

옥외 내구성 향상을 위한 목재보존제의 최근 연구 동향*1 - 구리 기반 약제를 중심으로 -

김 영 숙*2†

Current Research Trends in Wood Preservative for Enhanced Durability : A Literature Review on Copper Based Preservatives*1

Yeong-Suk Kim*2†

요 약

본 연구에서는 CCA일몰 후, 내구성 향상을 위한 목재보존제의 최근 국제적 연구 동향에 대해 조사 연구하였다. 가압용 약제로 많이 사용되고 있는 최근의 구리 기반 약제의 형태는 수용성으로 ACQ나 CuAz 등의 구리 정착 개선 및 유효성분의 용탈 방지 등이 이슈화 되어 있으며, 미분화(micronized copper) 또는 나노 크기 입자를 이용한 유제형 약제 출현으로 이들의 목재 내 침투 및 정착 특성 연구 등에 대한 논란이 많은 상황이다. 또한 CCA와 달리 현재의 alkyl ammonium quat. 또는 azol 약제 등의 경우에는 구리 내성균에 대해 항균성 감소가 많아 이에 대비한 co-biocide 개발이 심각하게 요구되고 있다.

ABSTRACT

Current research trends in wood preservatives for enhancing durability was reviewed. Due to leaching of recent Copper-Based Preservatives commonly used as chemicals for pressure treatment; they have been a growing concern, especially in improving the fixation of the copper as alkyl ammonium quat. and azol in wood and preventing the leaching of active ingredients. With the appearance of emulsion type chemicals using micronized and nano-sized wood

*1 접수 2012년 2월 6일

본 연구는 국민대학교 교내연구비(2010)지원에 의해 수행되었음.

*2 국민대학교 삼림과학대학 임산생명공학과, Department of Forest Products and Biotechnology, College of Forest Science, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

† 교신저자(corresponding author) : 김영숙(e-mail: yskim@kookmin.ac.kr)

preservatives, researchs on characteristics of Copper-Based Preservatives regarding penetration and fixation in wood are debatable. Moreover, unlike the case of CCA, the recent alkyl ammonium quat. and azol bear a serious threat in the decrease of antimicrobial effectiveness against wood destroying fungi with copper tolerance. Therefore, development and research of co-biocide is needed.

Keywords: copper based wood preservative, copper tolerant fungi, micronized & nano-sized wood preservative

1. 서 론

2004년 목재보존제의 대량 수요처인 미국에서 목재보존산업체가 자발적 의지에 의해 거주용도의 방부목에 CCA 사용을 금지했고, 이후 국내에서도 2007년 목재보존협회 중심으로 CCA 사용 중단을 선언하고 2008년부터 본격적으로 대체약제가 사용되기 시작되었다(김 등, 2011). 그 당시까지 가압용 목재보존제로서 대부분 CCA에 수십 년간 의존해 왔고 그 기능이 우수했던 CCA에 대체되는 약제를 찾기에 상당히 어려웠다. 그 이유는 CCA를 사용하던 시대와 달리 지구환경 및 생태계 보존에 대한 인식이 높아지면서 자연친화적 약제에 대한 요구가 커졌기 때문에 새로운 대체약제로 대두될 만한 화학물질을 찾기가 어려웠기 때문이었다.

가압용 목재보존제의 주요 요건으로는 흔히 목재 열화생물(미생물과 해충)에 대한 효력이 우수할 것, 목재 조직 내에 침투성 및 정착성을 갖추어 효력의 지속성을 가질 것, 인축 및 생태계 등 환경에 대한 유해성이 적을 것, 가격이 저렴할 것 등을 들 수 있다(김 등, 2004). 종전의 CCA는 이들 요건 중 인축 및 환경에 대한 유해성 논란으로 사용을 금지하게 된 것이고, 나머지 모든 요건들이 충족된 약제이었다. 각국에서 독극물의 산업적 이용에 대한 규제는 목재보존산업체 또는 약제개발업체로 하여금 새로운 화학물질의 진입을 점차 제한시킬 것으로 예측하고 있다(Craciun *et al.*, 2009). 따라서, 향후, 목재보존제에 대해서는 보다 환경 친화적이면서 열화생물에 대한 효력이 우수한 기능이 요구될 수밖에 없는 상황이라고 할 수 있다.

본 연구에서는 옥외 내구성을 향상시키기 위한 목재보존제 연구 동향 중에서 가압용 약제로 많이 사용되고 있는 구리 기반 약제의 형태(수용성, 미세입자 또는 나노형태의 유제형 약제 등)별 주요 이슈 및 그 특성에 대하여 조사하였다. 전 세계적으로 구리는 지금까지 목재보존산업체에서 가장 넓게 사용되어온 방부제이면서 좋은 품질에 사용연한도 긴 것으로 보고되고 있어 앞으로도 계속 목재 보존산업에 주요 핵심 성분으로서 남을 것이라는 예측을 하고 있다(Craciun *et al.*, 2009). 따라서, 기존의 구리 기반 약제에 대한 주요 이슈들을 이해하는 것은 차세대 목재보존제 대응 기술을 위해 무엇보다 중요할 것으로 판단된다. 목재보존제 성분으로서 구리와 관련된 주요 이슈들은, 목재 내에 구리의 정착 기구의 이해, 구리 성분의 침투 및 흡수량의 최적화, 처리목재의 내구성 증대와 수명 연장, 환경 보호를 위한 구리 용탈의 최소화, 구리 내성균 문제 등을 들 수 있다. 이와 같은 구리 기반의 주요 이슈들과 관련된 최근의 연구를 검토하여 요약한 결과를 보고한다.

2. 목재 내 구리 정착

목재 내 구리 정착은 처리목재의 내구성 증대와 수명 연장을 위해 필수적인 것으로 옥외 사용 중에 토양수분이나 빗물, 용수 등에 노출됨으로서 발생하는 용탈현상과 직접적 연관이 있는 중요한 사안이라 할 수 있다.

Craciun 등(2009)은 종전에 이용되었던 CCA에서 구리 정착에 영향하는 인자들을 다음과 같이 요약하였다. (1) 물리화학적인 구리의 흡착, (2) 크롬산구

Table 1. Summary of copper-containing formulations and AWWPA retentions (Ref. Freeman and McIntyre, 2008)

Preservative	Co-biocide	AWPA Retention kg/m ³		
		Above ground	Ground Contact	
		(UC1-UC3B)	UC4A	UC4B
ACC		40	80	
ACQ-A, B, D	DDAC or DDA-Carb	40	64	96
ACQ-C	ADBAC	40	64	96
ACZA	Zinc, Arsenic	40	64	96
CCA-C	Arsenic	40	64	96
Copper-Azole (CA-B)	Triazole	17	33	50
Copper HDO (CX-A)	HDO, boric acid	33	-	-
CuNap-Water Borne		11 ^a	18 ^a	-
CuNap-Oil Borne		0.6 ^a	10-24 ^{ab}	-
Oxine Cu-Oil Borne		0.1 ^a	-	-

^aCopper as metal

^bRetentions vary based on species and use

리나 비산구리와 같은 난용성 착화합물 형성에 의한 구리 고정화, (3) 처리 목재 내에 생성된 새로운 리간드나 크롬 산화에 기인한 화학적 흡착점에 의한 구리 정착을 들고 있다.

이와 같이 약제 처리 후 목재의 재중 구리 정착은 단순한 화학 반응에 의해서만이 이루어지는 것이 아니고 다양한 반응과정을 통하여 이루어질 수 있다. 전술한 바와 같이 물리적 방법으로 이온과 이온 또는 쌍극자와 쌍극자 간의 정전기적 인력에 의한 상호작용, 또는 불용성 구리화합물의 형태나 고분자접착제 등에 의한 구리 정착을 유도할 수 있고, 화학적으로는 구리이온과 목재조직 내에서 카르복실기, 카보닐기, 수산기, 페닐수산기와 같은 반응기 사이에 착화합물 형성을 들 수 있다. 따라서 목재 내에서 구리가 접근하여 반응 할 수 있는 반응기의 수가 구리 정착을 최적화 하거나 개량시킬 수 있는 주요한 키네틱 매개 변수로 볼 수 있다. 즉, 목재 내에서 금속과의 화학반응들은 목재 중 반응기와 구리이온의 농도에 의해 크게 영향 받는다는 것이다. 최근의 구리 기반 약제에서도 CCA와 유사한 구리 정착 인자들을 적용 또는 변경하는 방법으로 처리목재의 재중 구리 정착 개량을 유도한다고 볼 수 있다(Freeman and McIntyre,

2008; Craciun *et al.*, 2009).

약액상태에서 구리와 착화합물을 형성하고자 하는 물질로 암모니아나 아민류 등을 적용한 사례들이 있다(Xie *et al.*, 1995; Zhang and Kamdem, 2000; Kamdem and Zhang, 2000). 사실상 CCA 대체약제로서 지난 10여 년간 비소와 크롬이 배제된 구리 및 순수한 유기계 기반의 약제로는 Copper amine 또는 Copper ammonia quat, Copper amine triazoles, Copper-HDO amine 등을 들 수 있다. 이들이 가압용 수용성 목재보존제로 사용의 주류를 이루고 있다. 현재 국제적으로 사용되고 있는 주요 목재보존제는 Table 1에 나타낸 바와 같이 대부분이 구리 기반에 co-biocide로서 아민이나 ammonia quat., triazoles 등을 사용하는 약제들이다(Freeman & McIntyre, 2008). 적용 사례가 많은 quaternary ammonium salts의 경우, 목재 내 음이온성의 카르복실 그룹과 페놀성 수산기와의 정전기적 인력과 양이온 교환에 의한 흡착이 주요한 역할을 하므로 quaternary ammonium salts 정착 역시 주로 목재 내 음이온 성 반응기 수에 의존이 많은 것으로 보고되고 있다(Loubinoux and Malek, 1992; Loubinoux *et al.*, 1992). 그런데 목재 내 반응기 수는 한정되어 있고 구리 이

옥외 내구성 향상을 위한 목재보존제의 최근 연구 동향

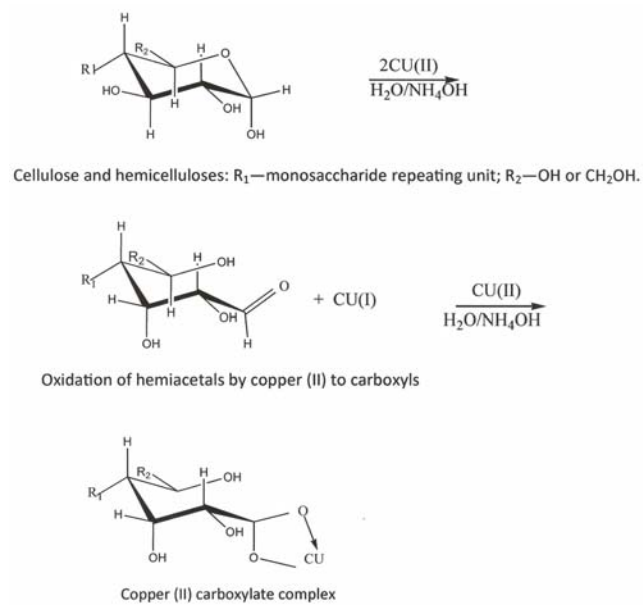


Fig. 1. Oxidation of cellulose and hemicelluloses by copper.

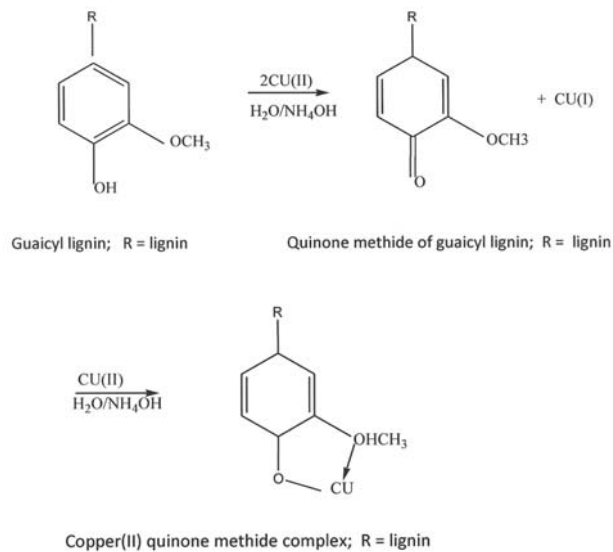


Fig. 2. Oxidation of guaiacyl lignin by copper.

온과 quaternary ammonium salts가 반응기에 대해 경합되는 상태를 초래할 우려가 있는데, Tascioglu 등(2005)은 ACQ 처리에서 구리이온보다 암모늄염

의 흡착반응이 더 신속하게 일어난다는 것을 밝혔다. 따라서 잉여분의 구리가 용탈로 이어질 가능성이 높음을 시사하였다. 이러한 이유로 구리 함유량 대비

quaternary ammonium salts가 많을수록 quaternary ammonium salts의 목재 내 정착이 신속하고, 이 quaternary ammonium salts에 대한 구리 비율을 낮춤으로서 구리 용탈을 감소시킬 수 있다는 것을 제안하였다.

구리 사용량이 많고 정착이 잘 안되는 경우, 용탈로 인한 내구성 저하 및 환경오염 등의 문제가 야기되거나, 구리 내성균의 문제가 있어 이에 대한 대처 방안 강구 등과 관련된 연구들이 다수 있다(Evans, 2009; Li *et al.*, 2009; Pankras *et al.*, 2009; Woo and Morris, 2010; Stirling and Morris, 2010). Pankras 등(2009)은 ACQ에서 Didecyl dimethyl ammonium carbonate에 대한 산화구리의 비율을 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2로 낮춤으로써 구리 정착에 요구되는 시간이 단축되었고, 구리 용탈도 감소함을 보고하였다. 특히 ACQ농도 1%와 1.5%일 때, 0.6%일 때보다 그 효과가 더 컸다는 것을 보고하였다. Li 등(2009)은 amin과 ammonia 기반으로 한 CuAz과 ACQ의 구리 정착 비교 연구에서 ammonia기반의 약제가 amin에 비해 구리 정착성이 약간 높다는 결과를 보고하였다. Humar 등(2005)은 ethanolamine기반 구리화합물의 정착성을 개선하는 데 카르본산을 이용하는 방법을 제안하였다. 이들은 목재를 카르본산이 첨가된 약액에 침치 처리하는 방법으로 구리의 용탈 감소 효과를 도출했다. 이러한 효과는 구리/ethanolamine과 목재 간 정착 반응에 적절한 pH 상태로 변환된 것이 구리 고정에 도움을 주었고 그로 인해 용탈 감소 효과가 있었던 것으로 해석되고 있다. 또한 Chen (2010)은 붕소와 구리의 목재 내 정착을 증가시키기 위해 Amin을 사용하여 Borate-Amin-Copper 유도체를 1 : 2 : 4의 몰비로 제조하여 방부성과 용탈성을 시험한 결과, 5%농도로 처리한 목재의 IR 분석에서 목재주성분인 cellulose와 hemicellulose의 헤미아세탈의 산화로 생성된 copper carboxylates, 구리 이온에 의한 guaicyls 산화에 의한 copper quinone methides의 카르보닐기 증가로 금속이온 정착이 증가했고 이로 인한 옥외 내구성이 증가되었음을 보고하였다(Figs. 1과 2). 이 경우, 구리와 목재 반응기간의 이온 교환도 일부 기여했을 수 있음을 언급했

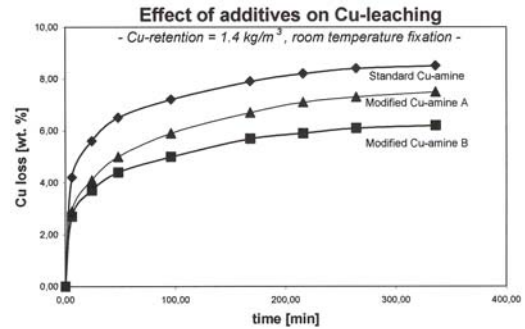


Fig. 3. Copper leaching from Cu-MEA treated wood, at 1.4 kg/m³ retention as a function of formulation matrix (composition) (Ref.: Craciun *et al.*, 2009).

다. co-biocide로서 아민계 물질을 사용하는 경우, 아민 처리 후 목재 내 실제 정착은 수종, 처리 후 양생 온도, 습도, 구리화합물의 종류, 아민의 종류, 아민과 구리의 비율, 구리/아민 용액의 pH 등의 영향을 받는 것으로 밝혀졌다(Zhang and Kamdem, 1999; Jiang and Ruddick, 2000; Lucas and Ruddick, 2002; Ung and Cooper, 2005).

또한, 목재 내에 구리 정착을 강화하기 위해서 구리이온과 반응 할 수 있는 이온이나 분자들과 같은 리간드로서 역할을 위한 새로운 반응그룹을 도입하는 화학 수식 등의 접근이 있다(Zhang and Kamdem, 1999; Thomason and Pasek, 1997; Craciun, 2006; Zhang and Kamdem, 2000; Chen, 2010). 즉, 목재자체의 반응기에 의존이 아니고, 각종 산화제를 이용하여 구리 이온이 흡착될 수 있는 카복실기나 카르보닐 그룹을 재중에 생성시키는 이론이다. Craciun 등(2009)은 Cu-ethanol amine, 1.4 kg/m³으로 처리된 목재를 control로 하고, 두 수준(A와 B)으로 화학 수식된 목재에 용탈조작을 행한 후 구리 용탈량을 비교한 결과 Fig. 3에 나타난 바와 같이, 화학 수식된 Cu-ethanol amine처리된 목재에서 구리 용탈이 20~30% 감소효과가 있음을 보고하였다. 또한 Humar 등(2011)은 유럽에서 옥외 토양 접촉 사용의 copper ethanol amine의 침투성을 개선하기 위해 ammonia, ethylene glycol, DMSO, formic acid 및 triethanol-

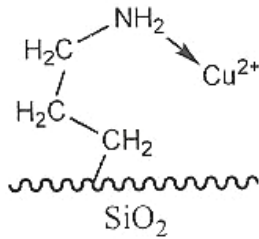


Fig. 4. Sketches of the copper grafted to sol-gel (Ref. Feci, 2009).

amine 등 5가지 팽윤 매체를 시험한 연구에서 formic acid 및 triethanolamine이 가장 효과적이었으나 실제 구리 용탈이 증가하는 결과를 초래하여 구리 정

착 개선 연구를 진행 중인 것으로 보고되었다. 이외에도 N-methylols (Lesar and Humar, 2008), tal-low-alkyls (2HT)(Mitsuhashi *et al.*, 2007), octanoic acid (Humar *et al.*, 2003; Humar *et al.*, 2005) 등의 화합물을 이용한 구리 정착 개선 연구 들이 소개되었다.

Alkoxysilanes에서 출발한 실리카 sol-gel에 기초한 시스템도 구리를 함유한 유기그룹으로 반응기의 활성화 효과를 가져 올 수 있다고 보고하고 있다. Fig. 4에 제시된 바와 같이 이러한 시스템은 구리가 유기그룹과 결합되거나 encapsulate되면서 구리용탈 감소 효과를 가지는 것으로 소개되었다(Feci *et al.*, 2009).

Fangli 등(2009)은 중국에서 사용량이 많은 대나

Table 2. Compressin strength parallel to grain of ACQ-D treated Chinese fir and Mongolian Scots pine Stakes installed in Chengdu and Guangzhou after 20 months of outdoor exposure (Ref. Yu *et al.*, 2010)

Species	ACQ-D conc./%	Post-treatment	Compression strength parallel to grain/Mpa				
			Control	20 month field test			
				Above-ground		In-ground	
Chengdu	Guangzhou	Chengdu	Guangzhou				
Chinese fir	-	-	43.58 (288)	43.95 (290)	41.58 (241)	*	*
	0.5	AD	44.35 (159)	32.31 (1.74)	45.11 (0.68)	32.15 (0.75)	43.76 (1.14)
		HC		44.38 (226)	44.68 (1.11)	44.82 (1.41)	44.40 (1.02)
		DO		44.68 (138)	32.07 (1.16)	44.44 (0.88)	28.21 (1.28)
		HW		37.45 (1.20)	38.21 (1.31)	37.55 (1.61)	38.36 (2.20)
	1.1	AD	44.95 (3.55)	39.00 (1.09)	32.26 (1.37)	36.05 (0.99)	35.02 (0.76)
		HC		41.34 (0.69)	39.75 (1.50)	39.82 (0.77)	36.93 (1.29)
		DO		32.00 (1.46)	40.93 (2.09)	34.36 (0.97)	36.53 (1.41)
		HW		38.74 (1.37)	31.72 (3.28)	37.19 (1.14)	32.90 (21.49)
	Mongolian Scots pine	-	-	57.05 (1.70)	45.56 (3.18)	23.37 (2.22)	*
0.5		AD	57.60 (1.59)	50.71 (1.22)	45.66 (1.11)	47.34 (0.60)	41.13 (2.26)
		HC		50.47 (1.05)	48.99 (1.42)	47.50 (0.63)	46.56 (1.34)
		DO		47.83 (1.71)	41.88 (1.65)	46.62 (0.86)	37.48 (1.50)
		HW		48.42 (1.00)	55.64 (1.00)	48.32 (1.08)	52.74 (0.62)
1.1		AD	56.10 (1.24)	38.31 (1.50)	40.90 (2.16)	38.60 (1.77)	39.30 (1.16)
		HC		47.14 (1.27)	49.71 (1.51)	46.14 (0.87)	48.54 (1.40)
		DO		48.80 (1.68)	22.96 (0.68)	46.31 (0.67)	23.18 (0.93)
		HW		48.94 (1.46)	45.91 (2.55)	47.84 (1.17)	45.59 (0.69)

Note: *samples destroyed completely after 20 month exposure; Values in parentheses are standard deviations.

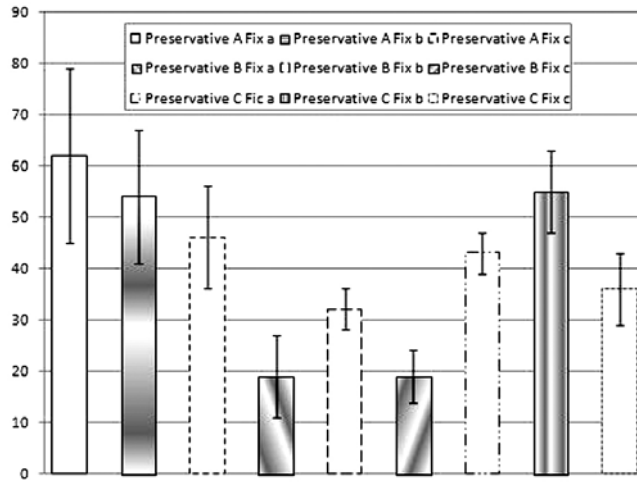


Fig. 5. Average leaching of copper from the five samples of three different preservative types with different fixation environments (Ref. Evans, 2009).

Fix a: 85% RH and temperature 20°C in 48 hours
 Fix b: 60°C in 48 hours and the samples dried during this warning
 Fix c: 60°C wrapped in Al-foil to prevent drying in 48 hours

무의 변색균을 방지하기 위해 구리 이온과 propiconazole에 chitosan을 도입하여, chitosan copper 착화합물(CCC)과 chitosan copper complex를 대상으로 항균성 시험을 하였다. 그 결과, ACQ 및 CuAz에 비해 우수한 항균성을 나타내는 것으로 보고하였다. ACQ는 *Penicillan citrinum*에 대해서는 우수했으나 *Trichoderma viride* 및 *Aspergillus niger*에 대해서는 효과가 저조했음을 보고하였다.

3. 구리 기반 약제의 양생 관련

CCA 일몰 후 사용이 많은 구리기반 약제의 양생 조건과 정착성과의 관계에 대한 보고들은 많았다. 주요 양생조건으로는 시간(Boone *et al.*, 1995; Ung and Cooper, 2005; Humara *et al.*, 2006), 온도(Pasek, 2003; Ung and Cooper, 2005; Cao and Yu, 2007), 약제보유량(Lucas and Ruddick, 2002; Ruddick, 2003; Ung and Cooper, 2005), 목재 수중(Ung and Cooper, 2005; Humara *et al.*, 2007), 관계습도(Chen *et al.*, 1994; Yu *et al.*, 2009) 등인데, Yu 등(2009)은 온도와 관계습도, 공기 순환 등이 촉진양생

에 가장 중요한 인자라는 것을 밝혔다.

Yu 등(2010)은 중국의 chinese fir와 mongolian scots pine을 대상으로 ACQ처리 목재의 양생 효과를 보기 위한 옥외 내구성 시험(약 20개월간)에서 높은 온도와 관계습도(70°C, 80%)상태에서 24시간 양생과 끓는 온도의 스팀에서 15시간 양생한 목재가 기건(1개월) 또는 고온저습(110°C, 24시간)의 건조한 환경으로 양생한 목재에 비해 옥외 내구성(압축강도)이 큰 것으로 나타나 ACQ처리목재의 양생에서 목재 수분을 정착 반응이 진행될 때까지 유지하는 것이 중요하다는 점이 시사되었다(Table 2). 또한 이와 같은 양생효과는 Evans (2009)의 연구에서도 유사한 결과를 볼 수 있었다. 양생조건으로 온도, 관계습도, 시간 등을 다르게 조합하여, 구리 기반의 3개 약제(ACQ, CBHDO, CuAz)에 대해 적용하고 실제 크기의 테크 재목의 하절기 옥외시험을 실시한 결과, Fig. 5에 나타난 바와 같이 Preservative B와 Preservative C의 경우에는 85%의 관계습도를 유지한 환경(20°C, 48시간)이나 약제 처리 후 목재함수율을 유지하도록 방수 포장한 조건(60°C, 48시간)의 양생환경에서 구리 용탈이 감소했음을 보여주었다(Evans, 2009). 이

들 연구결과에 근거해 ACQ와 같은 구리 기반의 약제에서 처리 후 비교적 짧은 시간에 목재함수율과 온도 등을 이용한 축진 양생이 가능하다는 사실이 제시되었다.

4. 목재 열화 균류의 구리 내성

Freeman과 McIntyre (2008)와 McIntyre 등(2009)은 구리의 fungi에 대한 독성과 내성을 설명하기 위해 구리 역할의 형태를 두 가지로 분류 될 수 있음을 소개하고 있다. 구리는 세포에 접촉되면 초기에 이온 교환에 의해 세포로 침투되고, 세포구성성분과의 비특이적 반응에 의해 fungi 포자에 수동적으로 축적되는 특징이 있다는 것이다. Fungi 세포에서 살균 활동을 하려면 상당히 높은 수준의 구리 획득이 요구되며, fungi에 친화적 과정의 활성화와 살균 과정의 활성이 다른 부위들이 있다고 소개하였다. 포자에 의한 구리획득은 35°C의 혐기상태에서 4°C보다 3배가 많고, 포자에 축적된 구리 분포는 fungi종에 따라 다양하며, 균의 세포벽도 구리에 대해 다양한 affinity를 갖는다고 알려져 있다. 구리의 살균성은 fungi의 단백질, 특히 thiol 그룹에 affinity를 가지느냐에 따라 나타나고, 과잉의 구리는 산화에 의해 단백질, 효소, 지질을 손상시켜 결과적으로 효소적 과정을 방해하는 역할을 하게 된다는 것이다. 구리는 또한 목질계 물질 분해를 책임지는 효소를 억제하고 세포벽에 결합하여 균 세포내외로의 영양분 수송을 방해하며, 충분한 구리가 세포 내에 진입한다면 단백질을 변성시켜 세포를 죽음으로 이끌게 되는 역할을 한다는 것이다(Archer and Preston, 2006). 그러나 구리가 단백질 또는 금속 착화 매체(Ethylene-diamine-tetra-acetic acid와 같은)와 침전물 생성에 이용되면 구리독성이 억제될 수 있어 fungi에 대한 살균성을 기대하기 어려워 내성을 나타낸다는 이론이다.

몇몇 구리내성균의 경우에는 ACQ에서 증가된 암모니아 같은 질소원이 있는 환경에서 구리의 살균성이 감소되고, 이런 현상이 oxalic acid 생성을 자극한다는 보고가 있다(Ruddick and Xie, 1994; Humar et al., 2005). 구리 약제로 처리된 처리목재에서 ox-

alic acid가 균사(hyphae) 주변에 copper oxalate로 침전되어 구리를 고정하는 효과를 초래하는 것으로 보고(Sutter et al., 1983; Murphy and Levy, 1983) 되고 있고, *Wolfiporia cocos*와 *Poria placenta*와 같은 fungi는 oxalic acid를 생산함으로써 구리 내성을 나타낸다는 보고도 있다(Sutter et al., 1983; Clausen et al., 2000; Woodward and De Groot, 1999). 처리목재 내 산도(acidity)가 높으면 구리 독성이 낮아진다는 것이 여러 균주에서 발견되었는데, Clausen과 Green (2003)은 구리가 함유된 ACQ, Copper citrate, CCA에 처리한 목재를 시험균류에 2주간 노출시켰을 때 재중 oxalic acid 농도가 무처리재에 비해 66~93%나 높았다는 것으로 보고하여 구리내성과 산도와와의 상관성을 확인하였다.

Vesentini 등(2006a; 2006b)은 구리 내성의 원인으로 또 다른 이유를 들고 있는데 그것은 구리가 균사체 세포벽을 두텁게 하고 균체 외 점액물질(Extracellular Mucilaginous material, ECMM) 증가시키는 기능을 유발한다는 것이다. 구리는 균체 내에 N-acetyl glucosamine을 증가시키고 chitin생성을 촉진하여 균사체의 말초성장(Peripheral Growth Unit, PGU)을 억제시키고 세포벽두께 발달을 유발하면서 구리 내성을 나타나게 한다는 이론이다.

이와 같이 구리와 fungi 간의 다양한 작용이론으로부터 구리는 그 농도가 높은 경우에는 여러 종류의 미생물 및 해충의 생육을 저해하는 물질로 이용되지만 미량의 구리는 살아있는 세포에 필수영양으로 작용할 수도 있음을 보고하였다(Woo and Morris, 2010). Woo와 Morris (2010)는 agar배지에 구리농도를 0.024, 0.072, 0.12, 0.24, 0.72, 1.2 및 2.4 mM로 조정된 후, 구리 내성균(균체)으로 알려진 *Fomitopsis palustris*와 포자 발아에 있어서는 구리 내성이 낮은 것으로 알려진 *Oligoporus placentus*의 포자를 접종하고 발아상황을 관찰한 결과, 두 균주 모두 구리의 최소 발아 억제 농도는 0.12~0.72 mM로 *O. placentus*의 포자발아의 구리 내성이 *F. palustris*와 유사하게 낮은 수준인 것으로 확인되었다. 또한 두 균주에 의해 부후된 목재편을 구리농도가 조정된 agar배지에 접종하고 균사 생육을 관찰한 결과,

Table 3. Agar copper assay results for *O. placentus* and *F. palustris* mycelium growth and spore germination (Ref. Woo and Morris, 2010)

[Cu] (mM)	Mycelium		Spores	
	<i>O. placentus</i>	<i>F. palustris</i>	<i>O. placentus</i>	<i>F. palustris</i>
0	+	+	+	+
0.024	+	+	+	+
0.072	+	+	+	+
0.12	+	+	+	+
0.24	+	+	50%	+
0.72	+	+	17%	17%
1.2	+	+	-	-
2.4	+	+	-	-
7.2	50%	33%	-	-
12	50%	17%	-	-
40	50%	17%	-	-

- 1) + indicates that growth/germination was observed for all 6 replicates.
- 2) - indicates that there was no growth/germination observed for all replicates.
- 3) % indicates how many of the 6 replicates showed growth on the copper amended media.

Table 3에 나타낸 바와 같이 구리 농도 7.2~40 mM에서도 균사체 발육이 17~50% 정도 나타나는 결과를 보여, *O. placentus*와 *F. palustris*의 균사체는 구리 내성이 포자의 구리 내성에 비해 수십 배 높다는 것을 시사하였다. 특히 구리 내성균의 포자는 구리 내성이 낮다는 이유에 대해 Choi 등(2002)은 구리 내성균의 포자들은 oxalic acid를 생산하지 않으므로 구리에 대한 내성이 균사체보다 낮다는 것을 확인하였다.

목재를 부후하는 일부 fungi는 목재 내에 구리 농도가 낮을 경우 생육 활성이 더 자극되고, 다른 미생물에 비해 fungi는 높은 농도에서도 독성이 있는 금속들에 매우 내성이 큰 특징을 가지는 것으로 설명되었다(Freeman and McIntyre, 2008). 특히 *Serpula* 속들과 *Poria* 속에 속하는 몇몇 종들은 구리 내성인 것으로 보고되고 있고, 그 때문에 구리 기반의 목재 보존제는 반드시 구리내성균에 대한 효력을 검증해야 할 필요성이 있음으로 강조하였다(Nicholas and Schultz, 1997).

주로 처리목재 내 산도가 증가되면서 구리 내성이 발생하는 fungi는 *Wolfiporia cocos*, *Poria placenta*,

Fomitopsis palustris, *Oligoporus placentus*, *Meruliporia incrassata*, *Antrodia vallantii*, *Serpula lacrymans* 등이고, 처리목재 내 ECMM증가와 PGU 감소로 구리 내성인 균주로는 *Trametes versicolor*와 *Gloeophyllum trabeum* 등으로 보고되었다.

이와 같은 구리 내성균에 대해 종전의 CCA는 비소 성분이 이들 내성균을 억제하는 역할을 한 것으로 알려져 있으나, 비소가 배제된 구리 기반의 목재보존제는 이들 내성균을 제어하기 위하여 유기계 보조 약제(co-biocide) 등 다른 물질의 첨가가 필요하다는 것이 강조되고 있다(Steenkhær Hastrup et al., 2005).

이 밖에 구리 내성균이 아닌 탄소기반약제에 내성이 있는 fungi로서 변색균 등이 소개되고 있다. *Gliocladium roseum*은 DDAC를 분해하고(DuBois and Ruddick, 1998), 흑변균인 *Epicoccum purpurascens* AU311-16은 저중농도(1.56~15.6 µg/cm²)에서 propiconazole과 tebuconazole을 감소시킬 수 있음을 보고하였다(Stirling and Morris, 2010). *Trichoderma harziauum*, *Chaetomium globosum*, *Meruliporia incrassata* 및 *Pseudomonas fluorescens*는 Tebuconazole (Obanda and Shupe, 2009)에 작용하고, 목

Table 4. MSU E18 ground proximity test results (Ref. Freeman and McIntyre, 2008)

Formula	Retention, kg/m ³	Hilo, Hawaii	Saucier, Miss.	Rating at	
				Hilo, Hawaii	Saucier, Miss.
Test 1		12 months			
Micro CA	16	10	10		
	24	10	10		
CA-B	0.80	10	10		
	16	10	10		
	24	10	10		
Micro CQ	16	10	10		
	4.8	10	10		
ACQ-D	16	10	10		
	4.0	10	10		
	4.8	10	10		
UNT	-	9.1	9.3		
Test 2		15 months		27 months	
Micro CA	0.80	10	10	10	10
	16	10	10	10	10
	24	10	10	10	10
CA-B	0.80	10	10	10	10
	16	10	10	10	10
	24	10	10	10	10
Controls	-	7	9.9	1.2	9.4

재부후균인 *Trametes versicolor*와 *Tyromyces palustris*는 목재 내에서 tebuconazole(Woo *et al.*, 2010)을 분해하는 것을 보고하고 있어 이에 대한 대책의 필요성이 시사되었다.

5. 미분화된 구리(Micronized Copper)계 약제의 특성

미분화된 구리(micronized copper, 이후 MC로 칭함)계 약제는 최근 목재보존제 분야에서 연구 발표가 상당히 많은 주제 중 하나이다.

MC계 화합물은 구리를 물에 용해하는 대신에 고형의 구리화합물을 미분화하여 물에 분산제를 이용 분산시키는 형태의 제제(製劑, formulation)이다. 이 제제의 목재보존제로 이용하기 위한 기술 분야는 여러개의 특허로 등록되어 있고, 현재 상용화되어 있는 약제 형태이다. 미분화된 구리 분말은 상업적 분쇄기

로 분쇄되는데 분쇄된 분말 중 90%가 1,000 nm보다 작은 입자로 구성되어 있고, 약 1~25,000 nm범위의 미립자를 포함하는 것으로 소개되고 있다(Freeman and McIntyre, 2008; McIntyre *et al.*, 2009). 흔히 물을 매체로 고분자 분산제를 사용하여 미립자 상호간의 접근을 막는 형태로 유통된다. 대표적인 약제는 MCQ (Micronized Copper Quat.), MCA (Micronized Copper Azol.)이다.

MC계 약제에서 가장 중요한 것은 미립자 크기의 조정이다. 입자가 크면 제조는 쉬우나 목재조직에의 침투성이 떨어지거나 타 성분의 약제 흡수를 방해하는 역할을 하므로 미립자 크기 조정이 매우 중요하다. 목재 조직을 이루는 수많은 세포를 통과하여 침투하려면 보통 세포벽 유연벽공의 membrane openings 크기(전형적으로 약 400~600 nm) 및 벽공문(window pit, 10,000 nm)보다 작으면 목재 내로의 침투가 가능하다는 전제로 이용될 수 있는 제제이다.

많은 연구들이 구리의 미세분말이 목재조직 속의 분포 특성을 발표하고 있다. Mastunaga 등(2007)은 구리미립자범위가 10~700 nm 정도일 경우에는 Southern pine 가도관 내강의 3차벽과 벽공 chamber, 방사유세포에 구리미립자가 풍부하게 분포하고, 구리가 세포벽 2차막보다는 중간층에 더 많이 분포되어 있음을 밝혔다. 이러한 보고는 수용성 구리의 침투특성과 유사하다고 볼 수 있는데 세포벽 내에 침투하지 못하는 것이 수용성 구리 약제와 다른 점이라 하겠다. Mastunaga 등(2010; 2011)은 또 다른 연구에서 구리미립자가 나노사이즈로 작아질 경우, southern pine의 목질화되지 않은 유세포 세포벽에는 침투가 가능하나 목질화된 가도관 세포벽에 침투는 불가능했다는 결과를 보고하였다. 또한 유역벽공에서 벽공연보다는 토루스에 나노크기의 구리입자들이 많이 분포하고 있음을 밝혔다. 최근 Zahora (2011)는 ACQ-Dtype과 MCQ와 MCA를 사용하여 XRF를 이용하여 구리 분포를 비교한 결과에서 southern pine 처리목재에서 MAQ와 MCA에서는 목재조직에 수지구와 방사유세포에는 균일한 분포를 보였으나, 추체부에서는 구리 농도가 낮고, 표면부위에서는 구리농도가 높게 나타났음을 확인하여 MC계 약제의 침투 문제는 여전히 논란의 대상임이 확인되었다.

이상과 같이 MC계 약제의 침투성 및 목재 조직에의 분포에 관련된 연구들이 주로 미국 southern pine을 대상으로 이루어지는데 이 수종의 경우 조직 특성상 세포 내 pore 크기가 타 침엽수에 비해 큰 편으로 MC계 약제 미립자 침투가 타 수종에 비해 용이한 것으로 해석하고 있다. 또한 문헌 자료(McIntyre et al., 2009)에 의하면 pH 5.0에서 구리 용해가 1,400 mg/l, pH 7.0에서 1 mg/l를 나타내는 특성이 있는데 southern pine의 pH는 4.7~4.75로 처리목재 내에서의 MC계 구리입자 용해로 유동성 구리(mobile copper) 생성의 가능성이 있어 해당 수종에 MC계 약제 적용의 적절성을 시사하고 있다.

유동성 구리의 침투 가능성에 대해 Stirling 등(2008)은 ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy)과 EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry)를 이용한 연구 결과에서 수용성 구리와

MC계 구리를 처리한 목재(southern pine)의 세포벽에 적은 량의 구리가 존재함을 측정했는데 이들은 처리목재에서 구리를 함유한 미세입자들이 천천히 유동성 구리(mobile copper)를 방출해서 세포벽 속까지 침투할 수 있는 것으로 제안하였다. Stirling 등(2009)은 또 다른 연구에서 처리목재의 사용환경이 수분이 많은 곳에서 발생가능한 유동성 구리 분포에 대한 연구를 위해 ACQ와 MCQ를 대상으로 시험한 결과, 50°C, 증기상태에서 91시간 축진 노출에서 세포내강에 존재하던 구리가 세포벽 내로 이동한 것을 확인하여 MC계 약제의 목재 내 유동성 구리 침투 가능성을 보여주었다. MC계 약제의 목재 내 유동성 구리에 대해 Wang과 Kamdem (2011)의 연구에서도 수분을 함유한 토양의 산성도에 따라 MCQ처리재료부터 pH 8에서는 초기 구리량의 2% 용탈에 비해 pH 4.7에서는 10%의 구리 용탈율을 나타내 pH에 의한 유동성 구리 생성을 입증하였다. Xue 등(2011)이 이들 유동성 구리의 정량화 연구를 실행하여 유동성 구리가 적정 환경에 도달하는 초기에 대부분 생성되고 7일 정도 경과한 이후에는 그 생성량이 감소하는 경향을 밝혀 향후 지속적인 연구가 요구됨이 시사되었다.

또한 MC계 약제의 구리입자가 비교적 목재 세포내강에 많이 존재하고, 특히 활엽수에서 S2층에 구리가 존재할 때 연부후를 억제할 수 있다는 보고(Hale and Eaton, 1986; Ryan and Drysdale, 1988)가 많은 상황에서 Archer (2007)은 특히 2차벽에 공동을 일으키는 연부후에는 MC계 약제가 효력이 없을 수 있다는 문제 제기를 하였다. 이에 대해 Ray 등(2010)은 EU ENV 807 연부후 시험방법에 준한 시험을 시행한 결과, 활엽수(beech)에서는 ACQ와 MCQ가 동일한 수준의 항균성을 보였으나, 침엽수에서는 ACQ가 더 좋은 효력을 보인 것으로 보고해 역시 구리 성분의 세포벽 침투가 어려운 MC계 약제가 연부후를 위한 또 다른 보조 물질을 첨가하거나 개선이 필요한 것으로 밝혀졌다.

ACQ가 종전의 CCA에 비해 유동성 구리 용탈로 인한 철부식성이 큰 특징이 있는데, 고행 구리를 이용하는 MC계 약제의 경우 철부식성 개선이 있는가

에 대한 연구에서 아연도금처리한 금속과 decking screw에 대해서는 ACQ에 비해 철부식성이 낮았으나, Bright nail에서는 유사한 철부식성을 나타내었다. 다양한 수중에 대해 실험했는데 수중에 따라 철부식성이 MC계 약제와 ACQ간에 차이가 있는 것으로 보고되어 철부식성에 대한 점검의 필요성이 시사되었다.

한편 MCQ의 용탈 특성에 대한 연구(Cooper and Ung, 2009)에서 ACQ보다 구리용탈이 낮고, DDAC와 DDACb의 용탈은 ACQ와 MCQ 모두 구리보다 높은 결과로서 두 약제 모두 331일간 약 20%의 용탈을 보여 이에 대한 대안이 요구되는 결과를 보였다.

6. 결 론

본 연구에서는 CCA일몰 후, 내구성 향상을 위한 목재보존제의 최근 국제적 연구 동향에 대해 조사 연구되었다.

가압용 약제로 많이 사용되고 있는 최근의 구리 기반 약제의 형태는 수용성 또는 에멀존 형태로 Copper amine 또는 Copper ammonia quat, Copper azoles, Copper-HDO, MCQ (micronized copper quat.) 등을 들 수 있다.

ACQ나 CuAz 등의 구리 정착 개선 및 유효성분의 용탈 방지 등이 이슈화 되어 있으며, 미분화(micronized copper) 또는 나노 크기 입자를 이용한 유제형 약제 출현으로 이들의 목재 내 침투 및 정착 특성 연구 등에 대한 논란이 많은 상황이다. 또한 CCA와 달리 현재의 alkyl ammonium quat. 또는 azol 약제 등의 경우에는 구리 내성균에 대해 항균성 감소가 심각한 상황으로 이에 대비한 co-biocide 개발이 심각하게 요구되고 있다.

본 연구에서는 CCA일몰 후, 내구성 향상을 위한 목재보존제의 최근 국제적 연구 동향에 대해 조사 연구되었다.

가압용 약제로 많이 사용되고 있는 최근의 목재보존제는 새로운 항균 금속 등의 물질 개발보다는 기존 CCA에서 비소와 크롬을 배제하고, 환경친화적 유기물계 약제등의 도입으로 제조된 구리 기반 약제로의

이용이 일반적인 것으로 조사되었다. 주요 가압용으로 사용되는 주요 목재보존제는 수용성 또는 에멀존 형태로 Copper amine 또는 Copper ammonia quat, Copper azoles, Copper-HDO, MCQ (micronized copper quat.) 등이었다.

최근의 구리 기반 약제에서 구리 정착의 주요 기구는 물리화학적인 구리의 흡착, 목재조직 내에서 카르복실기, 카보닐기, 수산기, 페닐수산기 등과 같은 반응기와 구리의 난용성 물질 형성에 의한 정착, 처리 목재 내에 생성된 새로운 리간드나 산화제 등에 기인한 화학적 흡착점 생성에 의한 구리 정착, 불용성 구리화합물의 재중 고착, 고분자 불질 등에 의한 구리의 encapsulation 등으로 요약되었으며, 이들 정착이론에 근거하여 목재보존 성능 및 효력의 지속성 등을 개선하기 위한 연구가 많은 것으로 조사되었다.

최근에 사용되는 구리 기반의 약제는 다양한 연구 결과에 근거해 처리 후 비교적 짧은 시간에 목재함수율과 온도, 관계습도 등을 이용한 촉진 양생이 가능하다는 사실이 제시되었다.

Fungi에 속하는 일부 목재부후균은 구리에 대해 내성을 가지는 것으로 보고되어 방부목재 사용시 문제가 되므로 이에 대한 대책이 요구되는 것으로 조사되었다. 목재보존제에 함유되어 있는 구리에 대한 내성은 처리 목재 내의 산도(pH)와의 상관성이 있는 것으로 확인되었으며, 구리에 의한 균체 외 점액물질(Etracellular Mucilaginous material, ECMM) 증가 및 균사체의 말초성장(Peripheral Growth Unit, PGU)감소로 인한 세포벽두께 발달을 들고 있다. 주로 산도 증가로 인해 구리 내성이 발생하는 fungi는 *Wolfiporia cocos*, *Poria placenta*, *Fomitopsis palustris*, *Oligoporus placentus*, *Meruliporia incrassata*, *Antrodia vallantii*, *Serpula lacrymans*가 등이고, 처리목재 내 ECMM 증가와 PGU 감소로 구리 내성인가 원인인 균주로는 *Trametes versicolor*와 *Gloeophyllum trabeum* 등으로 보고되고 있어 이에 대한 대안으로 효과적인 co-biocide가 필요성이 강조되었다.

기존 수용성 구리 기반의 약제들이 가지는 구리 용탈, 금속 부식 등을 개선하기 위해 불용성 구리를 사

용하는 약제가 상용화되었다. 이 약제는 고품의 구리 화합물을 미분화(micronized Copper)하여 물에 분산제를 이용 분산시키는 형태의 제제인데 이 약제의 목재에의 처리성 및 불용성 구리의 재내 분포, 효력 등에 대해 많은 연구가 이루어지고 있는 것으로 밝혀졌다. 이들 약제의 옥외내구성인 기존 수용성 구리 기반의 약제와 유사한 효력을 나타내는 보고도 있으나 미분화된 구리가 유세포의 세포벽이나 중간층에는 침투가 용이하나, 목질화된 가도관 세포벽, 특히 S2층에는 침투성이 낮으므로 사용 시 연부후균 등에 대한 내구성에 문제가 있을 수 있는 등 Micronized Copper의 침투 문제는 논란의 대상임이 확인되었다.

이상과 같이 CCA에 대체되는 수용성 구리 기반의 목재 보존제에 대해서는 유효성분의 정착성 증대, 내성균에 대한 co-biocide 개발, 불용성 구리계 약제의 국내 유통 수중에 대한 처리성 구멍 등에 대한 검토가 요구되는 것으로 시사되었다.

참 고 문 헌

1. 김영숙, 이종신, 라중범, 강승모, 이동흡. 2011. 최근 국내 목재보존산업이 당면한 과제와 향후 모색 방향에 대하여, 2011 한국목재공학회 학술발표 요지집.
2. 김윤수, 김규혁, 김영숙. 2004. 목재보존과학, 전남대학교출판부.
3. Archer, K. 2007. Cell wall penetration of particulate copper wood Preservative systems in southern pine. Unpublished oral presentation at 38th Annual Meeting. Int. Res. Group in Wood pres., IRG secretariat, Stockholm.
4. Archer, K. and A. Preston. 2006. An overview of copper based wood preservatives. Wood protection 2006. <http://www.forestprod.org/wood-protection06archer.pdf>.
5. Chen, G. 2010. Laboratory evaluation of borate: amine: copper derivatives in wood for fungal decay. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30543.
6. Choi, S. M., J. N. R. Ruddick, and P. I. Morris. 2002. The copper tolerance of mycelium vs spores for two brown rot fungi. IRG/WP 02-10422. Int. Res. Group on Wood Pres., IRG Secretariat, Stockholm.
7. Clausen, C. A. and F. Green. 2003. Oxalic acid overproduction by copper-tolerant brown-rot basidiomycetes on southern yellow pine treated with copper-based preservatives. *International Biodeterioration & Biodegradation* 51(2): 139~144.
8. Clausen, C. A. F. Green III, B. M. Woodward, J. W. Evans, and R. C. DeGroot. 2000. Correlation between oxalic acid production and copper tolerance in *Wolfiporia cocos*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 46: 69~76.
9. Cooper, P. A. and Y. T. Ung. 2009. Component leaching from CCA, ACQ and a micronized copper quat (MCQ) system as affected by leaching protocol. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-50261.
10. Gracium, R., M. Maier, and J. Habicht. 2009. A theoretical-industrial correlation and perspective on copper-based wood preservatives. THE The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-30499.
11. Craig, R. M. and M. H. Freeman. 2011. Standardized Field Trials with Micronized Copper. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-30564.
12. Evans, F. G. 2009. Leaching of the copper component from full scale decking boards during on summer season. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-50260.
13. Feci, E., L. Nunes, S. Palanti, S. Duarte, G. Predieri, and F. Vignali. 2009. Effectiveness of sol-gel treatments coupled with copper and boron against subterranean termites. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-30493.
14. Freeman M. H. and C. R. McIntyre. 2008. A comprehensive review of copper-based wood preservatives with a focus on new micronized or dispersed copper systems. *Forest Prod. J.* 58(11): 6~27.
15. Hale, M. D. and R. A. Eaton. 1986. Soft-rot cavity formation in fice preservative-treated hardwood species. *Trans. Br. Mycol. Soc.* 86: 585~590.
16. Humar, M., F. Pohleven, M. Sentjurc, M. Veber, P. Razpotnik, R. Pogni, and M. Petric. 2003. Performance of waterborne Cu(II) octanoate/ethanol-

- amine wood preservatives. *Holzforschung* 57(3): 127~134.
17. Humar, M., M. Sentjurc, S. A. Amartey, and F. Pohleven. 2005. Influence of acidification of CCB (Cu/Cr/B) impregnated wood on fungal copper tolerance *Chemosphere* 58(6): 743~749.
 18. Humar, M., D. Zlindra, and F. Pohleven. 2006. Effect of fixation time on leaching of copper-ethanolamine based wood preservatives. *Holz Roh-Werkstoff* 65: 329~330.
 19. Humar, M., N. Thaler, and B. Lesar. 2011. Influence of wood swelling agents on penetration and copper leaching of copper-ethanolamine based wood preservatives. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-30556.
 20. Jiang, X. and J. N. R. Ruddick. 2000. A comparison of the leaching resistance of copper 2 ethanolamine and copper ethylenediamine treated Scots pine. THE International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 00-30233.
 21. Kamdem, D. P. and J. Zhang. 2000. Contribution of wood components on the absorption of copper amine. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 00-30216.
 22. Kofoed, M. and J. N. R. Ruddick. 2010. A comparison of the corrosion of alkaline copper and micronized copper treated wood. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-40515.
 23. Lee, M. J. and P. Cooper. 2010. Adsorption of ACQ components in wood. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30522.
 24. Lesar, B. and M. Humar. 2008. Performance of wood impregnated with N-methylol and copper based aqueous solutions. *Holz Roh Werkst* 66: 311~312.
 25. Li, Z., X. Li, Y. Zhang, and M. Jiang. 2009. Leaching properties of copper and triazole. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-30509.
 26. Lucas, N. and J. N. R. Ruddick. 2002. Determination of the amine to copper ratio remaining in wood after water leaching. Doc. No. 30285. Int. Res. Group on Wood Pres., IRG. Secretariat, Stockholm, Sweden.
 27. Matsunaga, H., Y. Kataoka, M. Kiguchi, and P. Evans. 2010. Copper nanoparticles in Southern Pine Wood Treated with a Micronised Preservative: Can Nanoparticles penetrate the Cell Walls of Tracheids and Ray Parenchyma?. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30547.
 28. Matsunaga, H., Y. Kataoka, M. Kiguchi, and P. Evans. 2011. Copper nanoparticles in Southern Pine Wood Treated with a Micronised Preservative: Nanodistribution of Copper in the Pit Membrane and Border of an Earlywood Bordered Pit. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-30566.
 29. McIntyre, C. R. 2010. Comparison of Micronized Copper Particle Sizes. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30538.
 30. McIntyre, C. R., M. H. Freeman, T. F. Shupe, Q. Wu, and D. P. Kamdem. 2009. The Form of Copper: Does It Really Matter?. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-30513.
 31. Mitsuhashi, J., J. J. Morrell, L. Jin, and A. F. Preston. 2007. The effect of additives on copper losses from alkaline copper treated wood, IRG > WP 07-50246, 38th International Research Group on wood protection, Annual Meeting, Jackson, Wyoming, May 20~24, 2007.
 32. Pankras, S., P. Cooper, T. Ung, and L. Ayoyemi. 2009. Copper to quat ratio in alkaline copper quat (ACQ) wood preservative-Effects on fixation and leaching of preservative components in red pine. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-30496.
 33. Pasek, E. A. 2003. Minimizing preservative losses: fixation a report of the P4 migration/ fixation/depletion task force. In: Proc. of the American Wood-preservers' Assoc. 99: 100~124.
 34. Ray, M., D. Dickinson, and K. Archer. 2010. A comparison of the Performance of Related Copper Based Preservatives against Soft Rot. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30540.
 35. Ruddick, J. N. R. 2003. Basic copper wood preservatives, preservative depletion: Factors which in-

- fluence loss. In: Proc. Can. Wood preserv. Assoc. 24: 26~59.
36. Steenkhær Hastrup, S. C., F. Green III, C. A. Clausen, and B. Jensen, 2005. Tolerance of *Serpula lacrymans* to copper-based wood preservatives. International Biodeterioration & Biodegradation 56: 173~177.
 37. Stirling, R. and J. Drummond. 2009. Re-Distribution of Copper in the Cell Walls of Wood Treated with Micronized Copper Quat. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-30506.
 38. Stirling, R. and P. I. Morris. 2010. Degradation of Carbon-Based Preservatives by Black-stain Fungi. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30533.
 39. Stirling, R. and P. I. Morris. 2010. Mobility of Copper from MCQ in shell-Treated Wood Exposed Above Ground. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30534.
 40. Sun, F., L. Yang, A. Chen, B. Bao, and Q. Li. 2009. Mold-resistance Effect of Bamboo Wood Treated with CCC-organic Complexs. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-30514.
 41. Tang, J. D., A. Perkins, and S. V. Diehl. 2011. Gene expression analysis of a copper-tolerant brown rot fungus on MCQ-treated wood. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-10748.
 42. Tang, J. D., T. Sonstegard, S. Burgess, and S. V. Diehl. 2010. A genomic sequencing approach to study wood decay and copper tolerance in the brown rot fungus, *Antrodia radiculosa*. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-10-10720.
 43. Ung, T., M. Negad, and P. Cooper. 2010. Distribution and availability of preservative components in ACQ treated wood - effect of coatings and weathering. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30537.
 44. Ung, Y. T. and P. A. Cooper. 2005. copper stabilization in ACQ-D treated wood: retention, temperature and species effects. Holz als Roh- und Werkstoff 63: 186~191.
 45. Wang, L. and D. P. Kamdem. 2011. Copper Migration from Micronized Copper Preservatives Treated Wood in soil contact: Effect of soil pH. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-50280.
 46. Westin, M., J. J. M. Edlund, P. L. Brelid, and I. Johansson. 2010. Field trials of wood preservatives on UC3 retention Part 1. Durability results after 13 years in and above ground. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30548.
 47. Woo, C. S. and P. I. Morris. 2010. Sensitivity to Copper of Basidiospores from Copper Tolerant Fungi: *Fomitopsis palustris* and *Oligoporus placentus*. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-10707.
 48. Wu, Q., F. Yao, K. Ragon, J. Curole, M. Voitier, and T. shupe. 2010. Extruded wood plastic composites based on ACQ and MCA-treated wood materials. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-40495.
 49. Xie, C., J. N. R. Ruddick, S. J. Retting, and F. G. Herring. 1995. Fixation of ammoniacal copper preservatives: Reaction of vanillin, a lignin model compound with ammoniacal copper sulfate solution. Holzforschung 49(6): 483~490
 50. Xue, W., P. Kennepohl, and J. N. R. Ruddick. 2010. A comparison of the chemistry of alkaline copper and micronized copper treated wood. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30528.
 51. Xue, W., P. Kennepohl, and J. N. R. Ruddick. 2011. Quantification of mobile copper(II) levels in micronized copper treated wood. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-40550.
 52. Yu, L., J. Cao, P. A. Cooper, and T. Ung. 2009. Effect of hot air post-treatments on copper leaching resistance in ACQ-D treated Chinese fir. European J. Wood Products 00: 1~7.
 53. Yu, L., J. Cao, W. Gao, and H. Su. 2010. Evaluation of ACQ-D treated Chinese fir and Mongolian Scots pine with different post-treatments after 20 months of exposure. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30530.

54. Zahora, A. 2010. Influence of Copper Preservative Type on Earlywood and Latewood Distribution of Copper in Treated Wood. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-40507.
55. Zahora, A. 2011. Further Studies on the Distribution of Copper in Treated Wood Using an XRF Microscope Tehnique. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-40549.
56. Zhang, J. and R. Ziobro. 2009. Micronized Copper Preservative Systems: Observations on the Release of Cupric ion (Cu^{2+}) from Treated Wood and Performance against Wood Decay Fungi. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-30519.