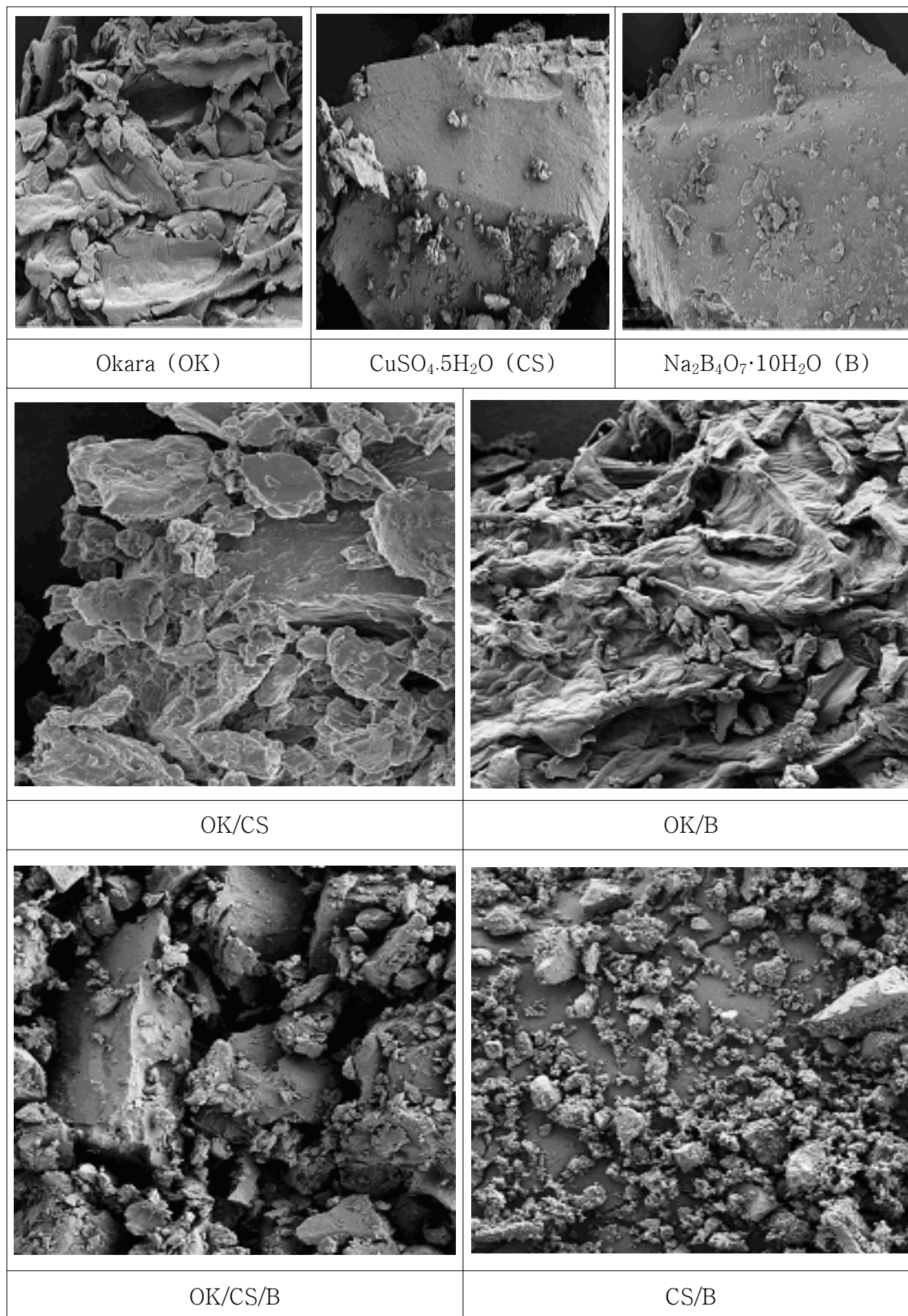


Figure 36. Scanning electron microscopy images of each component and its mixtures used for formulating okara-based wood preservatives.

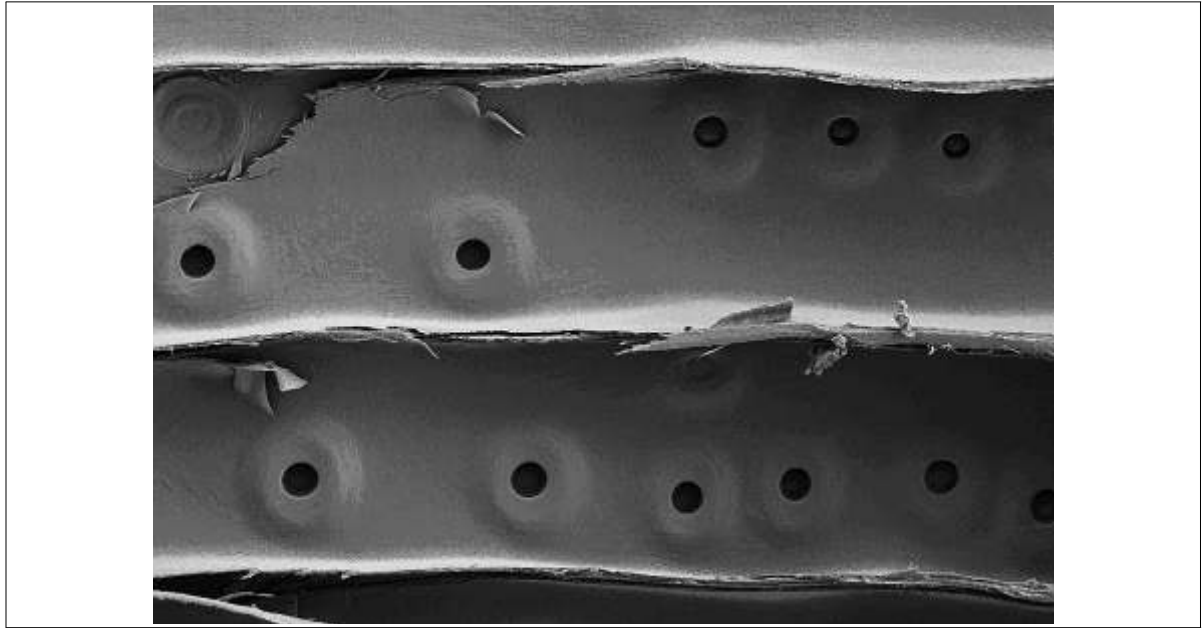


Figure 37. Scanning electron microscopy image of wood specimen treated with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and subjected to leach at 70°C water for 72 hours.

CS 및 CS/OK로 조제된 방부제의 처리 후 용탈시킨 시편을 SEM-EDS로 관찰한 결과는 Figure 37 및 Figure 38과 같다. CS만으로 조제된 방부제의 처리 후 용탈시킨 시편의 경우, 세포내강과 공극에서 어떠한 물질도 확인할 수 없었으나 (Figure 37), CS/OK를 주입한 시편은 세포내강에 약 $25\mu\text{m}$ 의 지름을 가진 구형 물질을 용이하게 관찰할 수 있었는데, EDS를 이용한 정성분석을 통해 이 물질에 구리가 함유되어 있음을 알 수 있었다 (Figure 38). 이 분석을 통하여 그 구형 물질은 CS와 가수분해시킨 비지가 반응하여 생성된 물질이며, 결과적으로 CS/OK 방부제에서 OK가 목재 내에서 CS의 정착제 역할을 함으로써 용탈에 대한 내성을 보유하게 된다는 사실을 확인할 수 있었다.

방부제로 CS/B/OK를 주입시킨 후 용탈한 시편의 SEM-EDS 분석 결과를 Figure 39에 나타내었다. 세포내강에 $20\text{--}25\mu\text{m}$ 의 구형물질을 쉽게 발견할 수 있었는데, EDS분석을 통하여 이 물질이 두부비지와 황산구리의 반응물이라는 것과 용탈에 대해 내성을 보유한다는 것도 알 수 있었다. 한편 B의 존재는 EDS분석을 통하여 확인할 수 없었는데, 이 결과는 대부분의 B가 용탈과정 중에 용출되어 시편 내에 극미량이 존재하거나, B로부터 방출되는 에너지 양이 낮아 EDS가 B의 존재를 확인할 수 없었던 것으로 추측된다. 따라서 향후 연구에서는 OK의 B에 대한 정착제 역할을 확인하기 위하여 Atomic absorption spectroscopy를 이용한 원소 분석이 필요할 것으로 생각된다.

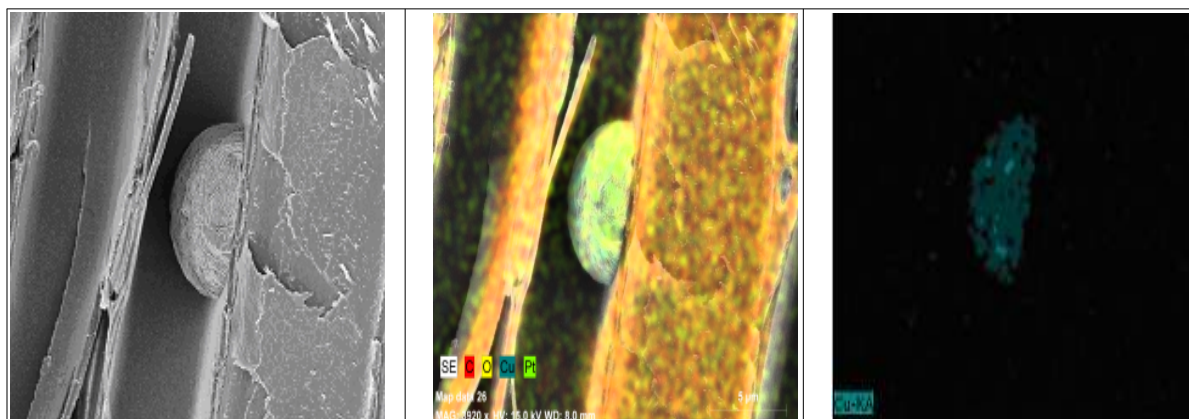


Figure 38. Results of SEM-EDS spot analysis of the wood specimen treated with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /okara hydrolyzates (left: SEM image, middle: map analysis image, right: copper-spot analysis image).

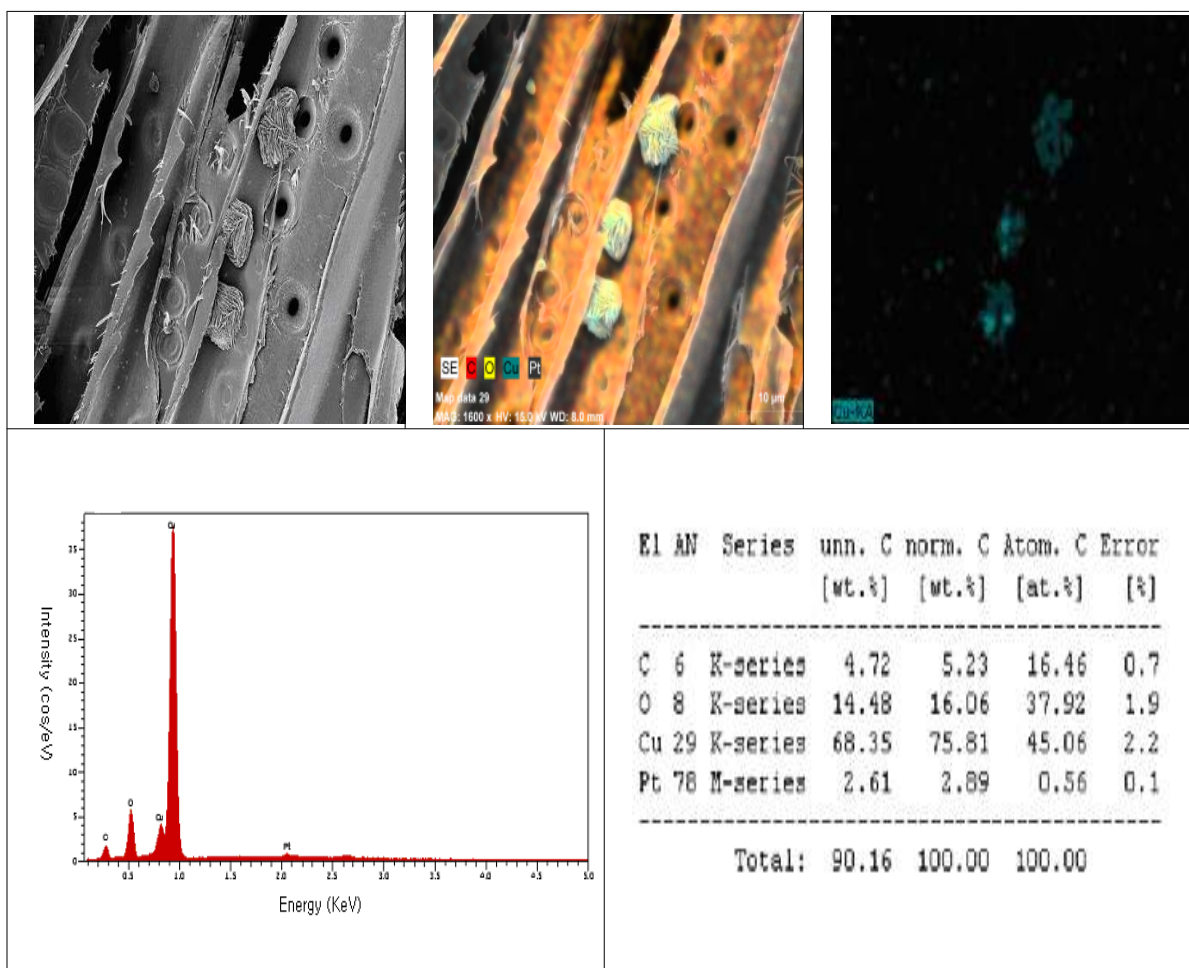


Figure 39. Results of SEM-EDS spot analysis of the wood specimen treated with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ /okara hydrolyzates (A: SEM image, B: map analysis image, C: copper-spot analysis image, D: spectrum, E: quantitative analysis).

라. 결론

두부비지와 CS, B 등의 금속염을 사용하여 조제한 목재방부제는 *P. placenta* 및 *G. trabeum*에 대해 우수한 방부효능을 가졌으며, 가수분해에 사용된 산농도 및 온도의 증가, 그리고 CS/OK에 B의 첨가가 방부효능을 향상시켰다. 또한 두부비지 방부제를 주입하고 용탈시킨 후 부후 실험을 완료한 목재 시편의 현미경 분석결과를 통해 목재 내에서 OK가 CS의 정착제 역할을 함으로써 용탈에 대한 내성을 보유한다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 두부비지 방부제가 환경 및 인체에 유해한 CCA나 현재 CCA 대체제로 사용되고 있는 고가의 ACQ 및 CuAz의 사용을 대신할 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 OK를 첨가하지 않은 CS, CS/B와 OK를 첨가하여 조제한 방부제 간에 방부효능에 차이가 없었으므로, 향후 연구에서는 방부액의 주입을 위해 사용된 감가압법과 방부효능과의 관계를 조사하고, 방부액에서 고형분 함량의 감소 등의 연구를 통해 최적의 방부제 조제 및 처리 조건을 확립하는 것이 두부비지 방부제의 실용화를 위해 필요할 것으로 생각된다. 또한 효소 또는 미생물을 이용한 두부비지의 가수분해물의 이용방안, 철분, 망간, 아연 등과 같이 저가이면서 독성이 낮은 금속염을 이용한 방부제를 조제하여 방부효능을 평가하는 연구도 필요하다고 생각된다. 마지막으로 두부비지 방부제의 field test를 시행하여 실질적인 환경에서 장시간 노출에 대한 방부효능을 검증하는 등의 상용화 연구를 수행할 예정이다.

3. 두부비지의 효소가수분해물을 이용한 목재방부제 사용 가능성 평가

가. 서론

다양한 구리화합물이 수용성 목재방부제의 성분으로 연구되어 왔으며, 그 가운데 세계적으로 가장 널리 사용된 것은 chromate-copper arsenate (CCA)이다. 그러나 최근 CCA의 이용은 미국 내에서 그 방부제에 포함된 비소의 독성에 대한 일반 대중의 염려에 의해 2003년부터 주거용도의 사용은 제한되었으며, 유럽 연합 15개국도 2004년부터 CCA의 사용을 규제하기 시작했다. 따라서 alkaline copper quat (ACQ), copper bis-(N-cyclohexyldiazoniumdioxy) (Cu-HDO or copper xyligen), amine-copper formulations, copper-azole based preservatives)와 같은 구리를 주성분으로 하는 CCA 대체 방부제들이 개발되어왔다. 그러나 상기 대체 방부제들을 목재에 적용시킬 경우 CCA에 비해 상당히 많은 구리의 용탈이 일어나며, 목재내부에서 빠져 나온 구리 및 다른 구성성분들은 인체 유해성 및 환경오염을 일으킬 수 있다는 가능성이 제기되고 있다. 또한 이러한 성분들의 용탈로 인해 방부성능의 감소를 가져와 구조용 목재의 안정성에 문제가 일어날 수 있다. 이를 해결하기 위하여 다양한 첨가제를 이용하여 새로운 방부제를 조제하는 연구가 계속되고 있으며, quaternary ammonium compounds와 리그닌, 탄닌, 단백질은 구리의 목재내의 정착을 향상시켜 목재 방부제로서 다양한 연구가 현재 진행되고 있다. 특히 효과적이고 친환경적이며 경제적인 방부제의 개발을 위해 혈액 알부민, 카제인, 콜라겐과 같은 단백질계 물질을 목재 방부제에 사용하기 위한 연구는 꾸준히 계속되어왔는데, 상기 연구에서 사용된 단백질계 물질은 목재 내에 구리를 성공적으로 정착시켰고 여러 부후균에 대해 방부성능이 있음을 보여주었다. 또한 Yang *et al.* (2006)은 대두박을 이용하여 목재방부제를 조제하여 구리를 목재 내에 정착시켰고 그 방부제가 두 종류의 갈색부후균 (*Postia placenta* 와 *Gloeophyllum trabeum*)에 대해 방부효능을 가지고 있다는 것을 보여주었다.

국내에서는 상기 연구에서 사용된 리그닌, 탄닌, 단백질계 물질과 같은 재활용자원이 희귀하거나 고가인 관계로 저렴하고 충분한 공급이 가능한 원료를 탐색하는 과정에서 일부 단백질을 함유한 유기폐기물인 두부비지를 목재 방부제의 원료로서 이용하는 방안을 본 연구에서 수행하게 되었다. 두부비지는 2004년 전건무게 기준으로 약 310,000톤이 발생되었지만 대부분이 폐기물로써 매립 또는 소각되고 있으며, 최근 국내에서 비지의 생체연료화, 가식분해성 필름 제조 등 새로운 이용방안에 대한 지속적인 연구와 실용화가

진행되었으나 공정상의 어려움으로 비지의 재자원화에는 어려움을 겪고 있다. 국내에서 발생하는 두부비지에는 약 20%의 단백질을 함유하고 있으며²³⁾, 이 함량은 Yang *et al.* (2006)의 연구에 사용한 대두의 단백질 함량의 절반 수준에 불과해 개질이 필요하다. 따라서 Ahn *et al.* (2008)은 산을 이용하여 비지의 이화학적 성질의 개질을 시도하였으나, 산의 사용은 그 자체로 친환경적인 방법이 아니라는 점에서 문제점을 노출하였다.

한편 붕소를 주성분으로 하는 방부제도 CCA의 사용제한 이후 새로운 대안으로 떠오르고 있는데, 붕소는 부후균과 흰개미에 대해 방부 및 방충효능을 보이면서 인체에 비교적 무해하지만 용탈성이 높아서 그 적용에 제한을 받고 있다. 따라서 붕소의 용탈을 줄이기 위한 여러 연구가 진행되어 왔으며, 충분한 양의 구리와 함께 사용되면 용탈을 줄일 수 있고, 구리와 붕소의 결합을 이용하여 조제한 목재 방부제는 특허출원 되어있다.

본 연구에서는 정착제 역할을 할 두부비지를 효소 가수분해하고 방부효능을 가진 금속염인 염화구리와 붕산나트륨을 반응시켜 방부제를 조제하였으며, 이렇게 조제한 방부액을 목재 내에 주입한 후 용탈시켜 주입능과 용탈성을 조사하고 목재 부후균에 대한 방부효능도 확인함으로써 두부비지로 만든 방부제의 사용가능성을 제시하고자 본 연구를 수행하였다.

나. 재료 및 방법

(1) 공시재료

본 연구에 사용된 공시 목재시편으로는 웨스턴 햄록(*Tsuga heterophylla*)의 변재를 1인치 정육면체로 절삭하여 사용하였고, 비지는 (주) CJ (구로, 서울)에서 공급 받아 70°C에서 24시간 이상 건조시킨 후 60 mesh 이하의 크기로 분쇄하여 사용하였다. 방부효능을 부여하기 위한 금속염으로는 염화구리 (CuCl_2 , 이하 CC)와 붕산나트륨 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 이하 Borax)를 덕산화학 (경기, 용인)에서 구입하여 사용하였다.

비지의 효소가수분해를 위한 공시효소는 Celluclast 1.5L FG (cellulase), Pectinex 5XL (pectinase)와 Savinase 16L Type EX (protease)를 (주) KCI에서 무상으로 공급받아 사용하였다.

방부효능의 평가를 위해 사용된 공시균주로 갈색부후균인 *Postia placenta* (KCTC No. 6671)와 *Gloeophyllum trabeum* (KUC No. 8013)을 국립산림과학원 및 고려

대학교로부터 각각 분양 받아 사용하였다.

(2) 방부제의 조제

두부비지에 CC 또는/그리고 Borax를 반응시켜 방부제를 조제하였는데 두부비지는 두 종류의 금속염과 반응하기 전에 효소로 가수분해 하였다. 효소의 종류와 양에 따른 방부효능의 차이를 확인하기 위해 효소의 투입량을 비지 무게대비 0, 0.1, 0.2 ml/g으로 조절하였고, celluclast/pectinex/savinase 투입량으로 표현하였다. 각 효소별 가수분해 시간은 12시간으로 고정하였으며, 가수분해는 각각 효소의 최적조건에서 실시하였다. 조제된 방부제의 조성은 전건무게 기준으로 두부비지 효소 가수분해물:염화구리:붕산나트륨의 배합비율을 1:1:0.5로 하였으며, 방부액의 고형분 함량은 붕산나트륨 미첨가 시 6.15%, 첨가 시 7.69%였다. 이렇게 조제된 방부제는 목재 시편에 처리하기 전에 20ml의 암모니아수를 첨가하여 주입이 용이하도록 하였다.

(3) 방부제의 주입

목재시편을 방부액에 침지시켜 감압 (500 mmHg)을 30분 동안 실시한 후 연속적으로 가압 (12 kgf/cm^2)을 30분 동안 시행하여 주입하였다. 그 이후에 공기 중에서 24시간 건조한 후, 처리된 각각의 시편들의 전건무게와 실제로 처리되어 시편내부로 주입된 방부제의 양을 알기 위해서 105°C 오븐에서 24시간 건조하였다. 주입량은 주입 후의 최종 건조 무게와 시편의 초기 건조 무게의 차이로 계산하였다.

(4) 방부제의 용탈

각 방부액의 처리 후 정착 안정성을 평가하기 위하여 주입된 목재 시편들을 고온의 물에서 용탈하였다. 즉, 방부 처리된 시편들을 물에 완전히 침지시킨 후 30분 동안 감압하여 저온의 물을 시편 내부에 부분적으로 침투시켰으며, 포화된 시편들은 3 liter의 추출기에 놓고 70°C 의 물에서 72시간 동안 추출하였다. 추출기 내의 열수는 약 350 mL/h의 속도로 순환시켰으며, 추출 후에 목재 시편들을 공기 중에서 24시간 건조시키고 105°C 오븐에서 24시간 건조한 후 무게를 측정하였다. 용탈성은 주입된 방부액 양에 대한 용탈된 방부액 양의 비율로 계산되었다.

(5) 방부효능

목재시편의 방부효능은 ASTM 1413-05b에 기술된 목재방부제의 방부효력 시험 방법에 준하여 시행하였다. 즉, 배양병에 공시균을 접종한 후 균이 충분히 퍼진 후 대조구와 두부비지로 조제된 각 종류의 방부제가 처리된 목재시편을 온도 $26\pm 2^{\circ}\text{C}$, 습도 75% 이상의 항온항습실에서 12주 동안 부후시켰다. 시험에 사용된 시편의 수는 방부제의 종류에 따라 6개로 하였으며 타 균의 오염을 대비하여 배양병당 3개의 시험편을 설치하였다. 12주 시험 후 각각의 목재 시편들의 균사를 제거하고 공기 중에서 24시간 건조하고 105°C 오븐에서 24시간 건조한 후 무게를 측정하였다. 각 방부제의 방부효능은 용탈된 목재시편의 건조 무게에 대한 부후실험을 마친 목재시편의 건조 무게의 평균 중량감소율에 의해 결정하였다.

(6) SEM-EDS 분석

방부효력 시험을 마친 목재시편들은 Yoon and Kim (2008)에 의해 보고된 방법에 따라 X선 미량분석을 시행하였다. 시편내부를 접선단면으로 얇게 자른 후 양면 탄소 접착테이프를 이용하여 금속 stub에 고정시키고 백금을 이용하여 약 20nm 두께로 sputter-coating한 후, 전계방출 주사전자현미경 (Supra 55VP; Carl Zeiss, Oberkochen, Germany)을 이용하여 가속전압 3kV에서 목재시편 내에 처리된 방부제의 존재 유무 및 구조를 관찰하였다. 또한 존재가 확인된 원소의 조성은 주사전자현미경에 결합된 에너지 분산형 X-선 분광기 (EDS, XFlash 4000; Bruker AXS Microanalysis, Berlin, Germany)를 통해 분석하였으며 X-선 강도는 초당 횡수(CPS)로 기록되었다.

Table 24. Formulations of okara-based preservatives and its treatability and leachability.

Metal salt	hydrolysis conditions of okara				Treatability ^b (%)	Leachability ^c (%)
	enzyme loading ^a (ml/g)			time (h)		
	Celluclast	Pectinex	Savinase			
CuCl ₂	0.1	0	0	12	57.04 (8.19)	7.84 (0.41)
	0.1	0	0.1	24	58.24 (4.10)	8.09 (0.40)
	0.1	0	0.2	24	67.17 (8.79)	8.30 (1.20)
	0.1	0.1	0	24	72.20 (4.50)	9.19 (0.61)
	0.1	0.1	0.1	36	90.99 (17.13)	9.91 (1.08)
	0.1	0.1	0.2	36	79.66 (4.50)	9.93 (0.37)
	0.2	0	0	12	48.47 (4.18)	7.61 (0.44)
	0.2	0	0.1	24	56.71 (5.99)	8.53 (0.46)
	0.2	0	0.2	24	52.11 (3.71)	8.39 (0.61)
	0.2	0.1	0	24	61.37 (12.59)	8.81 (0.44)
CuCl ₂ +Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	0.2	0.1	10	36	66.78 (5.19)	10.02 (1.03)
	0.2	0.1	0.2	36	73.65 (6.82)	9.89 (0.76)
	0.1	0	0	12	58.72 (9.81)	9.17 (0.73)
	0.1	0	0.1	24	51.65 (5.39)	8.68 (0.80)
	0.1	0	0.2	24	62.48 (2.11)	10.20 (0.73)
	0.1	0.1	0	24	65.58 (4.46)	10.51 (0.69)
	0.1	0.1	0.1	36	84.15 (4.99)	12.91 (0.88)
	0.1	0.1	0.2	36	77.07 (3.93)	11.90 (0.76)
	0.2	0	0	12	50.03 (4.72)	8.73 (0.69)
	0.2	0	0.1	24	67.97 (3.86)	11.40 (0.87)
	0.2	0	0.2	24	69.06 (10.71)	12.01 (0.75)
	0.2	0.1	0	24	58.05 (4.35)	11.45 (0.60)
	0.2	0.1	0.1	36	65.24 (5.31)	12.03 (0.78)
	0.2	0.1	0.2	36	73.24 (5.91)	12.87 (0.90)

^a Enzyme loading means the input of each enzyme (celluclast/pectinex/savinase) based on okara weight.

^b Treatability means the percentage of actual retention to the target retention.

^c Leachability means the percentage preservative leached from treated specimens.

Number in parenthesis, which is in the columns of treatability and leachability, is a standard deviation of mean of each formulation.

다. 결과 및 고찰

(1) 주입능

두부비지 효소 가수분해물과 금속염으로 조제된 방부제의 종류 및 각 방부제의 주입능과 용탈성의 측정 결과는 Table 24와 같다. 두부비지 방부제의 주입능은

48.47%–90.99% 범위에 분포하고 있었으며, 투입된 총 효소량의 증가와 함께 주입능이 향상되었다. 그러나 효소의 종류에 따라 방부제의 주입능은 상이하게 나타났는데, Figure 40에서 보는 바와 같이, 0.1ml/g의 celluclast을 이용한 두부비지 가수분해물로 조제한 방부액의 주입능이 0.2ml/g을 투입한 경우 보다 통계학적으로 높았으며 ($p=0.01$), celluclast와 함께 pectinex를 추가적으로 처리한 방부액의 주입능은 크게 증가하였다 ($p=0.01$). 이에 반해 celluclast 및 pectinex와 함께 추가적으로 0.1ml/g 그리고 0.2ml/g의 savinase가 첨가된 방부액의 주입능은 각각 5.41%와 18.79% 증가하였으나, celluclast와 savinase만을 이용하여 조제한 방부액의 주입능에는 차이가 없었다 (0.1/0/0과 0.1/0/0.1: $p=0.294$, 0.2/0/0.1과 0.2/0/0.2: $p=0.207$).

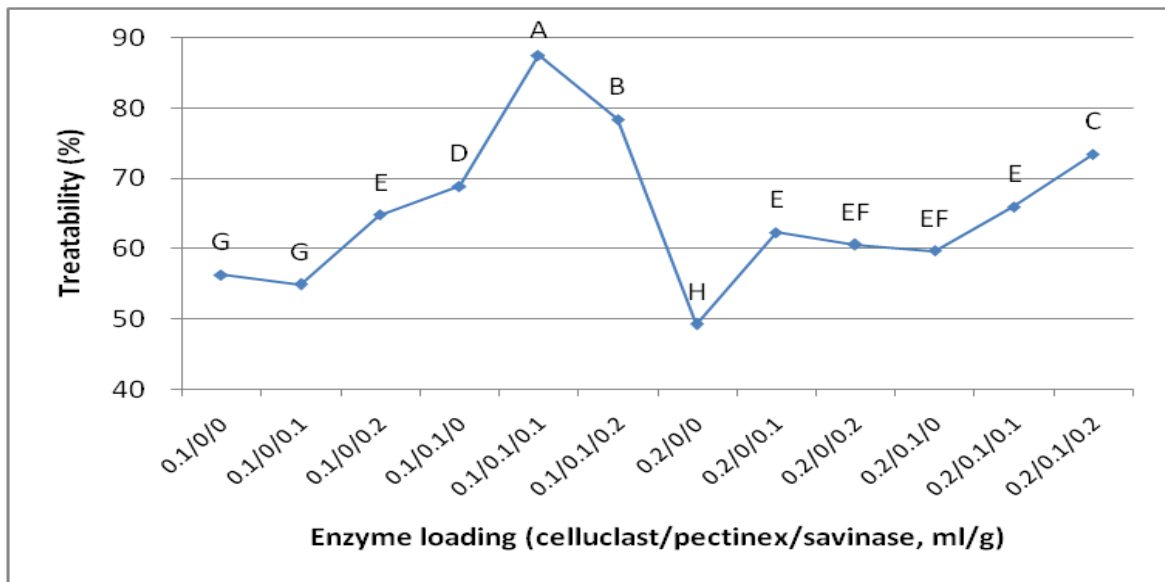


Figure 40. Effects of enzyme type and loading volume for the hydrolysis of okara on the treatability of okara-based wood preservatives. Same capital letters over each column are not significantly different from each other at $p=0.05$ (Least Significance Difference test).

효소의 종류에 따른 주입능의 차이를 비교한 결과, 두부비지의 개량을 위해 사용된 효소 가운데 pectinex가 주입능 향상에 가장 큰 영향을 미쳤으며, pectinex와 함께 savinase를 두부비지의 개량을 위해 사용하였을 경우 주입능이 크게 향상되었다 (Figure 40). 이러한 결과는 방부액 제조에 사용된 비지의 성분에 의한 결과라고 생각한다. 곽 등 (2009)은 본 연구에서 사용된 두부비지가 단백질, 조섬유와 당류로 구성되어 있으나, 당류의 함유량이 다른 성분에 비해 낮으며 당의 함량도 arabinose와 galactose가 glucose보다 월등히 높다고 보고하였다. 상기 결과를 토대로 cellulase 함량이 높은 celluclast의 효과보다 pectinase와 함께 고역가의 arabanase를 포함한 pectinex를 사용함으로써 두부비

지의 분자량이 효과적으로 감소됨으로써 주입능 향상에 기여한 것으로 사료되며, 단백질 분해 효소인 savinase의 사용으로 비지 내 단백질의 가수분해도 촉진되어 두부비지 방부제의 주입능 상승에 영향을 미친 것으로 생각된다.

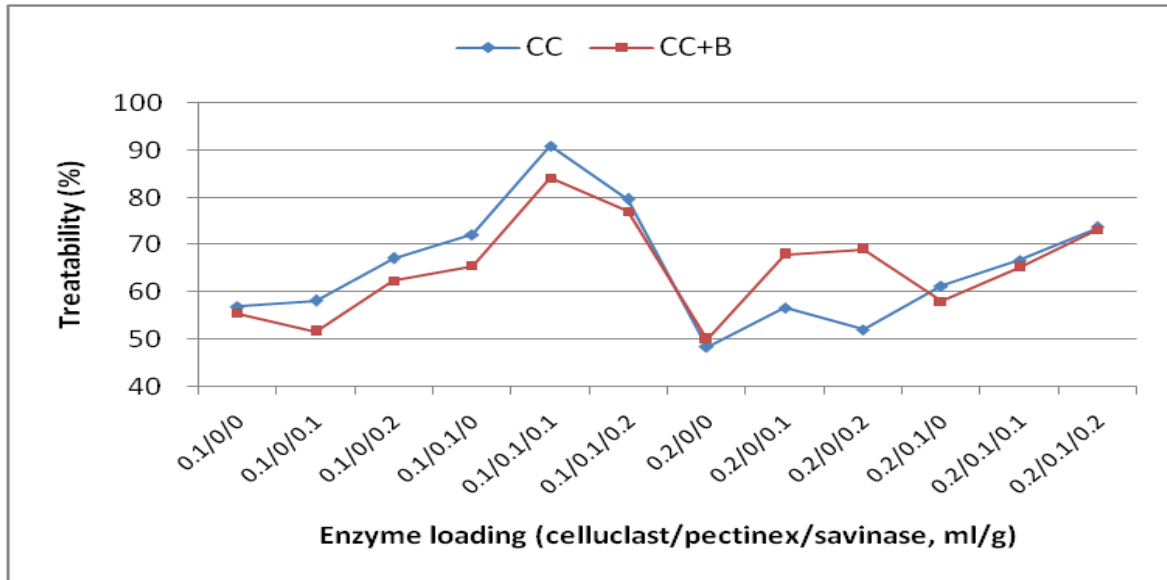


Figure 41. Effects of enzyme type and loading volume for the hydrolysis of okara and treatment of sodium borate on the treatability of okara-based wood preservatives. (CC: copper chloride, B: sodium borate)

두부비지 방부제에 붕산나트륨 (이하 Borax)의 첨가 여부가 주입능에 미치는 영향은 Figure 41에 나타내었다. Celluclast를 처리하여 조제한 방부제에 Borax의 첨가는 주입능에 영향을 미치지 않았으나, 0.1ml/g의 celluclast와 함께 pectinex 또는/그리고 savinase를 이용한 두부비지 가수분해물로 조제된 방부제에서 Borax의 첨가는 주입능에 부정적인 영향을 미쳤다 (0.2/0.1/0: $p=0.20$, 0.2/0.1/0.1: $p=0.29$, 0.2/0.1/0.2: $p=0.43$). 이 결과는 Borax 염과 대두박 가수분해물의 킬레이팅 반응에 의해 생성된 complexes의 분자량이 작을수록 주입능이 증가했다는 Yang et al. (2006)의 연구 결과에서 언급한 바와 같이 celluclast 가수분해물보다는 pectinex 또는 savinase 가수분해물이 Borax와 반응하여 큰 분자량의 complexes를 용이하게 형성함으로써 주입능이 저하된 것으로 생각된다. 그러나 0.2ml/g의 celluclast와 savinase의 두부비지 가수분해물을 이용하여 조제한 방부제에 Borax의 첨가는 통계학적으로 주입능을 크게 상승시켰는데 (0.2/0/0.1: $p=0.01$, 0.2/0/0.2: $p=0.01$), 이 결과는 과도한 양의 효소를 두부비지의 가수분해를 위해 사용함으로써 complexes의 분자량이 크게 작아져 주입능이 크게 증가한 것으로 추측된다. 또한 0.2ml/g의 celluclast와 pectinex를 이용한 두부비지 가수분해물로 조제한 방부제의 주입

능은 Borax의 첨가에 의해 영향을 받지 않았는데, 이 결과는 Borax가 pectinex 가수분해물과 complexes를 형성하여 분자량이 다시 증가함으로써 주입능에 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다. 상기 결과들을 종합하면 두부비지 방부제의 주입능 향상을 위하여 오탄당 및 단백질 가수분해 효소인 pectinex와 savinase를 0.1ml/g 정도를 사용하는 것이 효율적일 것으로 생각한다.

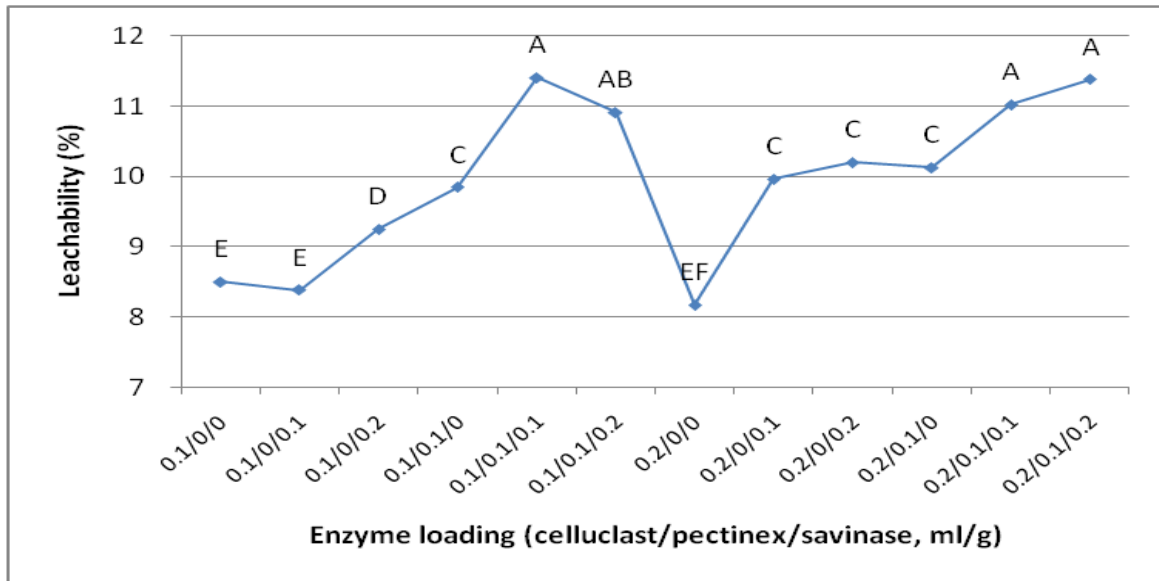


Figure 42. Effects of enzyme type and loading volume for the hydrolysis of okara on the leachability of okara-based wood preservatives. Same capital letters over each column are not significantly different from each other at $p=0.05$ (Least Significance Difference test).

(2) 용탈성

Table 24에서 보는 바와 같이 비지의 효소 가수분해물을 이용한 방부제의 용탈량은 7.61%에서 12.91%의 범위로 조사되었다. 효소의 종류 및 투입량이 방부제의 용탈성에 미치는 영향을 보면, celluclast만을 두부비지의 가수분해를 위해 사용하였을 경우 가장 낮은 용탈량을 보였으며, celluclast 양의 증가는 용탈량에는 영향을 미치지 않았다 (Figure 42). 이 결과는 상기에서 언급한 바와 같이 celluclast가 두부비지의 분자량을 효과적으로 줄이지 못하여 주입능이 낮고 결과적으로 용탈될 수 있는 성분들의 양이 적은 결과에서 기인된 것으로 추측된다. 그러나 celluclast에 savinase 또는 pectinex를 두부비지의 가수분해를 위해 사용하였을 경우 용탈량이 증가하였으며, 세 효소를 함께 사용한

두부비지 가수분해물로 조제한 방부액의 용탈량은 크게 증가하였는데 과도한 가수분해에 따른 분자량의 감소로 기인한 결과라 생각한다. 이와 유사한 결과는 Yang *et al.* (2008) 과 김 등 (2008)의 연구에서도 언급하였다.

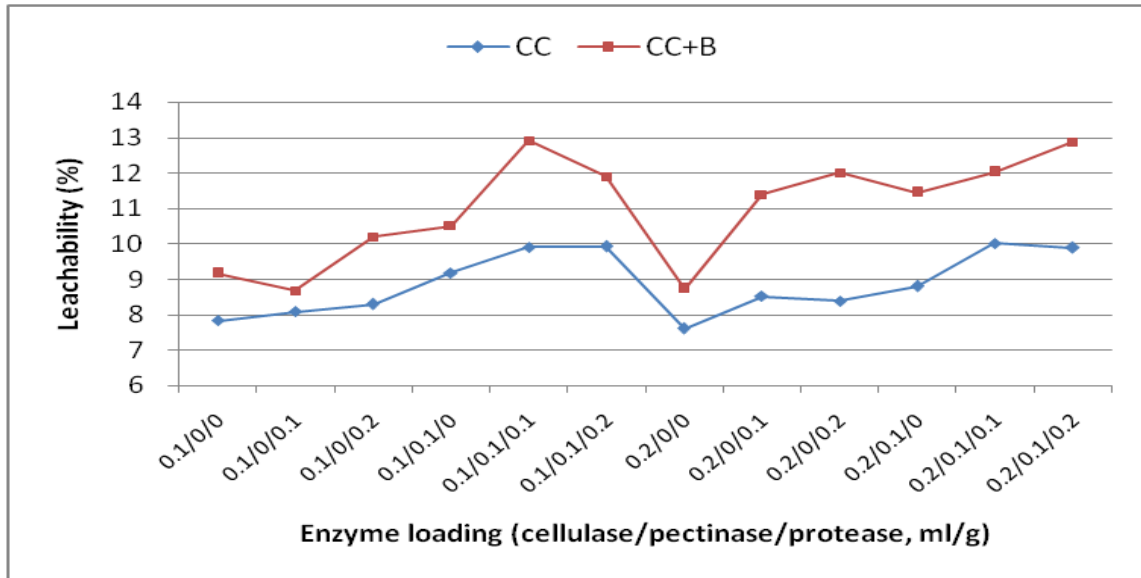


Figure 43. Effects of enzyme type and loading volume for the hydrolysis of okara and treatment of sodium borate on the leachability of okara-based wood preservatives. (CC: copper chloride, B: sodium borate)

Figure 43은 두부비지의 효소 가수분해물과 염화구리로 조제한 방부제에 Borax의 첨가에 따른 용탈량의 영향을 나타내었다. 일반적으로 방부효능을 가지고 있는 금속염으로 알려진 Borax의 첨가는 본 연구에서 조제된 방부제에서 용탈량을 증가시키는 것으로 조사되었다 ($p=0.01$). 이러한 결과는 Borax의 물에 대한 높은 용해성뿐만 아니라 염화구리가 Borax와 반응하여 염화구리와 킬레이팅 결합되지 않은 두부비지의 효소 가수분해물이 용탈되어 나온 결과라 생각된다. 또한 두부비지의 가수분해에 사용된 효소의 양이 많아짐에 따라 용탈량이 증가하는 것은 효소의 양이 증가함으로써 비지 가수분해물의 분자량이 작아져 용이하게 용탈되어 나온 결과라고 생각된다. 따라서 두부비지 방부제 제조에 있어 방부효능을 가지고 있는 금속염의 용탈 억제를 위하여 과도한 양의 효소 또는 높은 온도에서 두부비지를 가수분해하는 것은 바람직하지 않으며, Borax의 목재 내의 정착을 위한 새로운 연구가 필요할 것으로 생각한다.

Table 25. Decay resistance^a of the leached wood specimens treated with okara-based wood preservatives against brown-rot fungus *Gloeophyllum trabeum*.

Celluclast ^b	0.1						0.2					
Pectinex ^b	0.0			0.1			0.0			0.1		
Savinase ^b	0.0	0.1	0.2	0.0	0.1	0.2	0.0	0.1	0.2	0.0	0.1	0.2
CC/Ok ^d	0	0	0	0.06	0	0	0	0	0	0	0	0.65
CC/B/OK	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CC/B ^e	0											
CC ^c	0											
Control	12.01											

^a Decay resistance means the percent weight loss after exposing specimens to the brown-rot fungus, *Gloeophyllum trabeum*, for 12 weeks.

^b Loading amount of each enzyme (celluclast/pectinex/savinase) is based on okara dry weight.

^c CC: copper chloride.

^d OK: okara hydrolyzates.

^e B: sodium borate.

(3) 방부효능

Table 25는 두부비지 방부제를 주입하고 용탈시킨 목재 시편의 *Gloeophyllum trabeum*에 대한 방부효능 결과를 나타내었다. 대조군의 중량감소율이 12.01%에 달하였지만, 대부분의 두부비지 방부제에서 중량감소가 일어나지 않았으며, 본 연구에서 조제된 두 종류의 방부제로 처리한 목재 시편에서 0.7% 미만의 중량감소가 발생하였다. 또한 상기 방부제에 Borax를 첨가하였을 경우 모든 목재 시편에서 전혀 중량 감소가 관찰되지 않았다. 이러한 결과들로부터 두부비지 방부제가 *Gloeophyllum trabeum*에 대해 방부효능을 보유하고 있으며, 이 두부비지 방부제에 Borax의 첨가는 방부 효능을 크게 향상시킨다는 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 두부비지의 가수분해물의 사용없이 염화구리 또는 염화구리/Borax만을 사용하여 조제된 방부제에서도 중량감소가 발생하지 않았는데, 이 결과는 두부비지 방부제를 주입하기 위해 사용한 감가압법이 비지-구리, 비지-Borax, 구리-Borax 등과 같은 complexes를 목재내부로 깊숙하게 침투시킴으로써 용탈 후에도 목재 내에 잔류하여 방부효능을 부여했을 것으로 생각된다.

Table 26. Decay resistance^a of the leached wood specimens treated with okara-based wood preservatives against brown-rot fungus *Postia placenta*.

Celluclast ^b	0.1						0.2					
Pectinex ^b	0.0			0.1			0.0			0.1		
Savinase ^b	0.0	0.1	0.2	0.0	0.1	0.2	0.0	0.1	0.2	0.0	0.1	0.2
CC/Ok ^d	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.11
CC/B/OK	0	0	0	0	0	0.11	0	0	0	0	0	0
CC/B ^e	0											
CC ^c	0											
Control	34.63											

^a Decay resistance means the percent weight loss after exposing specimens to the brown-rot fungus, *Postia placenta*, for 12 weeks.

^b Loading amount of each enzyme (celluclast/pectinex/savinase) is based on okara dry weight.

^c CC: copper chloride.

^d OK: okara hydrolyzates.

^e B: sodium borate.

강력한 목재 부후균으로써 널리 알려진 *Postia placenta*에 대한 두부비지 방부제로 처리한 목재 시편 및 대조구의 방부효능 실험 결과를 Table 26에 나타내었다. 대조구 시편의 경우 34.63%의 중량감소가 일어났지만, 두부비지 방부제로 처리한 대부분의 시편에서 중량감소가 일어나지 않았으므로, 두부비지 방부제는 *Postia placenta*에 대해 우수한 방부효능을 가지고 있다는 것을 알 수 있었다. 그러나 0.2ml/g의 celluclast, 0.1ml/g의 pectinex, 0.2ml/g의 savinase로 가수분해된 두부비지와 염화구리 및 0.1ml/g의 celluclast, 0.1ml/g의 pectinex, 0.2ml/g의 savinase로 가수분해된 두부비지, 염화구리, Borax로 조제된 방부제로 처리한 시편에서 0.11%의 중량감소가 일어났는데, 이 결과는 가혹한 조건에서 가수분해된 두부비지의 분자량이 감소됨에 따라 용이하게 목재 내로 주입되었으며 용탈 후에도 목재시편 내에 염화구리 또는 Borax와 반응하지 않은 비지가 존재하여 균의 생장에 영향을 주었기 때문으로 생각된다. Ahn *et al.* (2008)은 두부비지를 높은 농도의 산에서 준비한 가수분해물로 조제한 방부제를 목재시편에 주입한 후 용탈액을 분석한 결과 소량의 단백질이 함유되어 있으며 그 시편의 경우 낮은 농도의 산으로 가수분해한 두부비지와 구리 및 Borax염으로 조제한 방부제보다 높은 중량감소를 보였다고 보고하였다. 또한 그들은 목재 시편 내에 잔류하고 있는 단백질 성분들이 균 생장에

도움을 준 것 같다는 결과에서 지적했듯이 향 후 두부비지 방부제 조제에 있어 과도한 조건 (효소 양, 시간)의 가수분해는 피해야 할 것으로 생각한다. 상기 결과들을 종합하면 두부비지 방부제는 우수한 방부효능을 가지고 있어 목재방부제로써 충분히 사용이 가능하지만, 이 방부제의 상용화를 위해 두부비지의 최적 가수분해 조건 (효소의 첨가양, 전체 방부액의 고형분 함량, 주입 압력 및 시간)을 찾는 연구가 계속 수행되어야 할 것으로 생각한다.

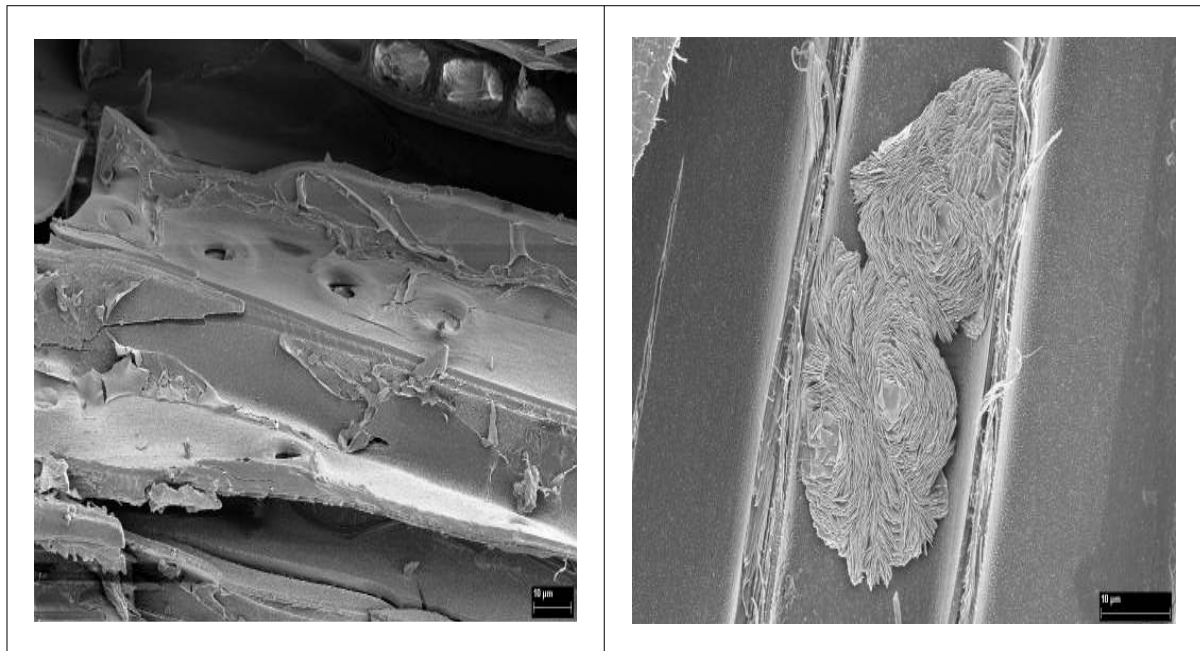


Figure 44. Scanning electron microscopy images of control wood specimens (left) and the leached wood specimen treated with okara-based wood preservatives (right).

(4) SEM-EDS 분석결과

Figure 44는 대조구 및 두부비지 방부제를 주입한 후 용탈시킨 목재시편을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 대조구 시편에서는, Figure 44에서 보는 바와 같이, 목재 조직 외에 특이한 물질을 확인할 수 없었으나 두부비지 방부제로 처리한 시편에서는 20 μ m 크기의 결정모양 물질들을 용이하게 확인할 수 있었다. 이 관찰로부터 두부비지 방부제로 처리한 시편에서 두부비지 가수분해물과 금속염의 반응으로 생성된 complexes가 주입된 후, 그 complexes가 세포내강에 단단하게 결합하여 추출과정에서도 쉽게 용탈되지 않는 것으로 추측된다.

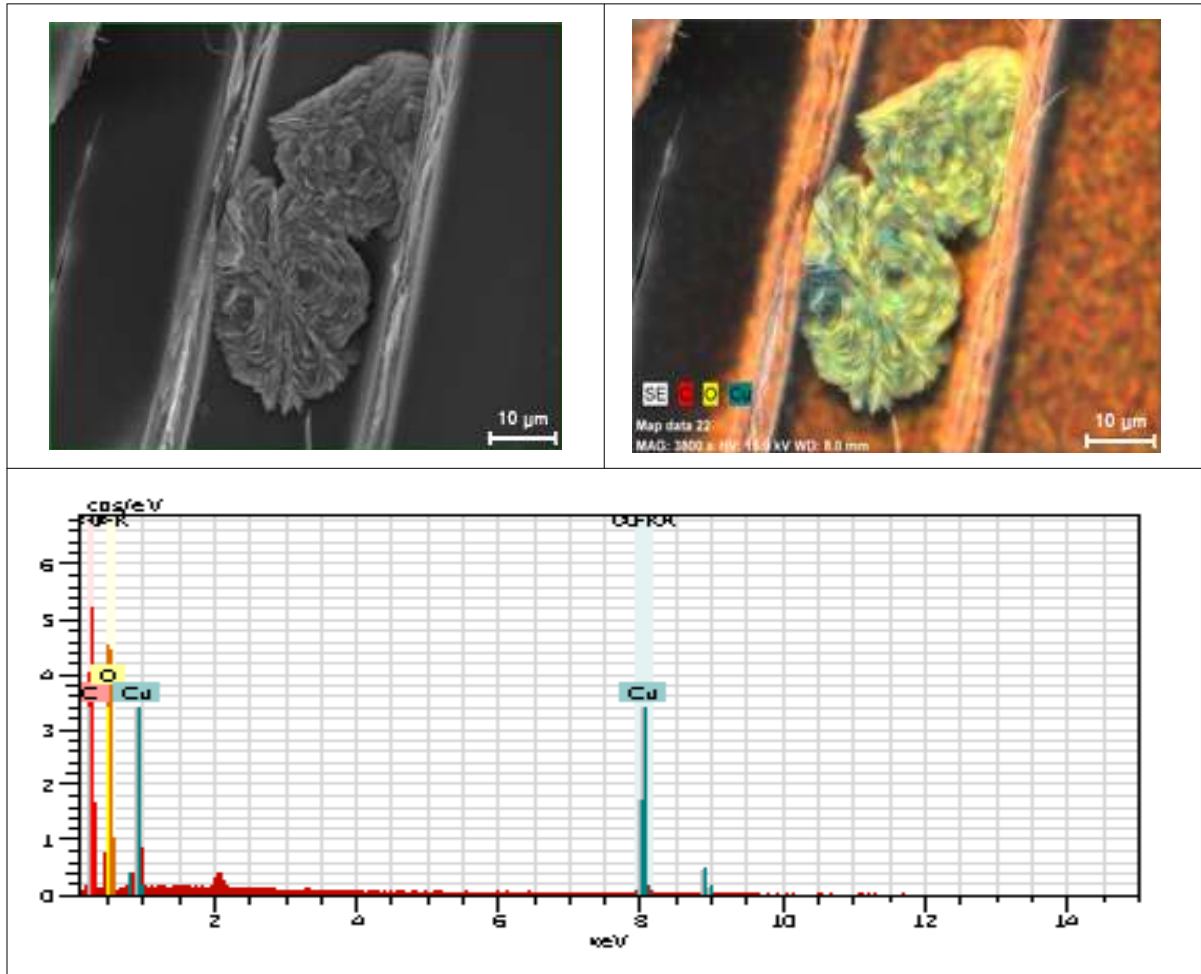


Figure 45. Results of SEM-EDS map analysis of the leached wood specimen treated with okara-based wood preservatives (Top: SEM image, Bottom: Spectrum and quantitative analysis).

Figure 45는 FE-SEM을 통해 관찰된 물질의 성분을 확인하기 위하여 EDS 분석을 실시한 결과이다. 스펙트럼 분석결과 결정구조에서 높은 구리 peak가 나타났으며, 이 물질에 대해 mapping 분석을 수행한 결과 다량의 구리가 함유되어 있음을 알 수 있었다 (Fig. 45). 그러나 Borax의 존재는 확인할 수 없었는데, 대부분의 Borax가 용탈과정 중에 용출되어 세포 내강에 존재하지 않거나 목재의 세포벽 내에 극미량이 존재하거나, Borax로부터 방출되는 에너지 양이 낮아 EDS가 Borax의 존재를 확인할 수 없었던 것으로 생각된다. 따라서 향후 연구에서는 두부비지 가수분해물과 Borax의 반응기작을 확인하기 위한 Atomic absorption spectroscopy를 이용한 원소 분석이 필요할 것으로 생각된다.

라. 결론

본 연구에서는 두부비지와 염화구리, Borax와 같은 금속염을 사용하여 친환경적인 목재 방부제를 조제하였으며, 이렇게 조제된 방부제의 상용화 가능성을 확인하기 위하여 각 방부제의 주입능, 용탈성 그리고 방부효능을 조사하였다. 주입능은 비지의 가수분해를 위해 사용된 효소의 종류에 따라 다르게 나타났으며, pectinex의 주입능 향상 효과가 가장 큰 것으로 조사되었다. 또한 Borax의 첨가는 비지 가수분해 정도가 낮을 때 주입능을 향상시켰고, 전체적으로 용탈성은 주입능의 결과에 종속되어 나타나는 경향을 보였으며 Borax를 첨가한 방부제로 처리한 시편에서 많은 용탈이 일어나는 것으로 조사되었다. 조제한 목재방부제의 주입능과 용탈성만을 고려하면 celluclast/pectinex/savinase를 0.1/0.1/0.1ml/g의 비율로 가수분해한 두부비지를 사용하고, Borax를 첨가하지 않고 방부제를 조제하는 것이 가장 효과적인 조건이었다. 방부효능 실험결과를 조제된 대부분의 방부제에서 *Gloeophyllum trabeum*, *Postia placenta*에 대한 부후가 일어나지 않았거나 1% 미만의 중량감소율을 보였으며, SEM-EDS 분석결과 열수 추출을 거친 후에도 목재 내부에 방부 효능을 가진 물질들이 잔류하고 있어 두부비지의 효소 가수분해물이 구리계 금속염을 정착시킨다는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 두부비지 효소가수분해물로 조제된 목재 방부제가 환경 및 인체 유해성으로 논란이 있는 CCA 및 고가의 대체 목재 방부제를 대신하여 사용할 수 있을 것이라 생각하며, 상용화를 위해 효소의 종류 및 사용량, 고형분의 함량 및 배합비율, 그리고 주입 방법 (압력이나 시간), 양생기간 등 주입능, 용탈성과 방부효능에 미치는 영향을 확인하여 최적화하는 것이 필요할 것으로 생각한다.

4. 친환경 목재방부제에서 두부비지 가수분해물의 방부효능에 대한 영향

가. 서 론

본 연구에서는 염화구리 (CuCl_2 , 이하 CC) 또는/그리고 붕산나트륨 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 이하 Borax)를 이용한 목재방부제 제조에 있어 두부비지 가수분해물이 CC와 Borax의 주입, 용탈 및 방부효능에 미치는 영향을 알아보기 위해 수행하였다.

나. 재료 및 방법

(1) 공시재료

본 연구에 사용된 공시 목재시편으로는 적송(*Pinus sylvestris*)의 변재를 1인치 정육면체로 절삭하여 사용하였고, 비지는 (주) CJ (구로, 서울)에서 공급 받아 70°C에서 24시간 이상 건조시킨 후 60 mesh 이하의 크기로 분쇄하여 사용하였다. 방부효능을 부여하기 위한 금속염으로는 염화구리(CuCl_2 , 이하 CC)와 붕산나트륨 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 이하 Borax)를 덕산화학 (경기, 용인)에서 구입하여 사용하였다.

비지의 효소가수분해를 위한 공시효소는 Celluclast 1.5L FG (cellulase), Scourzyme (pectinase)와 Alcalase (protease)를 (주) KCI (경기도, 안산)에서 무상으로 공급받아 사용하였으며, 방부효능의 평가를 위해 KS 규격에 명시된 갈색부후균인 *Fomitopsis plaustris* (FPA)와 백색부후균인 *Trametes versicolor* (TRA)을 공시 균주로 사용하였다.

(2) 방부제의 조제

두부비지에 CC 또는/그리고 Borax를 반응시켜 방부제를 조제하였는데 두부비지는 두 종류의 금속염과 반응하기 전에 효소로 가수분해 하였다. 효소의 종류와 양에 따른 방부효능의 차이를 확인하기 위해 효소의 투입량을 비지 무게대비 0, 2, 4%로 조절하였고, celluclast/scourzyme/alcalase 투입량으로 표현하였다. 각 효소별 가수분해 시간은 6시간으로 고정하였으며, 가수분해는 각각 효소의 최적조건에서 실시하였다. 조제된 방부

제의 조성은 전건무게 기준으로 두부비지 효소 가수분해물:염화구리:붕산나트륨의 배합비율을 1:1:0.5로 하였으며, 방부액의 고형분 함량은 4%로 조절하였다. 이렇게 조제된 방부제는 목재 시편에 처리하기 전에 20ml의 암모니아수를 첨가하여 주입이 용이하도록 하였다.

(3) 방부제의 주입

목재 시편을 조제된 방부액에 완전히 침지시켜 충북대학교 목재 종이과학전공의 실험용 주약관에서 감압 (550mmHg)을 20분 동안 한 후 연속적으로 가압 (8 kgf/cm²)을 20분 동안 실시하여 주입하였다. 주입된 시편은 24시간 동안 상온에서 건조한 후, 시편들의 전건무게와 실제로 처리되어 시편내부로 주입된 방부제의 양을 알기 위해서 105°C 오븐에서 24시간 건조하였다. 주입능은 시편의 초기 건조 무게에 대한 주입 후의 최종 시편 무게의 차이로 계산하였다.

(4) 방부제의 용탈

각 방부액의 처리 후 정착 안정성을 평가하기 위하여 주입된 목재 시편들을 고온의 물에서 용탈하였다. 즉, 방부 처리된 시편들을 물에 완전히 침지시킨 후 30분 동안 감압하여 저온의 물을 시편 내부에 부분적으로 침투시켰으며, 포화된 시편들은 3 liter의 추출기에 넣고 70°C의 물에서 72시간 동안 추출하였다. 추출기 내의 열수는 약 350 mL/h의 속도로 순환시켰으며, 추출 후에 목재 시편들을 공기 중에서 24시간 건조시키고 105°C 오븐에서 24시간 건조한 후 무게를 측정하였다. 용탈성은 주입된 방부액 양에 대한 용탈된 방부액 양의 비율로 계산되었다.

(5) 방부효능

목재시편의 방부효능은 KS 규격에 기술된 목재방부제의 방부효력 시험방법에 준하여 시행하였다. 즉, 배양병에 공시균을 접종한 후 균이 충분히 퍼진 후 대조구와 두부비지로 조제된 각 종류의 방부제가 처리된 목재시편을 온도 26±2°C, 습도 75% 이상의 항온항습실에서 12주 동안 부후시켰다. 시험에 사용된 시편의 수는 방부제의 종류에 따라 6개로 하였으며 타 균의 오염을 대비하여 배양병당 3개의 시험편을 설치하였다. 12주 시

험 후 각각의 목재 시편들의 균사를 제거하고 공기 중에서 24시간 건조하고 105°C 오븐에서 24시간 건조한 후 무게를 측정하였다. 각 방부제의 방부효능은 용탈된 목재시편의 건조 무게에 대한 부후실험을 마친 목재시편의 건조 무게의 평균 중량감소율에 의해 결정하였다.

다. 결과 및 고찰

(1) 주입능

Table 27은 두부비지의 효소 가수분해물과 염화구리 (CuCl_2 , 이하 CC) 또는/그리고 붕산나트륨 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 이하 Borax)으로 조제된 방부제의 목재 시편에 대한 주입능 결과를 보여준다. 두부비지 방부제의 주입능은 50.15–71.92%의 범위에 분포하고 있었으며, 두부비지의 효소 가수분해물과 CC만을 사용한 방부제의 주입능은 63.38%로 측정되었으며, 그 방부제에 Borax를 첨가하였을 경우 주입능은 61.47%로 통계학적으로 주입능이 감소하는 것으로 조사되었다 ($p=0.02$). 이 결과는 두부비지의 효소 가수분해물과 CC로 조제된 방부제에서 Borax를 첨가하였을 경우 분자량이 커짐에 따라 주입능이 감소하는 것으로 추측된다. 한편 두부비지의 가수분해를 위해 사용된 효소의 종류 및 양에 따라 주입능에도 영향을 미쳤는데, 효소의 양에 따른 주입능의 변화를 보면 cellulase와 protease로 가수분해한 비지를 사용하였을 경우 주입능은 58.06%와 60.06%에서 66.79% ($p=0.01$)와 64.79% ($p=0.01$)로 증가하였다. 가수분해하지 않은 비지와 2%의 pectinase로 가수분해를 한 비지를 사용한 경우 주입능은 63.77%와 62.82%로 통계학적으로 차이가 없었으나, 그 효소의 양을 4%로 증가시켰을 경우 주입능이 60.68%로 통계학적으로 감소하는 것으로 나타났다.

상기 결과는 가수분해한 비지를 방부제 제조에 사용하였을 경우 방부효능을 보유한 유효성분의 분자량이 감소되어 주입능이 향상된 것으로 생각된다. 또한 주입능 향상을 위해 세 효소를 모두 사용하여 두부비지를 가수분해하는 것이 필요할 것으로 사료된다.

Table 27. Formulations of okara-based preservatives and its treatability and leachability.

Metal salt	hydrolysis conditions of okara			time (h)	Treatability ^b (%)		Leachability ^c (%)	
	enzyme loading ^a (%)							
	Celluclast	Alcalase	Scourzyme					
CuCl ₂	0	0	0	0	60.59	(5.23)	3.23	(0.47)
	0	0	2	6	61.09	(5.11)	3.61	(0.55)
	0	0	4	6	54.94	(10.05)	3.00	(1.34)
	0	2	0	6	64.98	(7.03)	3.40	(0.66)
	0	2	2	12	61.34	(2.91)	3.27	(0.27)
	0	2	4	12	63.84	(4.46)	3.41	(0.39)
	2	0	0	6	66.36	(5.35)	3.09	(0.40)
	2	0	2	12	68.64	(5.07)	2.89	(0.73)
	2	0	4	12	58.07	(7.03)	2.41	(0.30)
	2	2	0	12	66.58	(8.02)	2.90	(0.50)
	2	2	2	18	67.95	(5.38)	3.28	(0.64)
	2	2	4	18	66.19	(6.89)	2.99	(0.59)
CuCl ₂ + Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	0	0	0	0	50.15	(3.13)	3.09	(0.37)
	0	0	2	6	50.44	(3.35)	2.98	(0.40)
	0	0	4	6	51.17	(2.96)	2.93	(0.37)
	0	2	0	6	60.63	(3.12)	3.30	(0.64)
	0	2	2	12	57.63	(2.49)	3.16	(0.64)
	0	2	4	12	59.90	(5.57)	3.42	(0.93)
	2	0	0	6	68.98	(2.18)	3.21	(0.31)
	2	0	2	12	66.07	(2.71)	3.32	(0.72)
	2	0	4	12	64.18	(2.85)	3.52	(0.48)
	2	2	0	12	71.92	(5.25)	3.59	(0.71)
	2	2	2	18	69.40	(6.33)	3.53	(0.54)
2	2	4	18	67.15	(6.92)	3.80	(0.49)	

^a Enzyme loading means the input of each enzyme (celluclast/alcalase/scourzyme) based on okara weight.

^b Treatability means the percentage of actual retention to the target retention.

^c Leachability means the percentage preservative leached from treated specimens.

Number in parenthesis, which is in the columns of treatability and leachability, is a standard deviation of mean of each formulation.

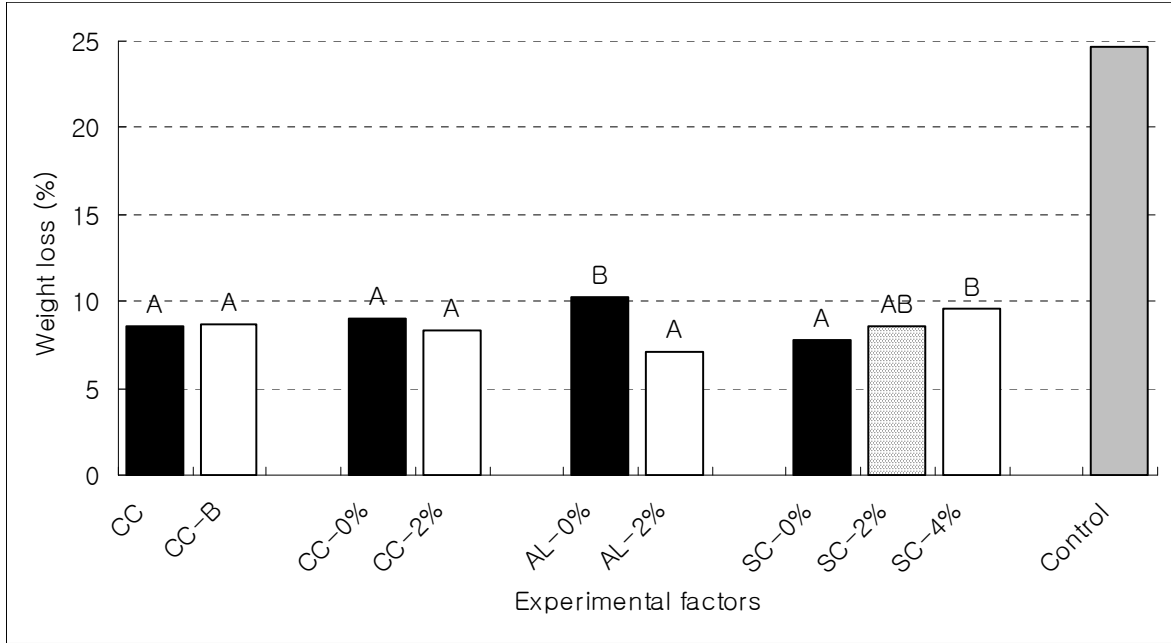


Figure 46. Decay resistances of wood preservatives formulated with okara hydrolyzed enzymatically and metal salts against brown rot fungi, *Fomitopsis plaustris*.

(2) 용탈성

두부비지로 조제한 방부제를 주입한 후 용탈된 양을 확인한 결과, 효소의 종류와 양 그리고 Borax의 첨가 여부에 따라 2.41–3.80%로 계산되었다 (Table 28). 두부비지 방부제의 용탈량은 방부제 제조에 있어 Borax를 첨가하거나 protease를 두부비지의 가수분해를 위해 사용하였을 경우 통계학적으로 증가하였다. 즉 두부비지 가수분해물과 CC만을 사용하여 조제한 방부제로 주입하고 용탈시킨 시편의 평균 용탈량이 3.15%인 반면 두부비지 가수분해물과 Borax로 조제된 방부제로 주입한 시편의 평균 용탈량은 3.32%로 증가하였는데 ($p=0.01$), 이 결과는 Borax의 높은 용해성으로 기인한 것으로 생각된다. 한편 두부비지 가수분해물과 Borax만을 이용하여 조제한 방부제의 용탈량은 4.22%로 매우 높았는데 이 결과에 의해 Borax의 용탈과정 중에 쉽게 용출된다는 것을 쉽게 알 수 있었다. 두부비지의 가수분해를 위한 protease의 사용 여부에 따라 용탈량도 3.13%에서 3.34%로 증가하였는데 ($p=0.01$), 두부비지 내의 단백질 분자가 단백질 분해 효소인 alcalase에 의해 효과적으로 분해됨에 따라 분자량이 크게 감소하여 용탈량이 많았을 것으로 판단된다. 그러나 cellulase를 두부비지의 가수분해를 위해 사용한 여부에 따라 용탈량은 3.26%와 3.21%로 조사되었으며 통계학적으로 차이가 없었다 ($p=0.26$). Protease의 양에 따른 용탈량은 0%, 2%, 4%에서 3.23%, 3.26%, 3.22%로 각각에서 차이가 없는 것으로 분석되었다 (0%–2%: $p=0.34$; 2%–4%: $p=0.35$). 따라서 두부비지 방부제의 주입

능과 용탈성 결과를 고려하면 2%의 cellulase와 최대 2%의 protease 및 pectinase를 두부비지의 개량을 위해 사용하는 것이 필요할 것으로 생각된다.

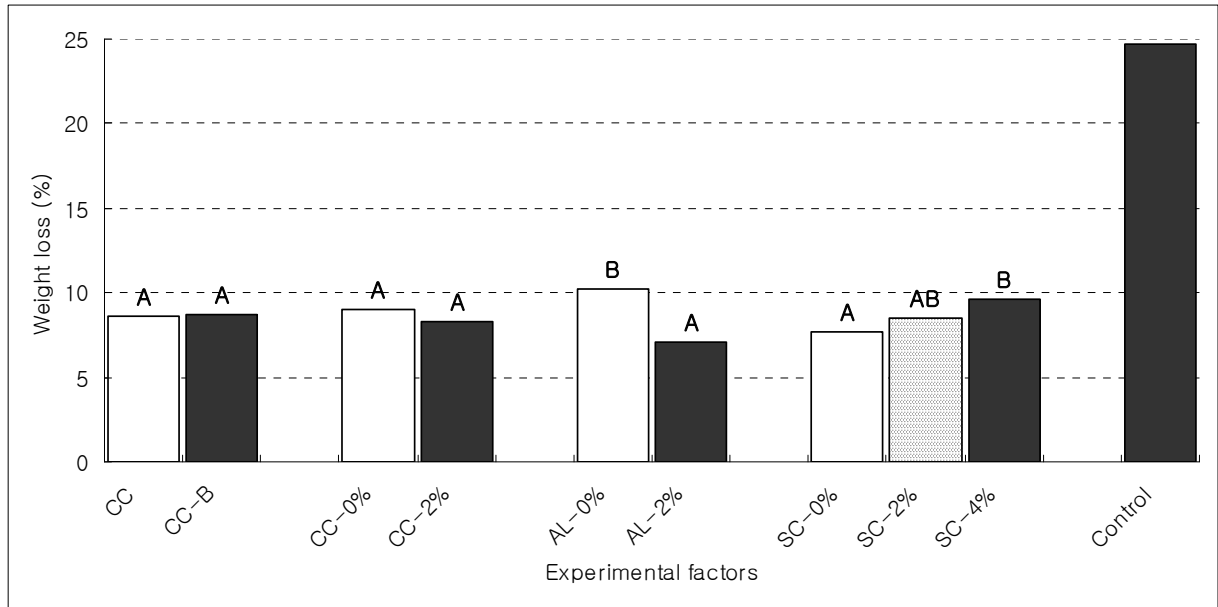


Figure 47. Decay resistances of wood preservatives formulated with okara hydrolyzed enzymatically and metal salts against white rot fungi, *Trametes versicolor*.

(3) 방부효능

갈색부후균인 *Fomitopsis plaustris* (FPA)에 대한 두부비지 방부제의 방부효능은 5.5%에서 14.86% 범위에 존재하였다 (Figure 46). 방부제 제조에 있어 Borax의 첨가 여부에 따른 방부 효능의 차이는 8.59%와 8.67%로 통계학적으로 차이가 없었는데 ($p=0.46$), Borax에 의한 방부효능을 향상을 위해 Borax의 용탈에 대한 저항성을 향상시키기 위하여 용탈시킨 목재 시편 내에 많이 가능한 많은 양의 Borax가 잔존해야 필요가 있을 것으로 판단된다. 그러나 두부비지 가수분해물과 Borax만으로 조제한 방부제로 처리하고 용탈시킨 목재 시편의 무게 감소율은 17.82%로 계산된 것으로 보아 Borax가 두부비지 가수분해물보다는 CC와 결합하여 방부효능을 발휘하는 것으로 판단된다. 또한 2%의 cellulase를 두부비지의 가수분해를 위해 사용하여 조제한 방부제의 무게 감소율은 8.30%로 cellulase를 사용하지 않은 방부제의 방부효능이 8.96%와 비교하면 차이가 없는 것으로 조사되었으며 ($p=0.15$), pectinase도 그 양을 0%에서 2%로 증가시켰을 경우 7.74%에서 8.53%로 증가하였으나 통계학적으로 차이가 없는 것으로 나타났다 ($p=0.16$). 그러나

그 양을 4%까지 증가시켰을 경우 9.62%로 2%의 pectinase를 사용한 것과 차이는 없었으나 pectinase를 사용하지 않은 것에 비해 크게 증가하는 것으로 조사되었다 ($p=0.01$). 한편 protease를 2% 사용한 경우 7.05%로 사용하지 않은 경우보다 크게 방부능을 향상시켰다 ($p=0.01$). 상기 결과를 종합하면 FPA에 대한 최대의 방부능은 사용된 각 효소의 양을 2% 내외로 조절하는 것이 필요할 것으로 생각된다.

백색부후균인 *Trametes versicolor* (TRA)에 대한 두부비지 방부제의 방부능은 1.02%–2.13%로 FPA에 대한 방부효능보다 우수하였으며 대조구 시편의 평균 중량감소율인 13.74%에 비교하여 우수한 방부효능을 보였다 (Figure 47). 특히 방부제 제조에 있어 두부비지 가수분해물과 CC에 Borax를 첨가하거나 두부비지의 가수분해를 위해 cellulase를 사용하지 않은 것으로 조제한 방부제에서 효과적인 방부효능을 보였으나 다른 효소로 가수분해한 비지로 조제한 방부제에서는 방부 효능에 대한 차이가 없는 것으로 분석되었다. 또한 두부비지 가수분해물과 Borax만을 이용하여 조제한 방부제의 무게 감소율은 5.64%로 본 연구에서 측정된 TRA에 대한 무게 감소율 가운데 가장 높았는데, 따라서 두부비지 가수분해물로 조제한 목재 방부제를 처리한 목재에서 TRA에 대한 효과적인 방부효능을 얻기 위해 방부제 내에 Borax의 첨가하거나 적당하게 두부비지를 가수분해를 수행해야 하며 과도한 가수분해는 삼가해야 할 것으로 판단한다.

라. 결론

두부비지의 효소 가수분해물로 조제한 방부제에서 TRA에 대해 우수한 방부효능을 보인 반면, FPA에 대한 방부효능은 약간 낮은 것으로 나타났는데 이 결과는 본 연구에서 사용된 FPA가 목재를 인위적으로 분해하기 위하여 만들어진 균으로써 10% 내의 방부효능을 보이는 것으로 효과적인 목재 방부제로 사용될 수 있을 것으로 생각한다. 그러나 더욱 방부효능을 향상시키기 위해 좀더 다양한 조건에서의 두부비지의 가수분해, 다양한 효소의 사용, 다양한 금속염과 가수분해물과의 관계, 기타 주입조건, 방부액 내의 고형분 함량 등이 방부효능에 어떤 영향을 미치는 지 밝힐 필요가 있을 것으로 생각한다.

5. 두부비지의 산 가수분해물로 조제한 목재 방부제에서 산농도 및 금속염에 따른 방부효능의 비교

가. 서 론

크롬·구리·비소 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 발생하는 연기 또는 재에서 비소의 배출 등이 보고되면서 CCA의 사용적합성이 환경적인 측면에서 심각하게 검토되었다. 결과적으로 미국 정부는 2004년부터 비소가 함유된 목재방부제의 사용을 부분적으로 금지하였으며, 유럽 연합 (EU)에서도 2004년부터 CCA의 제조 및 사용을 전면적으로 규제하였다. 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. 현재 CCA의 대체 방부제로서 방부효능이 우수한 것으로 밝혀진 구리·알칼리암모늄 화합물계 (alkaline copper quaternary, 이하 ACQ) 및 구리·아졸 화합물계 목재방부제 (copper azole, 이하 CuAz) 등이 미국, 일본, 캐나다 등을 비롯한 여러 선진국에서 주로 사용되고 있으나, 두 종류의 방부제는 고가이며, 국내에서 주로 사용되고 있는 CuAz의 경우 대부분을 영국으로부터 수입하고 있어 ACQ 및 CuAz의 대체 방부제에 대한 연구 및 개발이 절실한 상황이다.

최근 CCA의 대체방부제로써 독성물질의 함유량이 낮은 환경 친화적인 목재방부제 그리고 고가인 ACQ 및 CuAz의 대체방부제로써 방부제 제조 비용을 절감할 수 있는 경제적인 목재방부제의 원료로써 농축산 유기폐기물을 이용하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 이러한 원료 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, 일부 지역에서 목재방부제로 사용되고 있는 붕소계 화합물을 단백질 성분과 결합시켜 방부제를 조제하는 등의 다양한 연구가 보고되었다. 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, 전건무게 기준으로 27%의 단백질, 53%의 탄수화물 및 조섬유, 12%의 지방, 8%의 회분을 함유하고 있는 것으로 여러 연구 결과에서 밝혀졌다. 그러나 다른 식품 또는 산업 부산물에 비해 상대적으로 높은 두부비지의 단백질 함량에도 불구하고, 연간 배출되는 상당량의 두부비지는 유기폐기물로 취급되고 있으며, 현재 단백질 공급원으로써 축산용 사료 그리고 토질 개선을 위한 유기질 비료로써 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, 천연 향균성 물질인 박테리오신의 생산, 그리고 실험용 배지의 성분으로 사용 등의 일부 연구가 보고된 바 있다.

먼저 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, 붕소계 금속염들도 단백질과 반응을 통해 착염을 형성한다고 보고된 바 있어 두부비지와 함께 방부제 조제를 위한 염으로 사용되었다.

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

나. 재료 및 방법

(1) 공시재료

본 연구에서 사용된 두부비지는 (주) CJ (서울, 구로)에서 공급받은 비지를 사용하였으며, 두부비지의 부패를 방지하기 위하여 -4°C 이하의 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*)을 사용하였으며, 실험용 시편의 크기는 $2.1 \times 2.1 \times 2.3$ cm (L, R, T)의 직육면체 모양으로 절삭하여 사용하였다.

두부비지와 함께 방부제 조제에 있어 방부효능을 부여하기 위해 첨가된 염으로는 염화구리 (copper chloride, CuCl_2)와 붕산나트륨 (sodium borate, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)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 사용하였으며, 각각 국립산림과학원 (서울, 동대문)과 고려대학교 (서울, 성북)에서 분양 받았다.

(2) 두부비지 방부제의 조제

방부제 내에서 방부효능을 제공하는 염과 두부비지의 반응정도를 향상시키기 위하여 두부비지 분말 (60mesh 이하)을 황산 (H_2SO_4)으로 가수분해하였다. 즉, 200g의 두부비지 분말을 350ml의 황산 용액에 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) 3종류도 두

부비지 가수분해물 첨가 여부에 따른 차이를 확인하기 위하여 준비하였다.

(3) 두부비지 방부제의 주입

조제된 방부제는 충북대학교 (충북, 청주)의 실험용 주약관을 이용하여 목재 시편에 주입하였는데, 방부제를 목재 시편에 처리하기 전 20ml의 암모니아수 (NH_4OH)를 두부비지 방부제에 첨가하였으며, 목재 시편을 주약관 안에 고정적으로 배치한 후, 방부액을 투입하였다. 목재 시편이 방부액에 완전히 침지된 것을 확인한 후, 주약관을 단아서 밀폐시키고 질소를 이용하여 20분 동안 550mmHg로 감압하고, 다시 20분 동안 8kgf/cm^2 가압하여 방부제를 주입하였다. 주입이 완료된 목재 시편은 주약관에서 꺼내어 24시간 동안 기건시키고 80°C 오븐에서 24시간 동안 재건조시킨 후 전건 무게를 측정하였다. 실제 목재 시편 내로 주입된 방부제의 양은 방부제가 주입된 시편의 건조중량과 초기 시편의 건조 중량 차이로 계산하였으며, 이 양을 각 방부제의 주입능 (treatability)이라 명시하였다.

(4) 두부비지 방부제 용탈

방부제의 주입이 완료된 목재시편들을 desiccator에 넣고, 30분 동안 진공 흡입기를 통해 저온수를 목재 시편 내로 완전히 침투시킨 후 포화된 시편들을 3 liter의 추출기에 넣고, 350mL/h의 속도로 순환되는 70°C 의 열수로 72시간 동안 용탈하였다. 용탈이 완료된 목재 시편들은 공기 중에서 24시간 동안 건조시킨 후, 80°C 오븐에서 24시간 동안 재건조한 후 전건 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 용탈성 (leachability)을 계산하였다.

(5) 두부비지 방부제 방부 효능

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, $12\text{cm}\times 9\text{cm}\times 20\text{cm}$ (가로, 세로, 높이)의 유리병 26개 (*T. palustris*, *T. versicolor* 각

13개)에 각각 모래 300g과 액체 배지 80mL를 넣고 병을 흔들어 조제한 액상 배지가 균 일하게 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 $24\pm 2^\circ\text{C}$, 습도 75%의 항온항습기에 배양하였다.

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 $24\pm 2^\circ\text{C}$, 습도 75%의 항온항습기에 넣고 배양하였으며, 3주 간격으로 관찰하며 부후 양상을 관찰하였다.

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 전건 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.

(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 통계 처리는 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.

다. 결과 및 고찰

(1) 두부비지 방부제의 주입능

Table 28. Formulations of okara-based preservatives and their effectiveness against brown-rot fungus (*Tyromyceses palustris*, FPA), white-rot fungus (*Trametes versicolor*, TRA)

Acid concentration (%)	Salt	Treatability ¹⁾ (%)		Leachability ²⁾ (%)		Weight loss ³⁾ (%)			
						FPA		TRA	
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 ⁵⁾	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	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 preservative leached from treated specimens

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

⁴⁾Copper chloride (CuCl₂)

⁵⁾Sodium borate (Na₂B₄O₇•10H₂O)

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 29와 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). 한편 B만을 이용하여 조제한 방부액의 주입능은 48.26%로 두부비지와 함께 조제한 OK/B의 주입능인 48.29%와 통계학적으로 차이가 없는 것으로 조사되었다 (p=0.48). 이와 같이 두부비지 방부제의 주입능이 두부비지의 첨가없이 조제한 CC 그리고 CC/B의 주입능보다 높거나 차이가 없었던

것은 두부비지 방부제를 목재시편에 주입하기에 앞서 암모니아수를 첨가함에 따라 두부비지와 구리계 그리고/또는 붕소계 염의 킬레이팅 반응으로 생성된 착염이 일시적으로 해리되고 분자량이 감소하여 결과적으로 주입이 용이해진 결과라 생각한다.

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 재형성하여 목재 시편 내에 잔류함으로써 주입능이 높은 것으로 생각되며, Ahn et al. (2008)의 연구에서 두부비지 방부제로 처리한 목재 시편의 Atomic Absorption spectroscopy 분석에서 OK/CC를 주입한 목재시편에 구리 잔류량이 OK/CC/B를 주입한 목재시편보다 높았다는 결과로부터 상기의 추론을 확인할 수 있었다.

두부비지의 산 가수분해 정도에 따른 주입능을 비교하면, 산을 이용하지 않고 가수분해한 두부비지 (이하 OK-0), 1% 및 2%의 황산으로 가수분해한 두부비지(이하 OK-1, OK-2)를 이용하여 조제한 방부제의 주입능은 각각 51.16%, 64.88%, 63.78%로 조사되었으며 (Table 29), 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 생성된 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 결론을 얻었다.

(2) 두부비지 방부제의 용탈성

두부비지 방부제의 용탈량은 3.40-9.76%에 분포하였으며, 방부제의 조제 조건에 따른 용탈성 결과는 Table 28와 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.

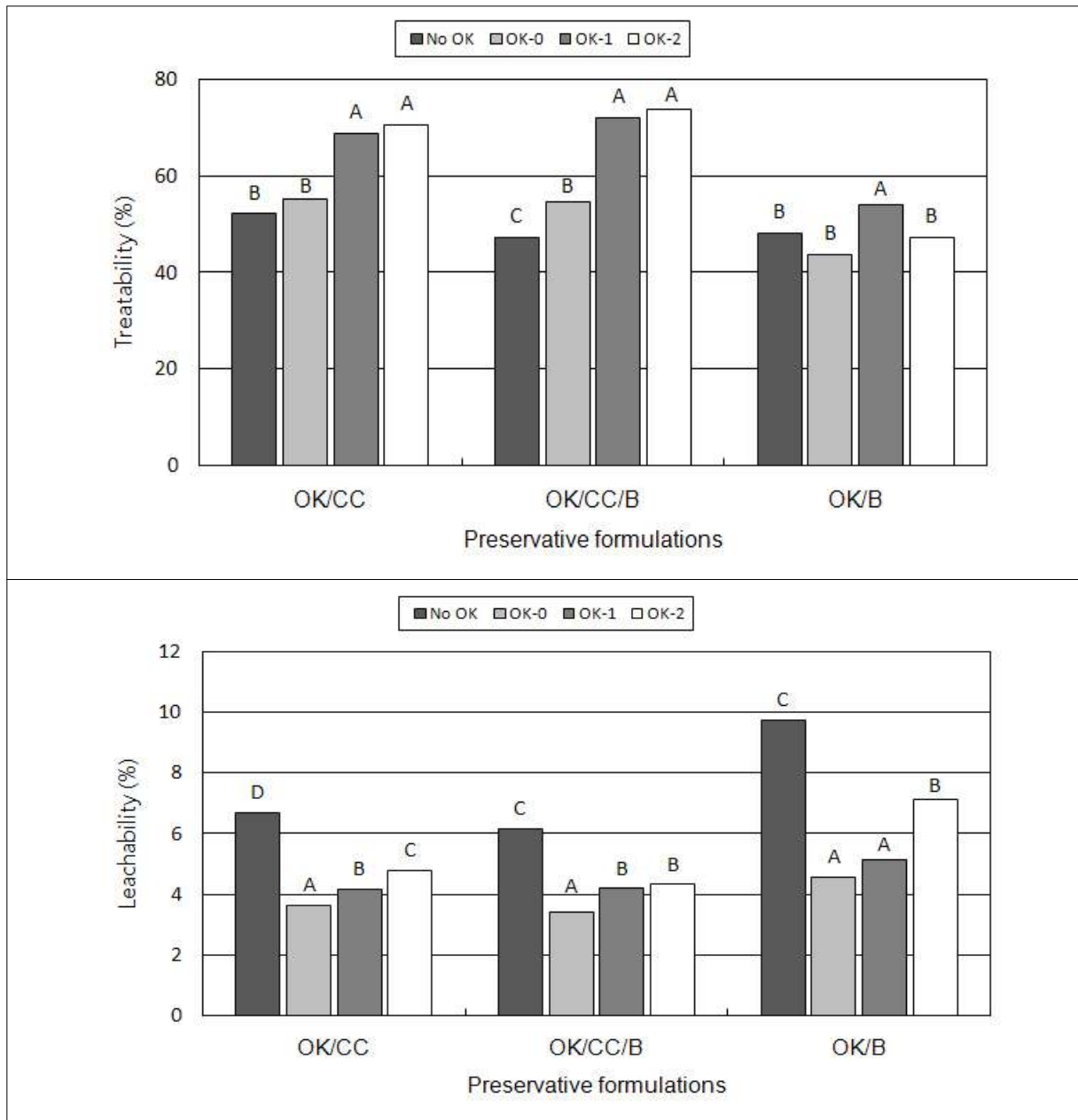


Figure 48. Effects of the acid concentration used for the hydrolysis of okara and salt type on the treatability (*top*) and leachability (*bottom*) of okara-based wood preservatives. OK : okara (OK-0, -1, -2 : okara hydrolyzed by 0%, 1%, 2% sulfuric acid), CC : Copper chloride (CuCl_2), B : Sodium borate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Different number labeled on columns indicate sample number of the preservatives, respectively.

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. 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. 48에서 보는 바와 같이, 두부비지의 가수분해를 위해 사용된 산의 농도가 높을수록 두부비지 산가수분해물의 양은 증가하고 가수분해된 두부비지 입자가 작아짐에 따라 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 판단한다.

(3) 두부비지 방부제의 방부효능

두부비지 방부제로 처리한 목재시편에서 방부효능을 부여하는 염의 종류와 두부비지의 가수분해를 위해 사용된 산농도에 따른 *Trametes versicolor*에 대한 방부효능 결과는 Table 29와 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 무게감소율 3.0% 이하) 조건을 모두 만족하였다 (Figure 49). 특히, 두부비지와 함께 조제한 모든 방부제뿐만 아니라 두부비지의 첨가없이 조제된 방부액 (CC, CC/B, B)으로 처리한 시편에서도 매우 낮은 중량감소를 보여주었는데, 이렇게 우수한 방부효능은 *T. versicolor* 균주 자체의 목재 부후력이 낮

을 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.

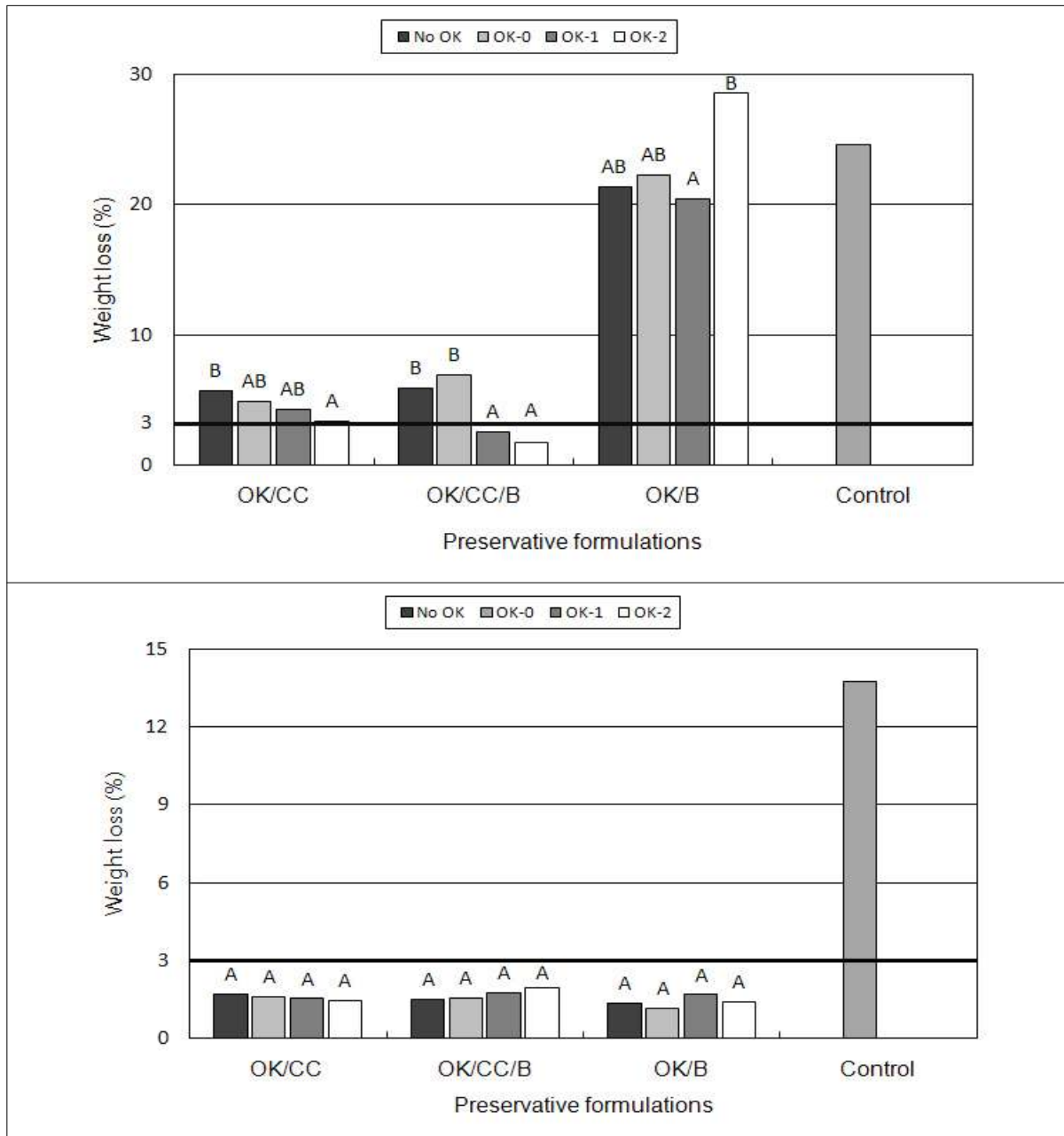


Figure 49. Effects of the acid concentration used for the hydrolysis of okara and salt type on the efficacy of okara-based wood preservatives against the brown-rot fungus *Tyromyces palustris* (top), the white-rot fungus *Trametes versicolor* (bottom).

Table 28은 두부비지 방부제를 주입한 후 용탈시킨 목재 시편 및 대조구 시편의

*Tyromyces palustris*에 대한 방부효능 결과를 보여준다. *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 방부액 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, 이러한 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.

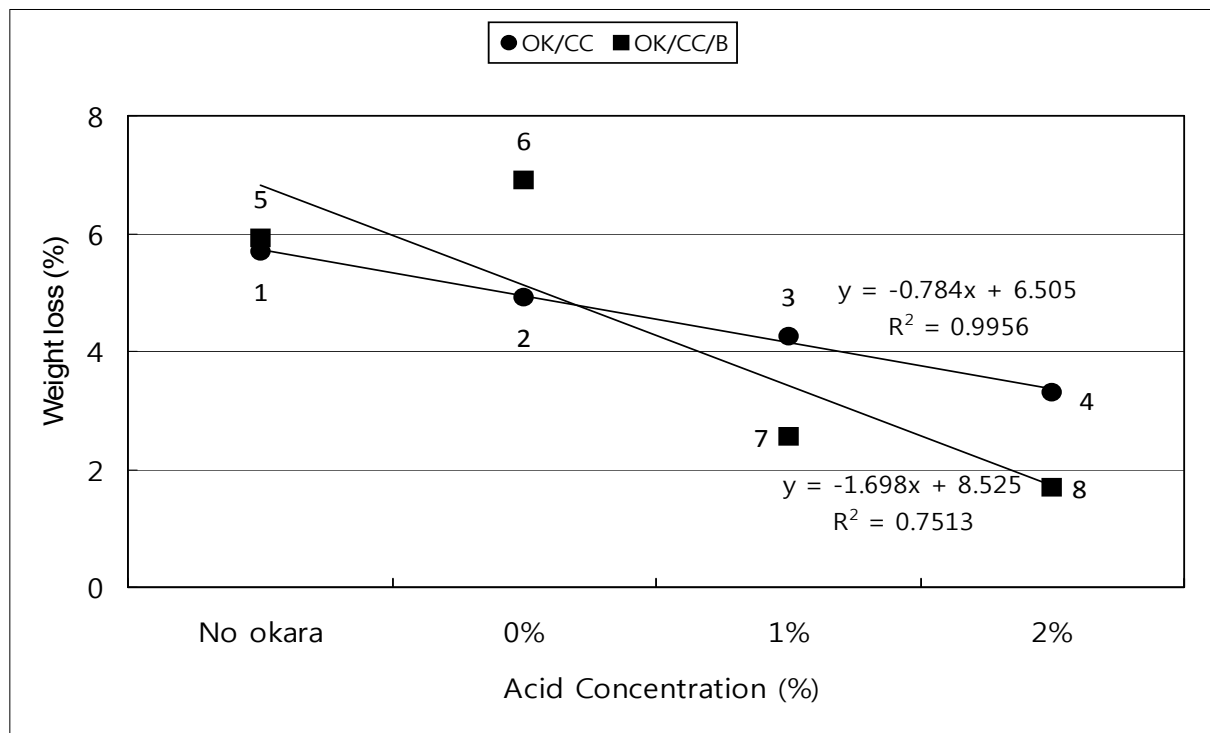


Figure 50. Interaction effect of the acid concentration used for the hydrolysis of okara and the addition of copper/boron or copper salt in okara-based wood preservatives on its preservative efficacy against the brown-rot fungus *Tyromyces palustris*.

한편 OK/CC와 OK/CC/B로 처리한 시편의 *T. palustris*에 대한 방부효능을 두부비지의 가수분해를 위해 사용된 산농도에 따라 비교한 결과는 Figure 49 및 Figure 50과

같다. OK/CC는 두부비지를 사용하지 않은 방부제 (CC)에 비해 통계학적으로 *T. palustris*에 대한 우수한 방부효능을 보유하는 것으로 나타났다 (Figure 49). 한편 가수분해를 위해 사용된 산의 농도에 대한 방부 효능은 통계학적으로 차이는 없었으나 (Figure 49), 서서히 향상되는 것으로 나타났다 (Figure 50). 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 (Figure 49), 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 두부비지의 가수분해를 위해 사용된 산의 농도가 증가할수록 방부효능이 크게 향상되는 것을 볼 수 있었다 (Figure 50). 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 부후력이 매우 왕성한 *T. palustris*에 대해 충분한 방부효능을 보이는 것으로 생각한다.

라. 결론

본 연구에서는 두부비지 또는 두부비지의 황산 (1%, 2%) 가수분해물과 방부효능을 보유한 구리 또는/그리고 붕소 염을 이용하여 목재방부제를 조제하였다. 이렇게 조제된 방부제를 웨스턴 햄록 목재 시편에 감가압법을 이용하여 주입하고, 주입된 시편을 열수에서 72시간 동안의 용탈실험을 거친 후, 용탈된 시편의 *T. versicolor* 및 *T. palustris*에 대한 방부효능을 조사하였다. 두부비지 방부제의 주입능은 산 농도의 증가와 함께 증가하였으며, 염의 첨가가 주입능에 부정적인 영향을 미치지 않았다. 용탈성 측면에서 가수분해되지 않은 두부비지를 이용하거나, 구리 그리고 붕소계 염을 사용하여 조제한 방부액에서 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 또는/그리고 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

가수분해물과 염화구리와 붕산나트륨을 염으로 사용하여 조제한 방부제에서 우수한 것으로 조사되었으며, 이 조건이 본 연구 범위 내에서 최적의 두부비지 방부제 조제 조건이라 생각한다. 또한 상기 결과들을 토대로 두부비지 방부제가 환경적인 측면에서 인체 및 환경 유해성 문제가 있는 CCA와 경제적인 측면에서 고가인 CuAz 그리고 ACQ의 대체 목재 방부제로써 사용될 수 있을 것으로 판단한다. 따라서 현재 상기 조건에 의해 조제된 방부제를 실제 지주목의 방부처리에 적용시켰으며, 이렇게 처리된 지주목에 대한 야지실험을 수행하고 있는데, 야지실험 결과에 따라 두부비지 방부제의 상용화를 결정할 수 있을 것으로 생각한다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

본 연구의 연도별 연구목표 및 평가착안점은 다음 표와 같다.

구분	연도	세부연구개발 목표	가중치	평가의 착안점 및 기준
1차 년도	2006	화학적으로 개량된 비지를 사용한 관상재료용 접착제 개발	10%	- 합판, 중밀도섬유판, 파티클보드 에 적용 - KS 및 국제규격에 따라 강도, 치수안정성, 포름알데히드 방산 량 등을 측정
		화학적으로 개량된 비지를 사용한 목재 방부제 개발	10%	- Soilblock culture test 실시 - 갈색 및 백색 부후균에 대한 방부력 확인
2차 년도	2007	생물학적으로 개량된 비지를 사용 한 관상재료용 접착제 개발	10%	- 합판, 중밀도섬유판, 파티클보드 에 적용 - KS 및 국제규격에 따라 강도, 치수안정성, 포름알데히드 방산 량 등을 측정
		생물학적으로 개량된 비지를 사용 한 목재방부제 개발	10%	- Soilblock culture test 실시 - 갈색 및 백색 부후균에 대한 방 부력 확인
		파일럿 규모의 제조 가능성 평가	10%	- 시제품 제작 - 접착제: 관상재료 (합판, 중밀도섬유판, 파티클보드 등) - 방부제: 제재목 (건축부재, 조경시설재 등)
		두부비지의 원료화를 위한 반응조 의 설계	5%	- 파일럿 규모의 생산을 위한 대형 반응조의 설계
3차 년도	2008	실용화 평가	10%	- 접착제: 참여업체 관상재료 생 산 및 물성 평가 - 방부제: 필드실험을 통한 방부 및 방충력 조사
		파일럿 규모의 반응조 제작 및 생 산체계 확립	5%	- 반응조 설계/제작 - 파일럿규모의 제품 생산
		기타분야 적용을 위한 가능성 검토 및 기초실험	5%	- 견본품 제작(바이오에탄올, 골판지, 콤포지트 등)

본 연구는 국내에서 유기 폐기물로 연간 65,000톤 이상 발생하는 두부생산 폐기물인 두부비지의 재자원화 방안을 마련하고, 그 재자원화 방안의 일환으로 두부비지를 이용한 친환경 목재방부제 및 판상재료용 접착제를 개발하는 것이 최종목표이다. 이를 위해 3년 동안 연차별 연구를 추진하여 당초 연구개발 최종 목표 달성을 이룬 것으로 평가된다. 연차별 연구 목표 및 달성 정도는 다음과 같다

1. 제 1차년도 (2006년도)

두부비지를 이용하여 친환경 목재 방부제 및 접착제를 제조하기에 앞서 여러 업체로부터 두부비지를 수거하여 그 두부비지의 기본 성분 및 이화학적 성질의 분석을 실시하였다. 이 과정에서 두부 제조 방법에 따라 두부비지의 발생 형태 및 성분에 차이가 있다는 것을 확인하였으며, 특히 우천식품 (경기도, 포천)에서 수거한 비지의 경우 단백질 함량이 다른 비지에 비해 높아 접착제 및 방부제 제조에 적당하다는 것을 확인하였으며, 따라서 본 연구의 재료로 사용하기로 결정하였으나, 다량의 외피가 포함되어 있어 전처리 공정 (건조 및 파쇄)이 필요하다는 결론을 얻었다. 한편 (주) CJ에서 수거한 두 종류의 비지 가운데 이차비지는 콩을 파쇄하고 분리하여 미세한 분말을 두부 제조에 사용하는 공정을 채택하고 있어 외피가 없는 두부비지를 수거할 수 있었으나 연간 발생량이 적어 접착제 및 방부제 제조에 적당하지 않다는 결론을 얻었다. 그러나 (주) CJ로부터 기존 두부 생산업체에서 발생하는 두부비지와 같이 외피를 가지고 있었으나 대량으로 쉽게 공급받을 수 있는 일차비지를 본 연구의 원재료로 사용하기로 결정하였다.

한편 두부비지의 성분 및 성질 분석 결과를 통하여 방부제 및 접착제 제조를 위한 화학적 개량 방법을 수립하였다. 접착제의 경우 다양한 온도, 시간, 산 및 효소 농도의 조절을 통한 가수분해를 실시한 후 접착제를 제조하여 접착능 및 내수성에 대한 실험을 완료하였다. 또한 이렇게 조제된 접착제를 합판 및 중밀도섬유판 제조에 적용시킨 후 물성 및 포름알데히드 방산량에 대한 기본 조사를 완료하였다. 이렇게 조사된 결과를 통해 이차년도부터 본격적으로 제조된 합판, 중밀도섬유판 및 기타 제품에 대한 물성 및 포름알데히드 방산량 측정 방법을 수립하였다.

두부비지를 이용한 방부제 제조의 경우 먼저 산을 이용한 가수분해를 실시하였으며, 국내에서 방부목 제조에 주로 사용되는 수종인 적송 시편에 주입시키고, 주입된 시편의 추출과정을 통해 각 방부제의 용탈성을 확인하였다. 마지막으로 이렇게 용탈시킨 시

편을 두 종류의 갈색부후균에 대한 soil block culture test를 실시하였다. 이 연구를 통하여 두부비지 방부제에 대한 향후 주입 및 용탈 그리고 방부효능 조사를 위한 실험 방안을 확립하였으며 두부비지 방부제에 대한 상용화에 대한 가능성을 확인하였다.

2. 제 2차년도 (2007년)

전년도에 수행하였던 방부제 및 접착제 실험 결과에 따라 화학적으로 개량시킨 두부비지를 이용한 접착제 및 방부제의 최적 제조 조건을 확립하였다. 예를 들면 접착제의 경우 두부비지의 알칼리 가수분해물 (1% NaOH)과 산가수분해물 (1% H₂SO₄)에 가교제로 phenol formaldehyde (PF) prepolymer를 35:35:30의 비율로 조제하는 것이 최적 제조 조건이라는 결론을 얻었으며 계속 PF prepolymer의 함량을 줄임으로써 포름알데히드 방산량을 최소화 시키는 연구를 수행하였다. 또한 이렇게 제조된 접착제가 점도가 높고 고형분 함량이 낮아 섬유판이나 파티클보드와 같은 분사형 접착제보다는 합판 또는 무늬목용 접착제와 같은 도포형으로 사용하는 것이 적합하다는 결론을 얻었다. 방부제의 제조는 1%의 황산을 이용하여 가수분해시킨 두부비지를 방부제의 원료로 사용하는 것이 최적이며, 금속염으로 황화구리보다는 염화구리가 그리고 Borax의 첨가가 우수한 방부효능을 가지고 있는 것으로 분석되었다.

두부비지의 생물학적 개량물을 이용하여 조제한 접착제 및 방부제의 연구 결과에서, 접착제는 cellulase와 pectinase를 이용하여 가수분해시킨 두부비지를 이용하는 것이 그리고 방부제의 경우 0.1mg/g의 cellulase, pectinase, protease를 사용하고 금속염으로 CC 그리고 CC와 B를 사용하는 것이 최적의 두부비지 가수분해 조건이라는 결론을 얻었다. 미생물에 의한 두부비지의 개량을 실시하였으나 기존의 방법을 이용한 개량 효율이 낮은 관계로 새로운 방법, 즉 발효기를 이용하는 방안에 대해 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단하며, 결과적으로 효소를 이용한 두부비지의 개량에 향후 연구에 대한 초점을 맞추게 되었다. 상기 결과들을 토대로 효소를 이용한 두부비지의 개량 방안은 접착제 및 방부제의 제조에 있어 제 1차 년도에 수행하였던 화학적 개량 방안보다 친환경적이라는 판단 결과에 따라 최적 조건을 찾기 위한 계속적인 연구를 수행하게 되었다.

한편 파일럿 규모의 제조 가능성 평가 항목에 따라, 접착제를 제조한 후 합판과 무늬목 제조 이용하여 시제품을 제조하였으며 방부제는 다양한 조건에서 조제하고 직접 지주목에 적용하는 field test를 계획하고 실시하였다. 두부비지를 이용한 접착제 및 방부제 제조를 위한 반응조의 설계는 주문 제작이 가능한 여러 업체 및 기관을 방문하여 기초적인 제작 방안을 수립하였는데, 산과 알칼리에 대한 내성을 보유하고 온도 및 시간의 조절이 가능한 것으로 조사된 미국 Iowa State University의 반응조를 기본으로 제작하는 것으로 잠정적으로 결정하였다 (Figure 51).



Figure 51. Pilot-scale reactor for the preparation of okara hydrolyzates in Iowa State University (Ames, Iowa, U.S.A.).

3. 제 3차년도 (2008년)

전년도의 연구 결과를 통해 효소 가수분해시킨 두부비지를 이용한 접착제 및 방부제 제조방안에 대한 연구를 계속 수행하였다. 전년도에 두부비지의 가수분해를 위한 효소의 양이 너무 많아 당해연도의 연구를 효소의 양을 줄이는 연구에 초점을 맞추었으며 이렇게 준비된 두부비지 가수분해물을 열압용 합판 제조를 위한 접착제로 이용하였으며 냉압용 원목 마루판 제조에 적용시켜 물성과 포름알데히드 방산에 대한 만족스러운 결과를 얻어 두부비지 접착제의 실용화 가능성에 대해 더욱 접근하게 되었다 (Figure 52). 그러나 접착 물성의 경우 상용화를 위해 더욱 향상시켜야 할 필요성이 감지되어 계속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다. 방부제의 경우 두부비지를 사용하여 조제한 방부제와 금속염만을 이용하여 조제한 방부제간 방부효능에 큰 차이가 있는 것으로 밝혔으며, 상용화를 위한 field test를 최소 1년에서 최대 5년 동안 실시할 예정으로 완료하여 두부비지 방부제의 방부효능에 대한 관찰과 조사를 계속 수행하고 있다.

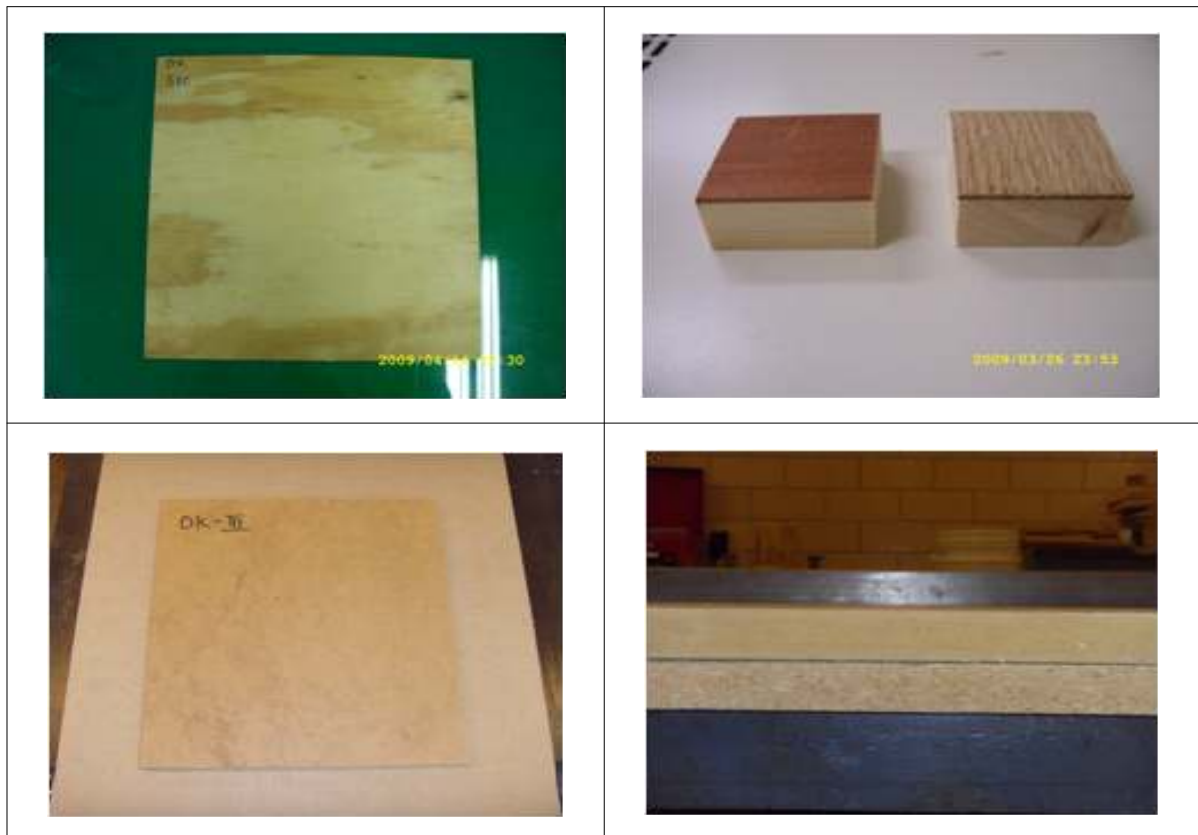


Figure 52. Initial samples applied okara-based wood adhesives for the preparation of wooden panels.

총 3년간의 연구를 통하여 접착제 및 방부제의 상용화를 위한 다양한 조건의 생산 방안에 대해 업체 및 관련 기관과 계속 논의를 수행하고 있는데 접착제의 경우 다양한 조건에서 시제품을 제조하여 업체 (한솔홈데코, 초림리빙) 관련자에게 제품화 가능성과 품질 개선방안에 대한 논의를 통하여 생산체계를 확립하고 추 후 상용화시킬 계획이다. 방부제의 경우 업체 (중동, 상아목재) 관련자들에 field test를 실시하고 있는 지역을 방문시킴으로써 두부비지 방부제의 방부효능을 직접 확인하고 본 연구를 통해 도출된 생산 체계를 논의함으로써 상용화를 추진 할 계획이다 (Figure 53). 한편 전년도에 결정된 반응조 제작안을 토대로 반응조 제작을 개시하였으나 제작 비용의 부족으로 소형 반응조로 계획을 수정하고 이 소형 반응조에 대한 제작을 완료하였다. 이 소형 반응조에서 제작되는 접착제 및 반응조의 연구 결과를 통해 반응조의 규모를 scale-up 할 예정이다.



Figure 53. Images of the field test for the fence poles treated with okara-based wood preservatives in Chungbuk National University (Cheongju, Chungbuk, Korea).

기타분야 적용을 위한 가능성 검토 및 기초실험 항목에서, 제조된 두부비지 접착제를 골판지 제조에 적용시켜 골판지용 접착제로써 사용 가능성에 대한 기초 실험을 완료하였으며, 또한 두부비지의 탄수화물 성분을 이용한 바이오에탄올 및 기능성당을 분리하였으며 그 연구 결과를 통해 두부비지의 바이오에탄올 및 기능성당 생산 원료로써 사용 가능성을 확인 할 수 있었다. 특히 두부비지 내의 탄수화물 및 조섬유를 에너지 및 식품 원료로 사용한 후 발생하는 부산물의 경우 단백질의 상대적인 함량이 높아짐으로써 우수한 물성 및 방부능을 가진 접착제 및 방부제 제조 가능성에 대한 새로운 방안을 제시하였다.

제 5 장 연구개발 성과 및 성과 활용계획

1. 실용화, 산업화 계획

두부비지 접착제의 접착력을 현재 수준보다 향상시키고 포름알데히드 방산량을 현재 E0에 접근한 정도에서 Super E0 수준까지 저하시키는 추가적인 연구 필요하다. 합판 및 무늬목 생산업체 (초림리빙, 한솔홈데코) 와 논의 및 실제 적용을 통하여 접착제의 물성 및 포름알데히드 방산량을 확인한 후 합판 및 무늬목 접착용으로 제조할 예정이다. 이렇게 추가 연구를 계속적으로 수행한 후 (주) KCI (참여기업)에서 직접 접착제를 생산하여 합판 및 무늬목 생산업체 공급하거나 출원된 특허를 이용하여 접착제 생산업체에 접착제 제조기술을 이전하여 실용화 및 산업화할 계획이다.

두부비지 방부제의 실용화는 먼저 두부비지를 두부 생산업체로부터 효율적으로 수집하는 방안이 필요하다. 두부비지 방부제의 실용화 및 산업화를 위해 현재 수행 중에 있는 두부비지 방부제의 field test가 완료되는 즉시 방부목 생산업체 (중동, 상아목재)를 선정하여 개발된 방부제를 지주목에 실제 적용할 예정이다. 실제 적용 결과에 따라 (주) KCI (참여기업)에서 직접 파일럿 규모로 방부제를 생산하여 방부목 생산업체 및 방부제 생산업체에 공급하거나 또는 출원된 특허를 이용하여 상기 업체에 제조기술을 이전할 계획이다.

두부비지를 이용한 바이오에탄올의 생산은 먼저 두부비지로부터 얻어지는 바이오에탄올의 수율이 낮은 관계로 에탄올의 생산 수율을 향상시킬 수 있는 추가적인 연구가 필요하다. 또한 바이오에탄올 외에 기능성 당 (xylose, arabinose, galactose 등)을 분리하고 정제하여 식품원료로 사용이 가능한지에 대한 추가적인 연구 필요할 것으로 생각된다. 바이오에탄올 및 기능성 당 생산 부산물을 이용하여 접착제를 제조할 경우 단백질의 함량이 상대적으로 증가하여 접착력 향상을 기대할 수 있으며, 방부제는 방부효능을 가진 금속염과 킬레이팅 반응에 주로 이용되는 단백질 함량이 증가함으로써 방부효능이 더욱 향상된 방부제 제조가 가능할 것으로 예상되어 이에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

골판지와 플라스틱 복합체와 같은 기타 제품에 대한 실용화 및 실용화는 현재까지 진행된 접착제 연구 결과 및 자료를 바탕으로 골판지용 접착제 및 목재-플라스틱 복합체용 결합제로써 사용이 가능할 것으로 기대됨으로 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다. 또한 상기 제품용으로 사용되기 위해 현재 액상의 두부비지 접착제를 분말화 및 나노화하는 연구가

필요할 것으로 예상된다. 이렇게 두부비지 접착제의 분말화에 성공할 경우 합관용 접착제의 extender 또는 filler로 사용할 수 있는 연구가 추가적으로 필요할 것으로 생각된다.

2. 교육·지도·홍보 등 기술확산 계획

본 연구를 수행하며 축적된 정보, 기술, 결과를 토대로 교육용 자료로 사용하여 접착제 및 방부제 제조기술을 확산시킬 계획이다. 또한 향후 천연계 접착제 및 친환경 방부제에 연구 및 생산에 대한 지침서로 사용할 예정이다.

본 연구 결과의 홍보 계획은 접착제의 경우 추가적인 연구에 의한 접착력 향상 및 포름알데히드 방산량 저하에 대한 실험을 완결한 후 신문과 방송을 통해 일반인들에게 친환경 접착제에 대한 인식과 기술을 확산시킬 계획이며, 방부제는 현재 수행 중인 field test를 이용하여 신문과 방송을 통해 일반인들에게 환경친화적인 방부제에 대한 인식과 기술을 확산시킬 예정이다. 바이오에탄올 및 기타 품목에 대해서는 교육, 지도, 홍보 등을 통한 기술확산을 위하여 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

3. 특허, 품종, 논문 등 지식재산권 확보계획

가. 특허 출원 (2건)

(1) 접착제

- 양인, 오세창, 안세희, 최인규, 윤영호, 김호용. “목질재료 접착용 비지계 접착제 및 이를 적용한 마루판 및 마루판 제조방법”, 서울대학교 산학협력단, 10-2009-0043001.

(2) 방부제

- 양인, 김호용, 안세희, 오세창, 최인규, 윤영호. “두부비지를 이용한 목재방부제”, 서울대학교 산학협력단, 10-2008-0005008.

나. 출판된 논문 (6건)

- (1) Yang, I., S. H. Ahn, I. G. Choi, H. Y. Kim, S. C. Oh. 2009. Adhesives Formulated with Chemically Modified Okara and Phenol-resorcinol-formaldehyde for Bonding Fancy Veneer onto High-density fiberboard. J. of Industrial and Engineering Chemistry 15 (3): 398-402.
- (2) 김호용, 최인규, 안세희, 오세창, 윤영호, 양인. 2009. 두부비지 방부제의 방부효능 및 현미경적 분석. 목재공학 37 (3): 245-254.
- (3) 광기섭, 최인규, 안세희, 오세창, 이수민, 최준원, 윤영호, 양인. 2009. 두부비지를 이용한 바이오에탄올 생산의 가능성 평가. 한국폐기물학회지 26 (1): 11-20.
- (4) S. H. Ahn, S. C. Oh, I. G. Choi, H. Y. Kim, I. Yang. 2008. Efficacy of wood preservatives formulated from okara with copper and/or boron salts. J. of Wood Science 54 (6): 495-501.
- (5) 오세창, 안세희, 최인규, 정한섭, 윤영호, 양인. 2008. 두부비지를 이용한 합판용 접착제의 개발 및 적용. 목재공학 36 (3): 30-38.
- (6) 김호용, 최인규, 안세희, 홍창영, 민병철, 양인. 2008. 두부비지를 이용한 목재 방부제의 사용가능성 평가. 목재공학 36 (1): 110-123.

다. 게재예정/심사 논문 (6건)

- (1) 김호용, 구분옥, 최인규, 안세희, 윤영호, 양인. 2009. 두부비지의 효소가수분해물을 이용한 목재방부제 사용 가능성 평가. 폐기물학회지 (2009년 7월).
- (2) 양인, 안세희, 최인규, 최원실, 김삼성, 오세창. 2009. 두부비지 가수분해물과 페놀수지로 조제한 마루판 화장재의 접착성능. 목재공학학회지 (2009년 7월)
- (3) Ahn, S.H., S.C. Oh, H.Y. Kim, I.G. Choi, Y.H. Yoon and I. Yang. 2009.

Application of wood preservatives formulated from enzymatically hydrolyzed okara with copper and/or boron salts. J. of International Biodegradation and Bio-deterioration (SCI).

(4) Ahn, S.H., S.C. Oh, H.Y. Kim, I.G. Choi, Y.H. Yoon and I. Yang. 2009. Development of wood preservatives formulated with okara hydrolyzates and metal salts. J. of Biodegradation (SCI).

(5) Yang, I. S.H. Ahn, I.G. Choi, S.C. Oh. 2009. Glue Bond Strength of 2-ply Larch Veneer Glued with Adhesives Formulated with Chemically Modified Okara and Phenol-formaldehyde resin by Lap Shear Test. Int. J. of adhesion & adhesives (SCI).

(6) 정한섭, 김호용, 안세희, 최인규, 윤영호, 양인. 2009. 두부비지 산가수분해물로 조제한 목재방부제에서 산농도와 구리/붕소계 염 첨가에 따른 방부능의 영향. 한국식품영양과학회지 (학진등재지).

(4) 김호용, 최인규, 안세희, 오세창, 윤영호, 양인. 2009. 두부비지 방부제의 방부효능 및 현미경적 분석. 목재공학회지 37 (3): xx-xx (게재 예정: 5월).

라. 국내 학회발표 (3건)

(1) Yang, I., H.Y. Kim, S.H. Ahn, S.C. Oh and I.G. Choi. 2008. Application and Development of Okara-based Adhesives for Fancy Veneers. "2008 Proceedings of the Korean Society of Wood Science and Technology": April 17-18, pp 157-158 at Jinju, South Korea.

(2) Kim, H.Y., I. Yang, I.G. Choi, S.H. Ahn, S.C. Oh, H.S. Jeong and C.Y. Hong. 2008. Investigation of Treatability and Leachability of Wood Preservative Formulated with Enzymatic hydrolyzates of Okara. "2008 Proceedings of the

Korean Society of Wood Science and Technology": April 17–18, pp 301–302 at Jinju, South Korea.

- (3) 김호용, 양인, 최인규, 안세희, 오세창, 홍창영, 민병철, 문승규. 2007. 두부비지를 이용한 목재 방부제의 주입능과 용탈성의 측정. "2007 한국목재공학회 학술발표 요지집". pp 237–238.

마. 국외 학회발표 (4건)

- (1) Oh, S.C., I. Yang, S.H. Ahn, I.G. Choi. 2008. Adhesives Formulated with Chemically Modified Okara and PRF for Radiata Pine Plywood Panels. "9th Pacific Rim Bio-based Composite Symposium": November 5–8. at Rotorua, New Zealand".
- (2) Kim, H. Y., I. Yang, S. H. Ahn, I. G. Choi, S. C. Oh. 2008. Development of okara-based adhesives for bonding fancy veneer onto high-density fiberboard. "IAWPS 2008": September 27–29. pp.427–428 at Harbin, P.R. China.
- (3) Yang, I., S.H. Ahn, S.C. Oh, G.S. Han, I.G. Choi, H.Y. Kim, and H.S. Jeong. 2008. Development and Application of Okara-based Adhesives for Plywood panels. "Forest Products Society 62nd International Convention": June 22–24, p 33, at St. Louis, MO.
- (4) Yang, I., I.G. Choi, S.H. Ahn, S.C Oh, and S.J. Shin. 2007. Potential of Soybean-curd dregs for Wood Adhesive Applications. "2007 Proceedings of the Adhesion Society Annual Meeting": February 18–21, pp 270–272 at Tampa, FL.

4. 추가연구, 타연구 활용 계획

두부비지 접착제의 접착력을 현재 수준보다 약간 향상시키고 포름알데히드 방산량을 현재 E0에 접근한 정도에서 Super E0 수준까지 저하시키고, 바이오에탄올 및 기능성 당 생산 부산물을 이용하여 접착제를 제조할 경우 탄수화물보다 내수성과 접착력이 우수한 단백질의 함량이 상대적으로 증가하여 접착력 향상을 기대됨으로 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각한다. 한편 두부비지 접착제의 상용화를 위해 열압조건 (온도, 시간)을 완화시키고 두부비지 및 기타 재생자원을 이용한 formaldehyde-free 접착제에 대한 개발이 필요할 것으로 판단된다.

두부비지 방부제는 바이오에탄올 및 기능성 당 생산 부산물을 이용할 경우, 방부제는 방부효능을 가진 금속염과 킬레이팅 반응에 주로 이용되는 단백질 함량이 증가함으로써 방부효능이 더욱 향상된 방부제 제조가 가능할 것이며 따라서 이에 대한 추가 연구와 현재 수행중인 실지실험의 기간을 최소 1년부터 최대 5년까지 연장시켜 두부비지 방부제의 방부능에 대한 구체적인 결과를 입증하는 것이 필요할 것이다. 두부비지 방부제의 상용화를 위해 방부액 내에 고형분 함량을 낮추고, 감가압법으로 주입시 감압 및 가압을 위한 압력과 시간을 감소시키고, 방부제를 주입시킨 목재에 대한 양생기간 및 조건 그리고 그 조건과 방부력과의 상호 관계에 대한 연구가 요구된다.

바이오에탄올 및 타 연구 분야에서는 두부비지로부터 바이오에탄올의 수율 향상시키고 기능성 당 (xylose, arabinose, galactose 등)을 분리 및 정제하는 추가연구와 두부비지 접착제를 골판지 및 목재플라스틱 복합체용 결합제로써 사용 가능한지 여부에 대해 확인하는 연구가 요구되며, 액상의 두부비지 접착제를 분말화 또는 나노화하여 기타 제품의 원재료로 사용하는 적용방안을 마련하는 기초적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

1. 두부비지를 이용한 바이오에탄올 생산

유기 폐기물인 두부비지는 상당량의 단백질 및 고지혈증과 지방간을 예방할 수 있는 기능을 가진 여러 성분들을 함유하고 있으며 (Matuso and E. Hitomi, 1993), 두부를 식품으로 섭취하고 있는 동북아시아 국가에서는 중요한 섬유 원으로서 인식되고 있다. 그러나 높은 조섬유 함량과 역겨운 풍미로 인해 식품으로 사용되기 위하여 해결해야 할 문제점을 가지고 있다. 따라서 해외에서 비지를 식용 외에 다른 용도로 사용하기 위한 많은 연구가 시도되었으나 그 대부분의 연구는 발효, 단백질의 분리 (Kronenberg and Hang, 1984), 사료 및 버섯재배용 배지 (Wong *et al.*, 1996), 에멀전화된 다당류의 추출 (Yoshii *et al.*, 1996) 등으로 국한되었다. 국내의 경우 최근까지 비지의 생체연료화 (우 등, 2001), 메탄 가스화 (축산뉴스, 2007), 식이섬유가공 (조와 이, 1996), 가식분해성 필름 제조 (이 등, 2001) 등 새로운 이용 방안에 대한 지속적인 연구 및 실용화가 진행되었으나 수분과 염의 처리를 위한 과다한 비용, 악취, 제조 시 장시간 소요 등과 같은 공정상 발생하는 기술적인 어려움과 자원화된 제품의 낮은 품질 및 원료의 수급 조절 어려움 등으로 두부비지의 재자원화는 실용화나 사업화가 되지 못하고 있는 실정이다.

에탄올 생산 원료로서 전분질계 (이 등, 1995)와 당질계 외에 목질계 (한, 2007), 음식물 쓰레기 (한 등, 2006) 및 폐지 (권 등, 1990)와 같은 폐기물계가 가능하며, 그 가능성에 대한 연구가 현재 활발히 진행되고 있다. 그러나 목질계의 경우 발효기질인 셀룰로오스가 리그닌과 강하게 결합되어 있어 이를 효과적으로 당화시키기 위해 물리, 화학적인 전처리 공정이 필요하며, 폐기물계의 경우 다양한 성상에 따른 적합한 처리 및 고도의 분리 기술이 필요한 상황이다. 비지로부터 당류의 분리는 바이오에탄올 생산을 위해 필수적이며 따라서 몇몇 연구자에 의해 수행되었으나 아직까지 확실히 밝혀진 것은 없는 실정이다. Yamaguchi *et al.* (2006)는 비지 내에 존재하는 리그닌이 당분리를 위해 필요한 용해도에 대해 부정적인 영향을 미치며, cellulase, pectinase 및 lacchase 등과 같은 효소를 이용하여 10일 동안 가수분해를 실시한 결과 72.3%의 당수율을 얻었다고 보고하였다. 또한 Kahar *et al.* (1998)은 비지의 효과적인 분해를 위해 arabinosidase 및 galactanase를 분비하는 *Aspergillus niger* 균을 배양한 후 비지의 가수분해에 이용하였으

며 60시간 동안의 반응을 통하여 약 50%의 당을 얻을 수 있다고 발표하였다. 그러나 비지는 결정구조를 가진 조섬유질로 구성되어 있어 당화를 위한 전처리 공정이 요구되는 관계로 최근까지 바이오에탄올 생산을 위한 원료로 광범위하게 연구되거나 사용되지 않았다. 따라서 국내에서 바이오에탄올 생산원료로서 저렴하고 용이하게 이용할 수 있는 원료를 탐색하는 과정에서 유기폐기물인 두부비지를 이용하는 방안을 본 연구에서 시도하게 되었다.

2. 목질계 판상재료용 친환경 접착제

유기폐기물인 두부 비지를 이용한 환경친화적 목재 접착제 및 방부제 개발이라는 연구는 국내 및 해외 어디서도 찾아볼 수 없었다. 합성수지 접착제가 개발되어 사용되기 전까지 카제인이나 대두계 단백질과 같은 천연고분자 물질이 접착제로 널리 사용되었다 (Lambuth, 1989). 이 천연고분자 계통의 접착제들은 내구성 문제, 특히 낮은 내수성으로 인해 사용이 제한되므로 인해 목재접착 및 목질재료 제조용으로는 높은 강도와 내수성을 보유한 합성수지 접착제가 이들을 대체하여 사용되고 있다. 그러나 대부분의 합성수지 접착제는 환경문제를 야기시키는 포름알데히드 (formaldehyde)와 같은 화학물질을 함유하고 있어 건강과 환경에 대한 관심이 전 세계적으로 부각되면서 많은 문제점들이 지적되고 있다. 특히 포름알데히드는 인체에 유해한 화학물질임과 동시에 이 화학물질의 방산은 휘발성 유기화합물 (Volatile Organic Compounds: VOC)의 규제와 연관되어 현재 사회적으로도 큰 이슈가 되고 있으며 법적인 규제사항으로 사용이 엄격히 제한되고 있는 실정이다. 이와 같이 환경문제에 대한 관심이 고조되면서 목재산업계도 환경친화적인 접착제의 개발에 대한 필요성이 시급히 요청되고 있다.

현재 친환경 접착제 또는 bio-based 접착제의 원료로써 단백질, 탄수화물, 리그닌, 탄닌과 같은 재생가능자원에 대한 연구 및 개발이 몇몇 선진국에서 활발히 진행되고 있다. 미국의 경우 중서부지역에 풍부한 대두를 기본원료로 판상재료용 접착제의 개발을 마친 상황이며 이를 실용화하기 위해 pilot-scale 실험을 진행 중에 있다. 예를 들면 호주에서는 펄프공정 후 발생하는 흑액을 이용한 리그닌계 접착제를 개발하여 판상재료용 접착제로 사용하고 있으며, 남아프리카공화국에서는 수피에서 추출한 탄닌을 이용하여 판상재료용 친환경성 접착제의 실용화가 이루어 졌다 (Pizzi and Scharfetter, 1978). 미국의 경우 대두를 기본원료로 한 판상재료용 접착제의 개발을 마친 상황이며 이를 실용화하기

위해 pilot-scale 실험을 진행 중에 있으며 대두 단백질과 페놀-레조시놀-포르말린 합성 수지를 반응시킨 친환경성 접착제를 개발하여 핑거조인트를 사용한 집성재 생산 및 공학 목재제조를 위한 연구가 진행되어 실용화 단계에 접어들고 있다 (United Soybean Board, 2004). 상기의 연구 및 상용화는 용이한 원료 구입이라는 전제 하에 원유 공급의 불확실성, 보유자원의 효율적인 이용 등이라는 목적으로 수행되고 있는 실정이다.

친환경접착제 원료로 사용 가능한 재생가능자원 가운데 대두는 높은 단백질 함량으로 인해 접착제용 원료로 많이 사용되어 왔으며, 대두를 사용하여 제조한 천연계 접착제는 합성수지 접착제가 나오기 전까지 가장 점유율이 높았으나, 짧은 저장기간, 낮은 고형분 함량, 긴 열압시간, 취약한 내수성이 단점으로 지적되어 대부분 실내용으로 한정되어 사용되었다 (Lambuth, 1989). 그러나 최근 합성수지 접착제의 원료인 원유가격의 상승과 친환경접착제에 대한 관심과 함께 미국을 비롯한 대두 생산량이 높은 여러 나라에서 접착제의 원료로 다시 각광을 받기 시작했다. 그러나 대두 사용량의 95% 이상을 외국으로부터 수입하는 국내에서는 대두를 접착제 원료로써 사용하는 것은 불가능하여 대두를 대신할 수 있는 단백질계 원료를 탐색하는 과정에서 두부비지에 대한 사용 가능성에 대해 조사를 하게 되었다. 대두는 국내에서 두부원료로 많이 사용되고 있으며, 두부제조 후 발생하는 비지는 폐기물로 인식되어 매립 또는 해양투기 하여 처리하였으나, 국제협약인 런던협약으로 기존의 직접매립이나 해양투기를 했던 방법들이 금지되었다. 따라서 그 부산물을 효과적으로 처리할 수 있는 방안이나 기술이 제대로 없는 실정에서 이에 상응한 그 부산물의 재이용 및 자원화에 대한 사회의 관심과 기술개발에 관한 연구의 필요성이 증가되고 있다. 특히 비지는 낮지만 일정 수분의 단백질을 함유하고 있어서 약간의 화학적 처리만 하면 접착제의 원료로 사용하기에 적당하다.

단백질계 접착제의 원리는 단백질 분자가 수용액에서 분산되어 코일화 (coiled)된 구조가 펼쳐지면서, 접촉면적이 증가되어 다른 계면으로 접착되는 원리로 단백질 분자들은 경화과정에서 서로 얽히게 되어 접착강도를 보유하게 되는 것이다 (Lambuth, 1994). 따라서 폐기물로 인식되는 비지로부터 단백질을 접착이 가능한 구조로 전환시켜 펼친 구조로 만들면 접착강도를 증대시킬 수 있을 것이며 이에 따라 폐기물로부터 친환경적인 새로운 접착제로의 개발이 가능하리라 생각된다. 특히 단백질계 접착제가 갖고 있는 낮은 강도와 내수성 문제는 기존의 합성수지 접착제를 성능개선용으로 전환시켜 사용하면 더욱 좋은 결과를 얻을 수 있을 것이다.

단백질계 접착제의 지적되는 단점들은 보완적인 성질을 갖는 다른 접착제와의 합성을 통해 새로운 접착제로의 개발이 가능하며 주요성능이 개선될 수 있다. 특히 단백질

계 원료로서 비지와 성능개선용으로서 페놀계 접착제와의 결합은 중요한 의미를 갖는다. 이들은 버려진 자원인 비지가 고부가가치의 접착제로 전환된다는 점에서, 합성수지 접착제의 사용을 줄여 휘발성유기화합물의 방출을 낮추게 되어 친환경적이다. 특히 대두와 페놀수지로 합성된 외장용 접착제의 개발은 내장용에 국한되었던 용도에서 벗어나 구조용으로까지 사용이 확대되어 가고 있는 추세에 비추어 (Yang *et al.* 2005; Yang *et al.*, 2006), 대두 대신 단백질원으로 유기폐기물인 두부비지를 사용하여 합성한 접착제는 부산물의 재이용 및 자원화에 대한 수요를 충족시킬수 있을 것으로 보인다.

재생가능한 측면과 환경적인 관점에서 대두계 단백질과 대두계 제품들은 접착제의 주요 구성요소로 연구 조사되어 왔다 (Jong, 2006, Yang *et al.*, 2006). 특히 대두계 단백질 고분자는 석유계 고분자 물질의 환경적인 문제와 피해를 방지하기 위해 사용이 가능한 대체재로 재조명을 받고 있다 (Sun and Bian, 1999). 이러한 여러 연구 결과는 대두계 단백질로 제조한 접착제가 합판용 접착제로 만족할 만한 성능을 나타내고 있다는 것을 말해주고 있다. 그러나 대두계 접착제는 짧은 저장기간, 낮은 고형분 함량, 긴 열압시간 그리고 취약한 내수성이 단점으로 지적되어 현재 제한적으로 사용되고 있는 실정이다.

최근 핫이슈 중에 하나인 새집증후군의 문제를 해결하기 위한 국내 학계 및 산업계 대부분의 연구들은 기존 접착제에서 방출되어 나오는 포름알데히드나 휘발성 유기용매(VOC)를 대체할 수 있는 새로운 접착제 개발이라는 시도를 배제하고 VOC를 중화시키는 스캐빈저 (scavenger), 캐처 (catcher), 광촉매 또는 방출 속도를 최소화하기 위한 도료 등의 연구에 치중을 하고 있는 실정이다. 다른 연구는 기존 접착제의 변성 또는 VOC 방출의 주원인인 요소수지를 methyl diisocyanate (MDI) 수지로 대체하는 방안 등이 연구되고 있으나 높은 제조비용으로 실용화 단계까지 가기에는 해결해야 될 많은 문제점이 있는 것으로 보고되고 있다.

대두계 단백질은 단백질의 함유량에 따라 다양한 형태로 제조될 수 있으며 제품 제조과정에서 부산물로도 용이하게 얻을 수 있다. 대두 (콩)은 국내에서 두부원료로 많이 사용되고 있으며, 두부제조 후 나오는 비지는 또 다른 하나의 단백질원으로 고려될 수 있어 일정 수준의 단백질을 함유하고 있는 비지를 화학적으로 처리하면 접착제의 원료로 사용이 가능하다. 따라서 폐자원인 비지가 친환경 접착제로 전환되면 현대사회에서 가장 큰 환경문제인 부산물의 재이용 및 자원화에 대한 새로운 좌표를 제시할 것으로 보인다.

3. 친환경 목재 방부제

목재는 미생물과 벌레로부터 쉽게 열화가 발생하는 천연재료이다. 따라서 그러한 피해를 줄이기 위해 목재에 방부처리가 필요하다. 우리나라는 90% 이상의 목재를 외국에서 수입하여 사용하고 있어 목재의 내구연한을 4-5배 늘릴 수 있는 방부처리는 외화 및 물자 절약을 위해 필수적이다. 그러나 몇 년 전부터 세계적으로 수십 년간 가장 효율적인 목재 방부제로 각광받던 Chromated Copper Arsenate (CCA)에 대한 유해성 논란이 일고 있다. CCA는 산화구리, 크롬 3산화물과 비소 5화합물을 이용하여 제조되는데 비소와 구리염은 방부 및 방충의 기능을 가지고 있으며 크롬염은 비소 및 구리염을 목재 내에서 정착시켜 외부환경으로 용탈되는 것을 억제하는 기능을 가지고 있다 (Bland, 1963). 일반적으로 CCA로 처리된 목재는 사용연한이 길어지고 목재 내에 처리된 CCA는 안정하지만 CCA 제조 및 수입, 그리고 CCA 처리재의 폐기시 발생하는 환경 오염 및 인체 유해성으로 논란이 시작되었다.

CCA 처리재의 사용 현황을 보면 미국의 경우 1980-90년대 가장 많이 사용했으나 유해성 논란이 커지자 환경보호청은 방부업자들의 CCA 사용을 부분적으로 규제하였으며 산업용으로만 사용을 국한하고 있다 (EPA, 2007). 유럽 연합 15개국도 미국과 마찬가지로 2000년대 초에 CCA의 사용에 대한 유해성 논의를 한 후 2004년부터 CCA의 제조 및 적용을 규제하기 시작했다 (EU Commission, 2007). 우리나라의 경우 강 등 (2005)이 CCA 방부목재 매립지 부근의 침출수로부터 비소의 높은 이동성을 보여주었으며, 인공강우 주입을 통한 시뮬레이션 결과로부터 비소의 용출을 보고하였다. 윤 등 (2005)은 CCA 처리목의 조각재에서 과도한 비소와 크롬의 함유를 확인하였으며 결과적으로 CCA 처리재의 조각이 매립보다 심각한 토양오염을 야기시킨다고 보고하였다. 이 문제를 해결하기 위해 손 등 (2004)은 증기압처리와 수산처리를 통한 전처리와 갈색부후균 *Tyromyces palustris*를 이용하여 CCA 처리재로부터 중금속을 효과적으로 제거하였으나 대량의 폐기목에 적용시 효과적인 중금속 제거의 어려움과 고비용으로 인해 그 방법의 현장 적용에는 좀 더 실질적인 연구가 필요한 실정이다. 이러한 상황에서 우리나라에서도 2007년 10월부터 CCA의 생산 및 유통이 금지되었으며 CCA 대체방부제로 현재 Alkaline Copper Quaternary (ACQ) 나 Copper azole (CuAz)이 사용되고 있으나 가격이 CCA에 비해 고가이며 원료의 대부분을 외국으로부터 수입하고 있어 생산자와 소비자 모두를 만족시키지 못하고 있는 실정이다. 따라서 환경 및 인체 유해성을 가진 CCA를 대체할 수 있는 환경친화적인 방부제의 개발이 절실하며 아울러 현재 CCA 대체 방부제로 사

용되고 있는 고가의 ACQ와 CuAz를 대체할 수 있는 낮은 생산가를 가진 방부제의 개발이 절실하다.

현재 미국을 비롯하여 목재 소비가 많은 선진국에서는 CCA 대체방부제로써 알킬 암모늄 (alkyl ammonium)과 아졸 (azole) 화합물, LOSP (Light Organic Solvent Preservatives) 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 (Nicholas and Schultz, 1994), 고가의 제조비용으로 상용화를 위해 실용적인 연구가 필요한 상황에서 산업 폐기물인 리그닌 (Bland, 1964; Lin, 1993)과 탄닌 (Laks *et al.*, 1998), 혈액알부민, 카제인, 콜라겐과 같은 단백질계 물질 (Tevenon *et al.*, 1998)을 이용하여 환경친화적인 목재방부제 개발에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 상기 연구들은 목재방부액 제조시 목재 내에 구리를 정착시키기 위해 정착제로 단백질을 포함한 환경친화적인 원료를 이용하였으며 목재 내에 구리의 성공적인 정착과 여러 부후균에 대해 방부효능이 있음을 보여주었다. 또한 Yang *et al.* (2006)은 대두박과 구리계 금속염을 사용하여 목재방부제를 조제하였고 그 방부제가 두 종류의 갈색부후균 (*Postia placenta* 및 *Gloeophyllum trabeum*)에 대해 방부효능을 가지고 있다는 것을 보여주었다. 따라서 이들의 방부제 제조 원리를 기초하여 국내에서 저렴하고 용이하게 이용할 수 있는 원료를 탐색하는 과정에서 일부 단백질을 함유하고 있는 유기폐기물인 두부비지를 이용하는 방안을 본 연구에서 시도하게 되었다.

국내에서 1999년 전건무게 기준으로 약 65,000톤의 두부 비지가 발생되었으며, 이들 대부분이 폐기물으로써 소각 또는 매립이 되었으며 소량 사료나 퇴비로써 재이용되고 있다 (한국연식품공업협동조합 자료실, 2007). 최근 비지의 생체연료화 (bio-fuel), 메탄화, 식이섬유가공, 가식분해성 필름 제조 등 새로운 자원화 방안에 대한 지속적인 연구 및 실용화가 진행되었으나 수분과 염의 처리를 위한 과도한 비용, 악취, 제조 시 장시간 소요 등과 같은 공정상 발생하는 기술적인 어려움과 자원화된 제품의 낮은 품질 및 원료의 수급 조절 어려움 등으로 두부비지의 재자원화는 실용화나 사업화가 되지 못하고 있는 실정이다 (우 등2001).

국내에서는 현재 사용되고 있는 목재 방부제는 12종이며 2종의 신규 목재방부제가 KS 등록을 검토하고 있다. 실내에서 사용될 목적으로 사용 중인 유기 요오드, 유기 요오드/인, 붕소 화합물계를 제외하고 주로 산화 금속염을 함유한 수용성방부제가 주로 사용되고 있는데 그 대부분이 약제성분 중에 비소성분을 함유하고 있어 OECD를 중심으로 그 사용을 신중하게 검토하고 있다. 현재 국내에서 연구 중에 있는 대체 목재방부제는 구리-알킬암모늄 (ACQ)과 아졸 (azole) 화합물계가 있는데 이 대체 방부제는 CCA에 비해 제조원가가 높아 상용화까지는 진행되지 않고 있다. 두부비지를 이용한 목재 방부

제는 비지의 성분인 단백질이 방부효과를 가지고 있는 다양한 금속염과 킬레이트 화합물을 만들 수 있다는 점에서 CCA 대체 방부제로 사용하기에 적합하다 (Wuenschell *et al.*, 1991). 또한 유기 폐기물인 두부비지를 이용한다는 점과 비소와 크롬 같은 중금속 물질을 기존의 방부제로부터 배제시킬 수 있다는 점에서 경제적이고 환경친화적인 장점을 가지게 될 것이다.

제 7 장 참고문헌

1. 한국연식품공업협동조합. 2007. 한국연식품공업협동조합 자료실, http://www.kdoobu.or.kr/HJboard/board/List.jsp?board_code=MGR4840PDS&sub_menu=cummmunity.
2. 오세창, 안세희, 최인규, 정한섭, 윤영호, 양인. 2008. 두부비지를 이용한 합판 생산용 접착제의 개발 및 적용, 목재공학회지 36 (3): 30-38.
3. A.O.A.C. 1990. Association of Official Analytical Chemists, 15th ed.: 313-319.
4. 한효정, 김성준. 2006. 경제적 에탄올 생산을 위한 균주 분리 및 특성, 한국생물공학회지, 21 (4): 267-272).
5. Ma, C.Y., W.S. Liu, K.C Kwok, and Kwok, F. 1996. Isolation and characterization of proteins from soymilk residue (okara), Food Res. Int. 29 (8): 799-805.
6. O'Toole, D.K. 1999. Characteristics and use of okara, the soybean residue from soy milk production - a review, J. Agric. Food Chem., 47: 363-371.
7. Van der Riet, W.B. Wight, A.W. J.J.L Cilliers and J.M. Datel. 1989. Food chemical investigation of tofu and its byproduct okara, Food Chem., 34 (3): 193-202.
8. Yamaguchi, F., Y. Ota and C. Hatanaka. 1996. Extraction and purification of pectic polysaccharides from soybean okara and enzymatic analysis of their structures, Carbohydr. Polym. 30: 265-272.
9. Nakamura, A., H. Furuta, H. Maeda, T. Takao and Y. Nagamatsu. 2002. Structural studies by stepwise enzymatic degradation of the main backbone of soybean soluble polysaccharides consisting of galacturonan and rhamnogalacturonan, Biosci.,

- Biotechnol., Biochem. 66: 1301–1313.
10. Nakamura, A., H. Furuta, H. Maeda, T. Takao and Y. Nagamatsu. 2002. Analysis of the molecular construction of xyloisolated from soluble soybean polysaccharides, Biosci., Biotechnol., Biochem. 66: 1155–1158.
 11. Kasai, N., A. Murata, H. Inui, T. Sakamoto and R.I. Kahn. 2004. Enzymatic high digestion of Soybean milk residue (Okara), Agri. And Food Chem., (52): 5709–5716.
 12. Kuehler, C.A. and C.M. Stine. 1974. Adhesive properties of protein-based glues, J. of Food Sci., 39: 379–382.
 13. 한국산업규격. 2006. 보통합판 KS F 3101.
 14. Yang I., M.L. Kuo, D.J. Myers and A. Pu. 2006. Protein-based wood adhesive resins for wood panels, Journal of Wood Science 52: 503–508.
 15. 한국산업규격. 2005. 건축내장재의 포름알데히드 방산량 측정, 제4부 데시케이터법. KS M 1998-4.
 16. SAS Institute. 2002. SAS/STAT User's guide. Cary, N.C.
 17. Yang, I., M.L. Kuo, and D.J. Myers. 2005. Physical properties of hybrid poplar flakeboard bonded with alkaline phenolic soy adhesives. J. of the Wood Science and Technology, 33 (5): 66–75.
 18. 한국산업규격. 2006. 보통합판. KS F 3101.
 19. Wuenschell, G.E., E. Wen, R. Todd, D. Shnek and F.H. Arnold. 1991. Chiral copper-chelate complexes alter selectivities in metal affinity protein partitioning. Journal of Chromatography. 543: 345–354.

20. Yang, I., M.L. Kuo, and D.J. Myers. 2006. Soy-protein combined with copper and boron compounds for providing effective wood preservation. *JAOCS* 83 (3): 239-245.
21. Yang, I., M. L. Kuo, D. J. Myers, I.G. Choi, and S.H. Ahn. 2006. Environmentally benign and cost-competitive wood preservation from soy protein products. 2006 Proceedings of the Korean Society of Wood Science and Technology, KSWST, 82-83.
22. 김호용, 최인규, 안세희, 오세창, 홍창영, 민병철, 양인. 2008. 두부비지를 이용한 목재 방부제의 사용가능성 평가. *목재공학*. 36 (1): 110-113.
23. American Society for Testing and Materials. 2005. Standard test method for wood preservatives by laboratory soil-block cultures. *Annual Book of ASTM Standards*, West Conshohocken, PA, D 1413-05b: 3-4.
24. Yoon, C. J. and K.W. Kim.2008. Anatomical descriptions of silicified woods from Madagascar and Indonesia by scanning electron microscopy. *Micron*. 39 (7): 825-831.
25. Johnson, B. R. and D. I. Gutzmer. 1978. Ammoniacal copper borate: a new treatment for wood preservation, *For. Prod. J.* 28 (2): 33-36.
26. DeGroot, R.C. and B. Woodward. 1999. Using copper-tolerant fungi to biodegrade wood treated with copper-based wood preservatives, *Int. Biodet. & Biodeg.* 44: 17-27.
27. 광기섭, 최인규, 안세희, 오세창, 이수민, 최준원, 윤영호, 양인. 2009. 두부비지를 이용한 바이오에탄올 생산의 가능성 평가. *한국폐기물학회지* 26 (1): 11-20.
28. S. H. Ahn, S. C. Oh, I. G. Choi, H. Y. Kim, I. Yang. 2008. Efficacy of wood preservatives formulated from okara with copper and/or boron salts. *J. of Wood*

- Science 54 (6): 495–501.
29. Matuso, M. and E. Hitomi. 1993. Suppression of plasma cholesterol elevation by okara tempe in rats, *Biotechnol., Biochem.* 57: 1188–1190.
 30. Kronenberg, H. and Y.D. Hang. 1984. Biochemical changes in okara during meitauza fermentation, *Nutr. Rep. Int.* Vol. 30: 439–443.
 31. Wong, M. H., L. Tabg and and F.S. Kwok. 1996. The use if enzyme–digested soybean residue for feeding common carp, *Biomed. Environ. Sci.*, 418–423.
 32. Yoshii, H., T. Furuta, H. Maeda and H. Mori, H. 1996. Hydrolysis kinetics of okara and characterization of its water–soluble polysaccharides, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 60: 1406–1409.
 33. 우은열, 김민정, 신원선, 이경애, 김강성. 2001. 산업폐기물이 비지로부터 식품첨가물로 이용할 수 있는 단백질 가수분해물의 생산, *한국식품과학회* 33 (6): 769–773.
 34. 축산뉴스. 2007. 바이오가스 플랜트시설 경제성 검증 필요, <http://www.chuksannews.co.kr/news/article.html?no=41762>(assess date: October 24.
 35. 조미경, 이원중. 1996. 비지와 밀가루박을 이용한 고식이섬유 빵의 제조, *한국식품영양과학회지* 25 (4): 632–636.
 36. 이철, 박장우, 조승용. 2001. 두부비지 또는 유청을 이용한 가식분해성 필름 및 이의 제조방법, 대한민국 특허청: 1019990011540.
 37. 이용석, 이우기, 박병건, 장용근, 장호남. 1995. 회분 및 연속세포유지 배양에 의한 타 피오카당화액으로부터의 에탄올 생산, *한국생물공학회지* 10 (5): 598–603.
 38. 한성욱. 2007. 셀룰로좀을 통한 효과적인 바이오매스의 대체 에너지화, *생화학분자생*

물학뉴스 9: 26-33.

39. 한효정, 리홍선, 김성준. 2006. 음식물 쓰레기 동시당화 발효에 의한 에탄올 생산, 한국생물공학회지 21 (6): 474-478.
40. 권정기, 문현수, 김준석, 김승욱, 홍석인. 1990. 폐지의 유가식 동시당화발효에 의한 에탄올 생산, 한국생물공학회지 14 (1): 24-30.
41. Kahar, M., H. Hayashi, T. Kawaguchi, J. Sumitani, and M. Arai. 1998. Genetics, Biochemistry and Ecology of Cellulose Degradation, UNI Publishers, pp. 134-143.
42. Lambuth, A. L. 1989. Adhesives from renewable resources; Historical perspective and wood industry needs. In Adhesives from Renewable Resources, ACS Symposium Series 385:1-10 American Chemical Society. WA. D.C.
43. Pizzi, A. and H. O. Scharfetter. 1978. The chemistry and development of tannin-based adhesives for exterior plywood. J. of Applied Polymer Science. 22(6): 1745-1761.
44. United Soybean Board. 2004. Soy-based wood adhesives. Market Opportunity Summary, Jan. 2004.
45. Lambuth, A.L. 1994. Protein Adhesives for Wood. In Handbook of Adhesive technology. pp. 259-281.
46. Jong, L. 2006. Effect of soy protein concentrate in elastomer composites. Part A 37: 438-446.
47. Sun, X. and K. Bian. 1999. Shear strength and water resistance of modified soy protein adhesives. JAOCS 76 (8): 977-980.

48. Bland, D. E. 1963. Sorption of copper by wood constituents. *Nature*. 200: 267.
49. Environmental Protection Agency. 2007. Chromated Copper Arsenate (CCA) Pesticides. US EPA. <http://www.epa.gov/oppad001/reregistration/cca/>.
50. European Union Commission. 2007. CCA-Treated Timber Regulations. European Union. <http://homepage.mac.com/herinst/CCAtimber/regulations/Europe.html#restrictions>.
51. 강희석, 윤현명, 장용철. 2006. CCA-방부목재 매립 컬럼 내에서의 비소, 구리 크롬의 배출특성. 한국폐기물학회 2006년 추계학술연구회발표논문집: 60-64.
52. 윤현명, 강희석, 장용철, 황혜진. 2005. CCA-방부처리목재 소각재로부터의 비소, 크롬 및 구리의 용출특성에 관한 연구. 한국폐기물학회지. 22 (8): 487-490.
53. 손동원, 이동흡, 강창호. 2004. 생물학적인 방법을 이용한 방부처리재의 중금속 제거 (II) - CCA, CCFZ 처리재에서 중금속의 제거. 목재공학 32 (2): 1-8.
54. Nicholas, D.D., and T.P. Schultz. 1994. Biocides that have potential as wood preservatives An overview, wood preservation in the 90's and beyond. Forest Products Society. Proceeding No. 7308: 169-173.
55. Lin, S.Y. 1993. Method for the treatment of wood with metal-lignin salts. U. S. Patent 5,246,739.
56. Laks, P.E., P.A. McKaig, and R.W. Hemingway. 1998. Flavonoid biocides: Wood preservatives based on condensed tannins. *Holzforschung*. 42(5): 299-306.
57. Thevenon, M.F., A. Pizzi, and J.P. Haluk. 1998. Protein borates as non-toxic, long-term, wide-spectrum, ground-contact wood preservatives. *Holzforschung*. 52 (3): 241-248.

58. Yang, I., M.L. Kuo, and D.J. Myers. 2006. Soy-protein combined with copper and boron compounds for providing effective wood preservation. *JAOCS* 83 (3): 239-245.
59. 우은열, 김민정, 신원선, 이경애, 김강성. 2001. 산업폐기물이 비지로부터 식품첨가물로 이용할 수 있는 단백질 가수분해물의 생산. *한국식품과학회. 식품과학과 산업*. 33 (6): 769-773.

부록

I. 두부비지 접착제를 이용한 중밀도섬유판의 제조 및 성능 시험

<p>제 1단계 (두부비지의 가수분해)</p>	
<p>제 2단계 (두부비지 가수분해물을 이용한 접착제 조제)</p>	
<p>제 3단계 (접착제 적용/분사)</p>	

제 4단계
(접착제가
도포된 섬유
수집)



제 5단계
(성형)



제 6단계
(열압/보드
제조)



제 7단계
(제단)



제 8단계
(강도 시험)



제 9단계
(치수안정성
시험)



II. 두부비지 접착제를 이용하여 제조한 목질계 판상재료



합판



무늬목



파티클보드/중밀도섬유판

III. 두부비지 방부제 주입, 용탈, 방부효능 시험



방부제 주입



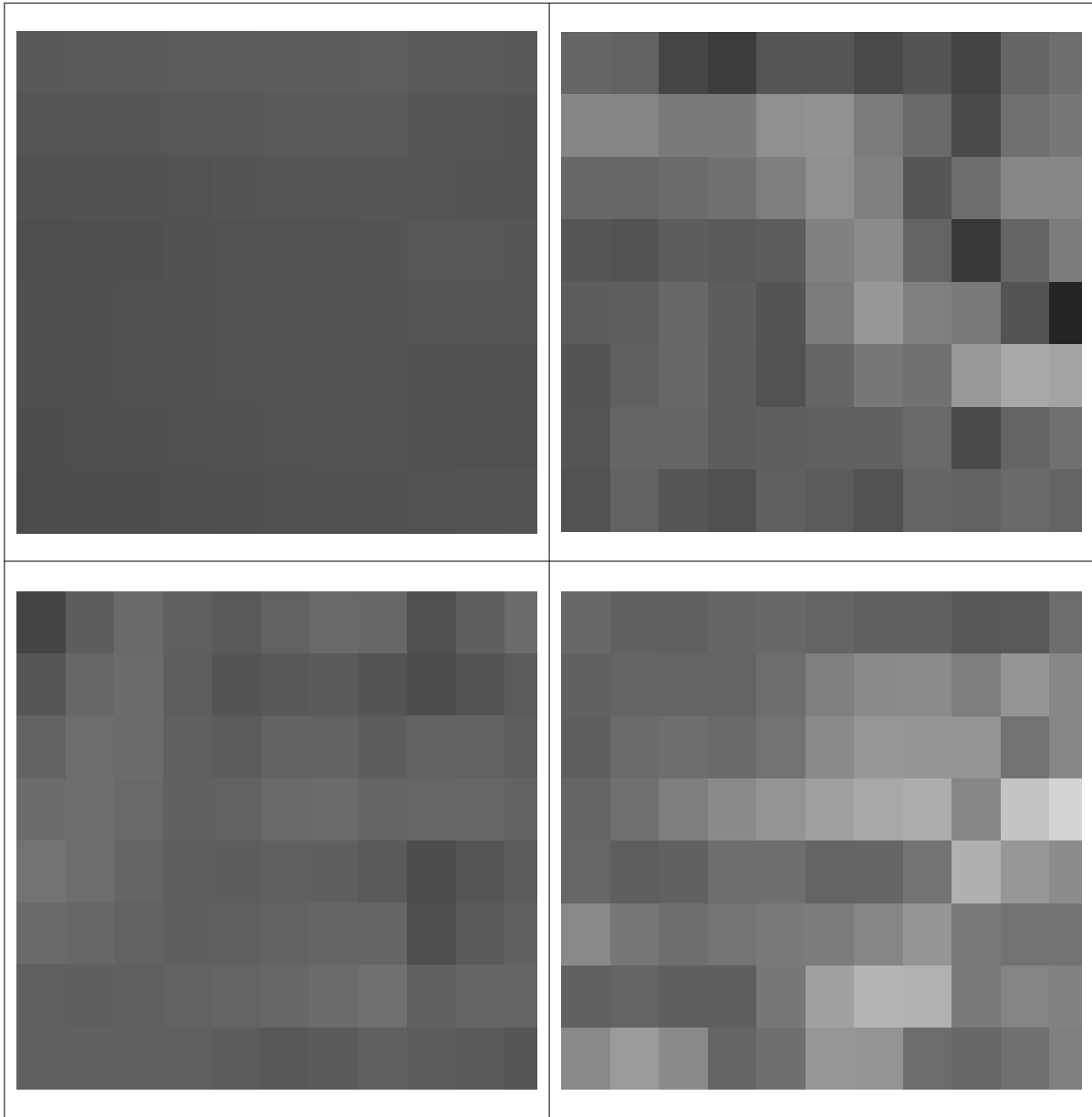
용탈/배양병 준비



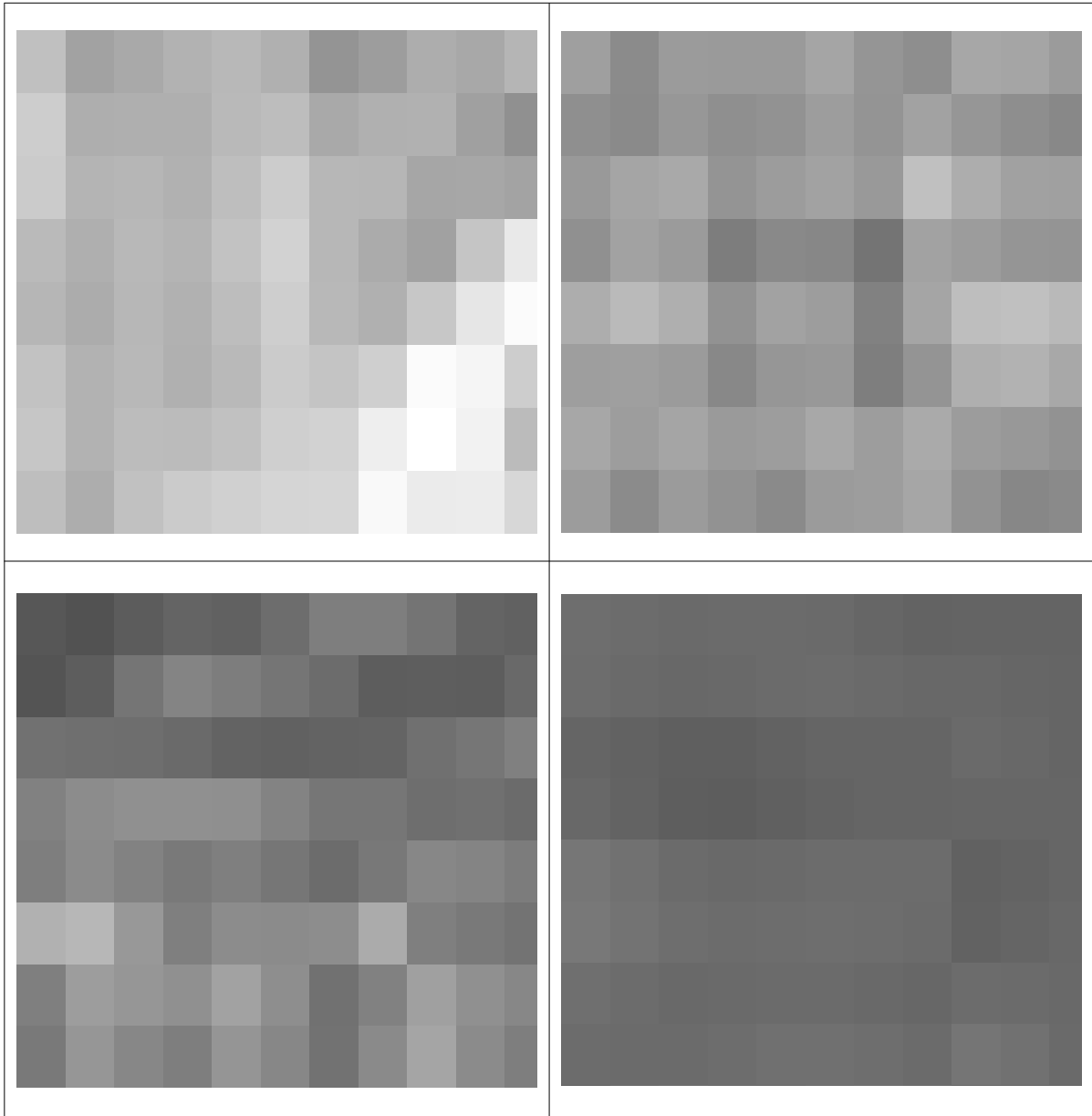
부후시험

IV. 두부비지 방부제 처리 시편의 전자현미경 관찰

- 두부비지 가수분해물과 구리염으로 조제한 방부액 처리 시편

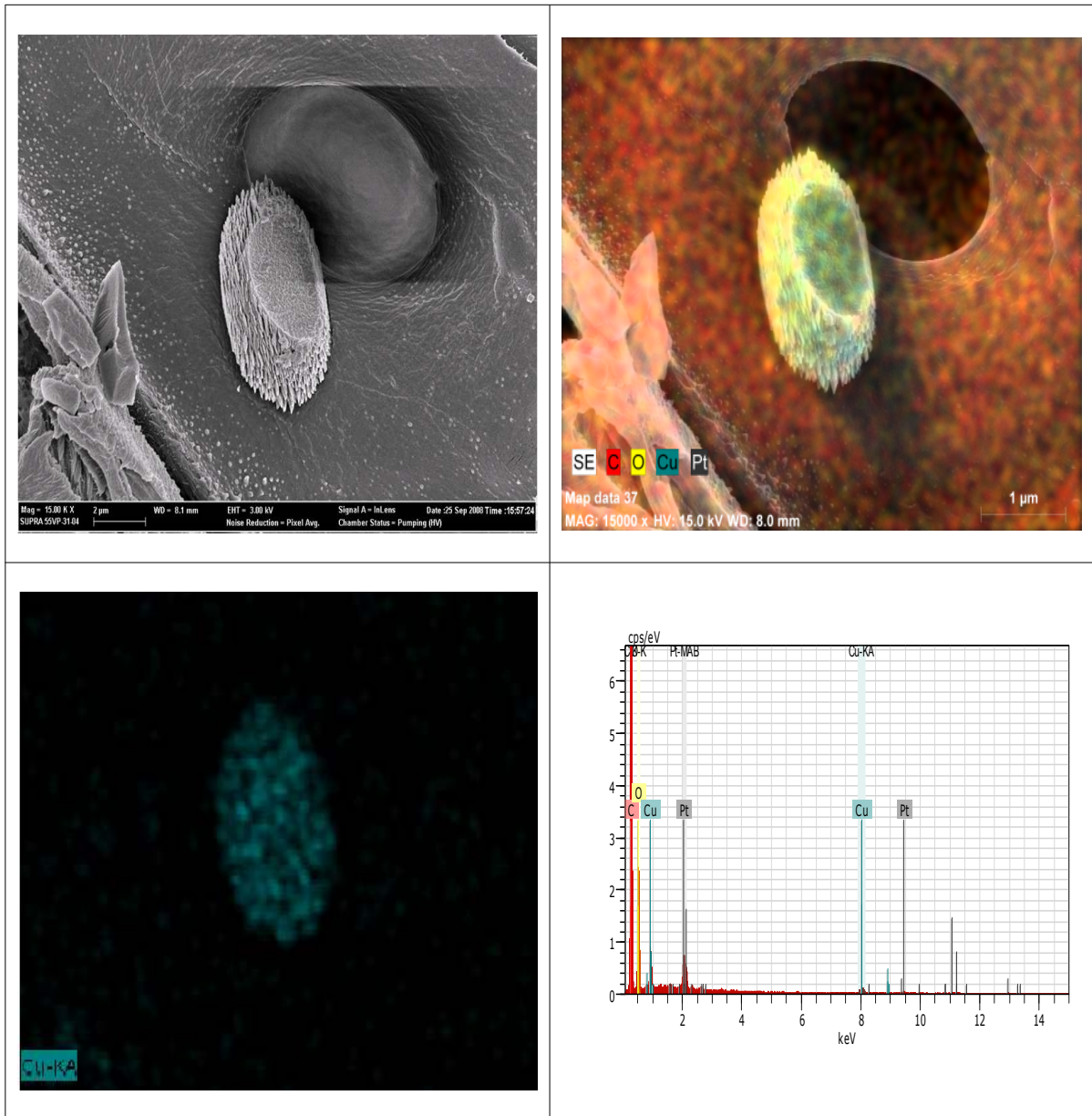


- 두부비지 가수분해물, 구리염, Borax로 조제한 방부액 처리 시편

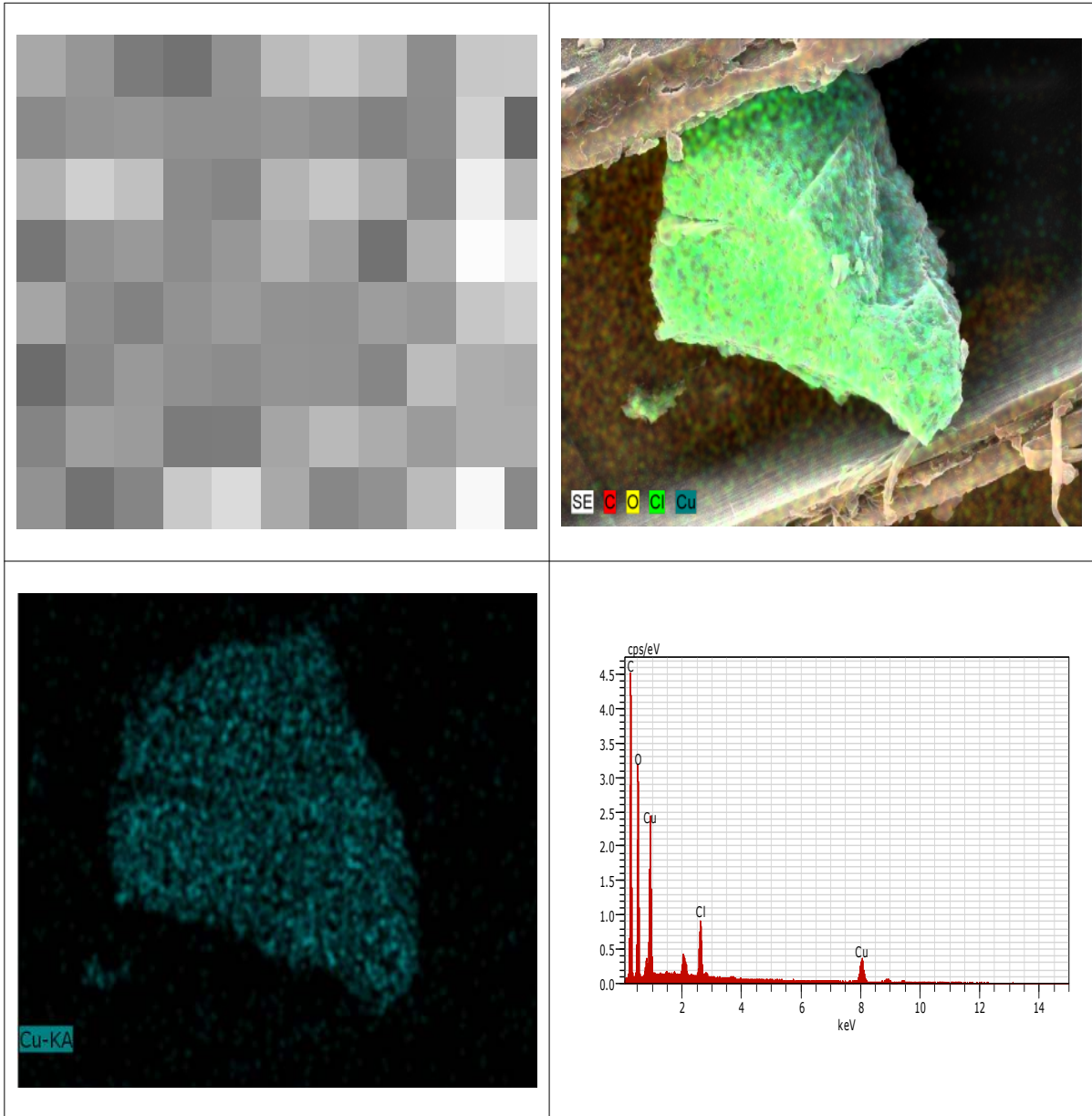


V. 두부비지 방부제 처리 시편의 전자현미경 관찰 및 EDS 분석

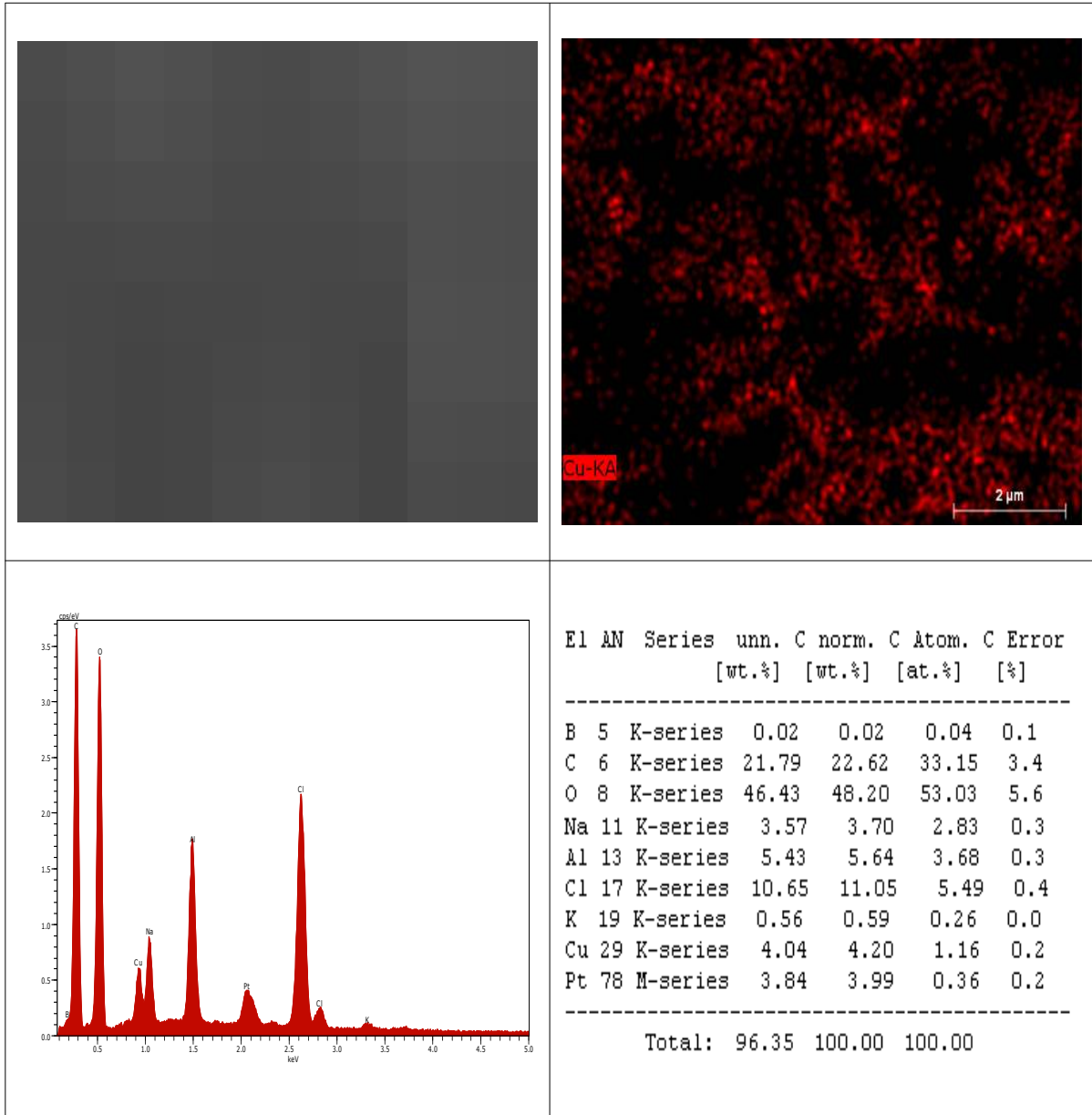
- 두부비지 가수분해물과 황화구리로 조제된 방부액 처리 시편



- 두부비지 가수분해물과 염화구리로 조제된 방부액 처리 시편



- 두부비지 가수분해물, 염화구리, Borax로 조제된 방부액 처리 시편



VI. 두부비지 접착제 생산에 관한 경제성 분석

1. 제품 개요

- 1) 두부비지/가교제 = 70/30
- 2) 고형분 함량: 30% 기준

2. 기본원료

- 1) 두부비지 (80% 수분 함유): 380 kg (38,000원 - 분리수거/운송비용 포함)
- 2) 가교제 (phenol-formaldehyde prepolymer 기준)
 - Phenol (90% 기준): 28.8 kg (55,000원 - 공업용)
 - Formaldehyde (37% 기분): 60.6 리터 (25,000원 - 공업용)
 - NaOH (99% 기준): 9 kg (6,000원 - 공업용)

3. 필요 설비

- 1) 가교결합제 (PF) 조제용 반응기 (냉각기/교반봉 설치/온도계 설치)
- 2) PF + 주원료 (교반봉 설치) 혼합기
- 3) 기타: pH meter, 점도계 등

4. 접착제 제조 비용 (설비 비용 제외)

- 1) 두부비지 = 38,000 + 55,000 + 25,000 + 6,000 = 124,000원/톤
- 2) 기존 석유화학계 접착제의 가격
 - 요소 수지: 400,000원/톤
 - PF 수지: 1,800,000원/톤
 - 멜라민 강화 요소수지: 700,000원/톤

VI. 두부비지 접착제 생산에 관한 경제성 분석

1. 제품 개요 (1,000리터 기준)

- 1) 두부비지/구리계 금속염 또는 Borax = 50/50
- 2) 고형분 함량: 3% 기준
- 3) 500 m³ 목재 처리

2. 기본원료

- 1) 두부비지 (80% 수분 함유): 126 kg (12,600원 - 분리수거/운송비용 포함)
- 2) 무기염 (구리계 또는 구리계/붕소계)
 - CuCl₂: 77 kg (539,000원)
 - CuSO₄: 77 kg (377,100원)
 - CuCl₂/Borax: 33.5/33.5 kg (254,600원)
 - CuSO₄/Borax: 33.5/33.5 kg (97,150원)
 - Dissociating agent: 암모니아수 (100 리터: 45,000원)

3. 필요 설비

- 1) 주입장치: 감가압장치
- 2) 방부제 제조 반응기 (교반봉 설치)

4. 방부제 제조 비용 (설비 비용 제외)

- 1) 두부비지 + CuCl₂ = 12,600 + 539,000 = 596,600원/1000 리터
- 2) 두부비지 + CuSO₄ = 12,600 + 377,100 = 389,700원/1000 리터
- 3) 두부비지 + CuCl₂ + Borax = 12,600 + 269,500 + 150,000 = 432,100원/1000 리터
- 4) 두부비지 + CuSO₄ + Borax = 12,600 + 188,550 + 150,000 = 351,150원/1000 리터
- 5) 기존 방부제의 가격
 - CCA: 2,200,000원/톤 (1%로 희석하여 사용, 2007년 7월부터 사용 및 제조 금지)
 - ACQ: CCA 가격의 5배
 - CuAz: CCA 가격의 3배 (전량 영국으로부터 수입)