

옥외 내구성 향상을 위한 목재보존제의 최근 연구 동향 -비 구리계 약제를 중심으로-^{*1}

김 영 숙^{*2†}

Current Research Trends in Wood Preservatives for Enhancing Durability - A Literature Review on Non-Copper Wood Preservatives -^{*1}

Yeong-Suk Kim^{*2†}

요 약

본 연구에서는 목재보존제의 최근 국제적 동향 중, 비 구리계 약제를 중심으로 조사되었다. 최근의 목재보존제 연구 분야에서 다루어지는 비 구리계 약제로는 환경친화적 수용성약제 성분의 대표적인 붕소계 화합물이 가장 많았고, 자연에서 얻어지는 천연물질을 이용한 약제, 화학처리목재, pyrethroid계 방충제 등이 포함되었다. 인축 및 환경에 대한 사용안전성이 고려된 약제들이 주 연구대상이 되는 경향이 있었다. 붕소의 경우에는 옥외 사용 시 물에 대한 용탈성을 개선하기 위하여 다양한 고분자 등의 물질을 도입하여 정착성을 높이고자 하는 연구들이 주요 이슈였다. 또한 의학 분야에서 많이 다루어지던 천연물질이 목재보존제로써 사용하고자 하는 시도와 치수안정성을 목적으로 개발되었던 아세틸화 목재와 같은 화학수식목재에 대한 옥외 사용 시도가 눈에 띄게 증가된 경향을 나타내었다.

ABSTRACT

Current research trends of non-copper wood preservatives for enhancing durability was reviewed; as a follow-up of the review in 2012 on copper-based wood preservatives. Main environmental friendly non-copper wood preservatives studied by many scientists were boron-based compounds, synthetic compounds from natural products, and pyrethroids family of chemicals, etc.

^{*1} 접수 2013년 1월 28일, 채택 2013년 1월 30일

^{*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)

The critical issue regarding treated woods with boron-based compounds used outdoors was the leaching of boron. Many studies mainly focused on boron fixation improvement using variety of polymers. Moreover, the studies showed notable increases in attempts to use natural products used commonly in the medical fields as wood preservatives as well as outdoor use of chemical modified such as acetylated wood developed in purpose of stabilizing dimension.

Keywords: non-copper wood preservative, boron, natural products, chemical modification, Acetylated wood, Bifenthrin

1. 서 론

가압용 대량 처리에 주로 사용되었던 CCA (Cu-Cr-As) 일몰 후 전 세계 각 국은 그에 대체되는 약제 사용이 본격적으로 시작되면서 ACQ와 CuAz 등 구리 기반의 목재보존제가 주류인 상황이다(김 등, 2012). 그러나, 상업적으로 많이 사용되는 구리기반의 약제들이 옥외 사용 환경에서 문제점이 많은 것이 사실이고, 이 같은 점을 보완하기 위한 많은 연구들이 진행되고 있는 것으로 보고되었다(김 등, 2012). 특히 가압용 목재보존제의 주요 요건으로서 흔히 목재열화생물(미생물과 해충)에 대한 효력이 우수할 것, 목재조직 내에 침투성 및 정착성을 갖추어 효력의 지속성을 가질 것, 인축 및 생태계 등 환경에 대한 유해성이 적을 것, 가격이 저렴할 것 등을 들 수 있는데 이들을 모두 갖춘 약제가 지속적으로 요구되는 상황이라고 볼 수 있다. 또한 각 국에서 독극물의 산업적 이용에 대한 규제는 목재보존산업체 또는 약제개발업체로 하여금 새로운 화학 물질의 진입을 점차 제한시킬 것으로 예측되고 있으므로, 향후, 목재보존제에 대해서는 보다 환경 친화적이면서 열화생물에 대한 효력이 우수한 기능이 요구되는 약제가 필요하고 학계에서는 이들 성능을 갖춘 대체 약제 발굴에 고심할 것으로 예측된다(Craciun *et al.*, 2009).

저자는 2012년 옥외 내구성 향상을 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 조사하여 보고한 바 있다(김영숙, 2012). 가압용 약제로 많이 사용되고 있는 최근의 구리 기반

약제의 형태는 수용성 또는 에멀전 형태로 Copper amine 또는 Copper ammonia quat, Copper azoles, Copper-HDO, MCQ(micronized copper quat.) 등인 것으로 보고되었다. 또한 그 주류를 이루는 ACQ나 CuAz 등에 대해서 구리 정착 개선 및 유효성분의 용탈 방지 등이 이슈화되어 있으며, 미분화(micronized copper) 또는 나노 크기 입자를 이용한 유제형 약제 출현으로 이들의 목재 내 침투 및 정착 특성 연구 등에 대한 논란이 많은 상황임이 보고된 바 있다. 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 있는 등 다각적인 목재보존제 모색이 중요한 연구 주제가 되어 있는 상황이라고 할 수 있다.

이와 같은 상황에서 본 연구에서는 2012년 보고에 이어 최근 보고되고 있는 비구리계 약제의 국제적 연구를 중심으로 조사 분석하였다. 구리 기반 약제 이외의 목재보존제 및 그와 관련된 주요 이슈들을 이해하는 것은 가까운 미래에 목재보존제 대응 기술 확보를 위해 무엇보다 중요할 것으로 판단된다. 특히 이와 같은 비 구리계 약제의 주요 이슈들과 관련된 최근의 연구를 검토하여 현재 목재보존 산업체의 대체 약제 선정 또는 도입, 목재보존제의 질적 향상 및 방부 목재의 경쟁력 강화 등의 전략에 요구되는 기초자료 확보를 목표로 조사·연구되었다.

2. 붕소화합물

붕소는 붕산(Boric acid)으로서 Rat (male)에 대해

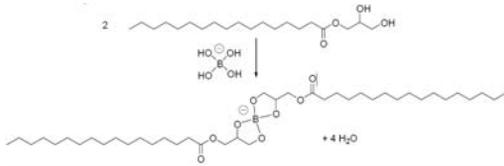


Fig. 1-1. Complexation of borate ions with monoglyceride.

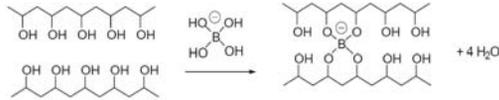


Fig. 1-2. Complexation of borate ions with polyvinyl alcohol.

경구 독성 LD50 3,450 mg/kg, Borax (Sodium tetraborate decahydrate)로서 Rat (male)에 대해 LD50, 4,550 mg/kg을 나타내는 저독성 물질이다(National Pesticide information Center, 2013). 이 같은 이유로 목재보존제의 구성성분으로서 매우 활용 가치가 높은 물질 중의 하나로 취급되어 CCA (Cu-Cr-As) 중 비소(As)에 대체 성분으로서 CCB (Cu-Cr-B)형태로 사용되거나 붕산 또는 Borax 등의 형태로 많이 보급된 약제 중 하나이다.

이들 화합물은 비접지 환경에 사용되는 구조용재에 좋은 보존효과(Morris *et al.*, 2011)를 나타내고, 시판되는 약제로는 DOT (Disodium Octaborate tetrahydrate), 또는 Borax, 붕산과 같은 제품들이 있다. 또한 무색, 무취, 비철부식성 및 불연성 등과 같은 장점이 많고 저렴한 가격으로 산업적 사용에 매우 경제적인 요건을 갖추고 있는 물질이다. 그러나, 붕소화합물은 옥외 사용의 경우 용탈되기 쉬운 단점때문에 사용에 문제가 많은 것으로 평가되어왔다(김 등, 2004). 이런 이유로 인해 붕소화합물을 옥외용 목재보존제로서 활용범위를 넓힐 수 있는 방법은 쉽게 용탈되는 성질을 개선하는 것으로 알려져 있다(Obauda *et al.*, 2008; Mohareb *et al.*, 2009). 이러한 사실에 기초해서 목재에 처리된 붕소가 용탈되는 것을 방지하기 위한 수 많은 연구들이 보고되어 왔고, 현재도 많은 접근이 이루어지고 있는 상황이다(Mohareb *et al.* 2009; Morris *et al.*, 2011; McIntyre & Lake, 2011;

Terziev *et al.*, 2009; Mohareb *et al.*, 2010; Hürtner *et al.*, 2009; Lyon *et al.*, 2009; Franich *et al.*, 2011).

목재에 처리된 붕소 성분의 용탈성을 줄이기 위해 시도되는 연구들을 다양한 접근 방법들이 시도되고 있다. 붕소에 유기화합물을 반응시켜 불용성 착화합물 형성을 피하거나 목재에 grafting reaction에 의해 붕소가 물에 용해되는 성질을 감소시키는 방향의 연구들이 있다(Kartal *et al.*, 2004; Cui & kamdem, 1999; Mohareb *et al.*, 2010) 특히 kartal *et al.* (2004)은 allyl glycidyl ether (AGE)와 Methyl methacrylate(MMA)의 공중합에 의한 화학수식을 이용하여 부후와 흰개미에 대한 저광성 증대를 피하였다.

1980년대, 유럽에서 크롬을 배제한 구리기반목재보존제에 대한 보조약제로서 Polymeric Betaine으로 알려진 Didecyl polyoxyetyly ammonium borate (DPAB)가 개발되었는데 Hartner *et al.* (2009)은 이들의 화학적, 물리적, 생물물화(변색방지)에 대한 효력면에서의 특성을 보고하였다. 사실상 DPAB는 섬유 방균제 등에 산업적으로 사용되어진 양이온성 그룹인 Alkyl Ammonium Compounds (AAC)의 부식성 등의 결점을 보완하기 위해 개발된 것으로 붕소와 함께 용액상에서 Fig. 2-1에 나타난 정상화합물로 목재에 처리될 경우 목재주성분의 반응기와 수소결합의 결과로 장착되는 것으로 알려져 있다. 그리고 방수제나 비닐계 단량체를 사용하여 붕소 용탈을 감소시키는 방법들도 보고되었다(Katal *et al.*, 2008; Temiz *et al.*, 2008; Mourant *et al.*, 2009). 섬유, 건축소재 등에 소수성을 부여하는데 많이 사용되는 유기-실리콘 화학물질들을 붕소와 혼합하여 붕소 용탈을 저지시키는 방법이다(Mai & Militz, 2004a, 2004b; Terziev *et al.*, 2009). 이들 유기-실리콘 물질이 부후균에 의한 가해를 방지하는데는 이물질이 전체 목재세포벽에 소수화 되고 Cellulose glucosepyronose ring의 수산기가 개조되는 반응에서 유래하는 것으로 알려져 있다. 이들 물질 중에서 Alkylalkoxysilanes이나 arylalkoxysilanes 등이 저독성이며 부산물의 특별한 유해성도 없어서 많이 선호되며, 다양한 alkylalkoxysilanes이 시험되기도 하였다(Saka *et al.*, 1992; Ogiso and Saka 1993). 그러나 일부 유기-실리콘 물질 중에 tetraethoxysilane 같은 초기 시험 물질은 축합될 때

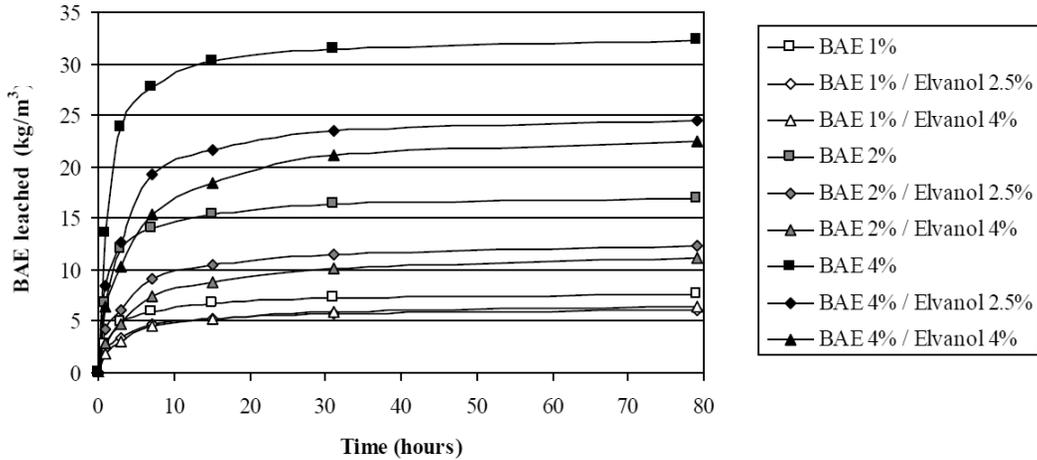


Fig. 2. Effect of polyvinyl alcohol on boron leachability from treated blocks (Mohareb *et al.*, 2010).

소수성 그룹이 부족하여 소수화 효과가 낮은 단점을 가지는 등의 문제점이 있었다. 그를 방지하기 위해 decyltrimethoxysilane과 2-heptadecafluorooctyltrimethoxysilane과 같은 소수화 화합물을 혼합하여 시도하기도 하였다. 그러나 긴 chain의 silanes을 사용할 경우 침투성이 낮아짐으로 methytri-methoxysilane이나 그와 유사한 저분자 silanes을 같이 사용하는 연구들이 소개되었다(Saka and Ueno, 1997). 또한 목재 주입성과 목재 내에서 고분자화를 위해서 고려될 수 있는 물질 두 종류는 chlorosilanes과 alkoxysilanes을 들 수 있는데, 이 중 chlorosilanes류는 무로가 쉽게 반응하고 부산물로 HCL이 발생하고, alkoxysilanes도 acid기반에서 가수분해가 신속하게 이루어지고 천천히 축합되면서 2~3개, 또는 2 이상의 고분자로 전환되고, silanols이 목재주성분의 수산기와 축합될 수 있다고 알려져 있다(Terziev *et al.*, 2009)

Terziev *et al.* (2009)은 Tetraethoxysilane (TEOS), phenyl-triethoxysilane (PhTES), 및 Methyltriethoxysilane (MTES)을 붕산 1분자에 silane 5분자가 되도록 혼합하여 용탈성 및 함수축성방부방충성능 등에 대해 시험하였다. 그 결과 방부효력 및 방충시험에서 X기 물질 모두 효과적인 결과를 나타냈으나, TEOS는 19개월 간의 옥외시험(above ground)에서

소수성을 보이지 못해 붕소 용탈이 컸고, PhTES와 MTES는 소수성이 증대된 결과 효력의 지속성도 큰 것으로 나타났다.

Mohareb *et al.* (2009)은 붕소착화합물 형성 유도제로 Monoglyceride와 비이온성계면활성제, Elvanol[®]이라는 polyvinyl alcohol (PVA)을 사용하여 붕소 잔유율이 이들 물질을 처리하지 않은 붕소화합물보다 약 9~18배 붕소 잔유율이 높은 결과를 보였다. 붕소화합물과 monoglyceride의 착화합반응의 예를 Fig. 1에 나타낸다. 또한 Mohareb *et al.* (2010)은 PAV를 2.5~4% 농도로 disodium taborate (DOT)에 처리했을 때 방부 효력 및 흰개미 방지 효과가 개선된 결과를 보고하였다. 또한 붕산이 존재하는 상황에서 furfuryl alcohol의 고분자화를 꾀하는 시도(Baysal *et al.*, 2004)도 있었고, N`-N-(1,8-naphthalyl) hydroxylamine (NHA-Na)과 hydroxynaphthalimide (NHA-H) 이용도 보고된 바 있다. (Kartal *et al.*, 2004). Lyon *et al.* (2009) 등은 붕산, 암모니아 및 oleic acid를 반응시켜 Ammonium borate oleate (ABO)에 의한 방수효과증대에 의해 붕소 용탈을 방지하여 부후균에 대한 방부효력을 증대시키는 효과를 보고하였다. 소수성 물질도 붕소 용탈을 저지하기 위하여 Boratrane 분자화 기술이 소개되었다(Franich *et al.*, 2011). Fig. 3에 나타낸 바와 같이 triethanolamine 또는 tri-n-

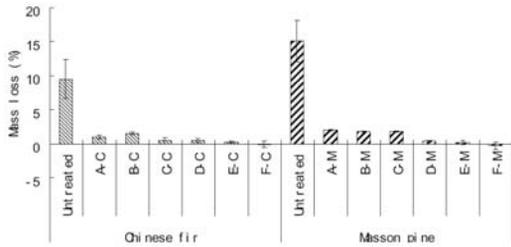


Fig. 3-1. Weight loss of treated and untreated specimens in the decay resistance test (Yu, 2009).

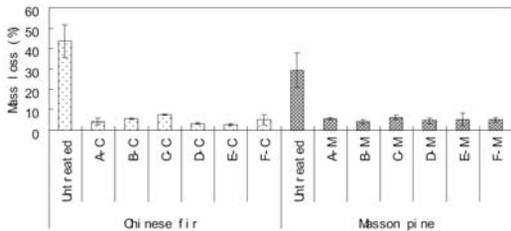


Fig. 3-2. Weight loss of treated and untreated specimens in termite tests (Yu, 2009).

propanolamine과 붕산을 이용하여 triethanolamine borate, 또는 tri-n-propanolamine borate와 같은 boratrane 분자 시스템을 합성하여 방부효력과 용탈성을 시험한 결과 tri-n-propanolamine borate보다 triethanolamine borate가 실내 방부효력이 우수했고, 0.1%보다는 1% 농도로 했을 때 사용환경범주 H3.2에 노출시켰을 때 용탈성이 많이 개선되어 약 7년 정도의 내구성을 나타내는 것으로 보고되었다. coupling agent를 사용 또는 미사용의 상태로 polyethylene glycol borate를 형성시키는 방법(Ciezer *et al.*, 1999, Weining and Kandem 1999), 페놀 수지, 탄닌 수지, 요소 수지 등의 접착제에 붕소를 혼합하여 PB, LSL, OSB 등에 적용하는 시도도 다수 이루어지고 있다(Yu & Cao, 2009, 2011; Thevenon *et al.*, 2011; Fojutowski & Kropacz, 2011; Han *et al.*, 2011; Scown & Creffield, 2009; Mouborik *et al.*, 2009; Gao *et al.*, 2009). Fig. 3에 나타낸 바와 같이 페놀수지에 각종 붕소화합물혼합하여 처리한 목재가 부후균과 흰개미에 대해 큰 효력을 가지는 것으로 보고되었다(Yu & Cao, 2009). 또한 phenol수지와 붕소화

합물을 혼합처리하였을 때 붕소용탈성이 상당부분 개선되는 결과를 나타낸 연구도 있다.

접착제를 사용하는 목질재료에 붕소화합물을 혼합하는 경우, 접착력에 미치는 영향 평가에서 붕소를 함유하는 경우 접착력시험방법에 따라 다르나 Akhter *et al.* (2010)은 Borax와 붕산을 1:1로 혼합하여 10% 농도로 혼입했을 때 접착강도가 다소 낮아지고, B급 정도의 접착력을 나타내는 것으로 보고된 바 있음으로 붕소의 접착제 혼입의 경우 혼입농도 등에 주의가 요구되는 것으로 보고되고 있다. Glycerol borates는 glyoxal과의 반응에 기초한 polymorphic network 형성에 의해 목재와 공유결합되는 형태이다(Toussaint-Dauvergne, *et al.*, 2000; Moharb *et al.*, 2002).

이 밖에도 protein borates를 형성시켜 붕소가 용해되어 빠져나오는 성질을 부여하는 방법(Thevenon *et al.*, 1997; Thevenon *et al.*, 1998; Thevenon & Pizzi, 2003), oil을 이용하여 붕소용탈방지를 꾀하는 연구들이 있다(Humar *et al.*, 2010; Yildiz & Dizman, 2010; Tomak *et al.*, 2010).

3. 천연물 유래 유기성 합성 약제

근년 CCA와 같은 목재보존제의 독성으로 인한 인축 및 환경영향성에 대한 인식이 높아지면서 목재보존제로서 천연물에 대한 관심이 매우 높아졌고 이 물질의 목재보존제로서의 적용 시험이 현저히 증가되고 있는 상황이다(Evans, 2003; preston, 2000). 천연물로부터 CCA에 대체할만한 효력이 좋은 목재보존제는 아직 개발되지 못한 상황으로 지속적인 천연물 탐색과 그것을 활용할 수 있는 다양한 기술등이 요구되는 상황이라 할 수 있다. 특히 다양한 천연물을 이용하여 어떻게 부후균, 박테리아, 흰개미와 같은 목재열화 생물을 제어할 것인지에 대한 기초 지식을 기반으로 제재(formulation)와 처리공정의 개발 등에 대한 많은 투자가 요구된다고 할 수 있다.

Singh & Singh (2010)는 천연물로부터 목재보존제를 개발할 때 중요한 이슈 두 가지를 소개하였다. 그 하나는 목재조직에 흡수된 천연약제의 보유성(Retention)이고, 다른 하나는 그들 약제의 목재열화에 대한 제어가능성이다. 또 다른 한 가지도 정제기

술을 포함 제재(formulation)제조를 중요한 요소로 들었다.

천연물을 이용한 유기성 보존제의 열화생물에 대한 효력 개선, 정착성 및 침투성 등을 개선하기 위해 첨가제 이용을 시도하기도 한다. 그 중에 하나가 유기성 보존제의 목재조직에 정착성 개선을 위해 고분자에 유기성 약제를 가교결합할 수 있는 보조합침제를 사용하는 것이다. 그 예로 chitosan oligomers와 hexamethyl methylol melamine과의 반응에 의해 chitosan-melamine 공중합체의 축합중합(Condensation polymerisation)반응을 이끌어낸 보고(Torr *et al.*, 2006)가 있고, 유기성약제의 용탈 방지에 방수제가 효과적이라는 보고도 있다(Panov & Terziev, 2009). 방수제로 사용되는 물질로는 수용성 또는 유용성 silica 기반의 제제, wax 기반제제, resin acids들을 예로 들 수 있다(Schultz *et al.*, 2006; Singh & Singh, 2010).

천연물 유래 유기성 보존제의 열화 생물에 대한 효력을 강화시키고자하는 노력 중에는 목재부후균의 생리적 과정에서 유래한 Free radicals을 포집하여 부후균의 효소활성을 떨어뜨리는 radicals포집제나 산화제를 이용하는 방법이다(Hirano *et al.*, 2000; Hammell *et al.*, 2002). 또한 유기성 보존제에 금속 침전제(chelator)를 처리하여 방부효력을 증대시키는 방법도 시도되었다. 즉 목재부후균의 효소에 금속을 chelating시킴으로서 목재부후균의 부후활성을 저하시키는 방법인데, Mabicka *et al.*, (2005)은 EDTA와 2-HPNO를 사용해서 항균성에 시너지 효과가 있었음을 보고한 바 있다.

유기성보존제개발이 시도되는 천연물질들은 심재 또는 심재추출물질, 식물추출물과 정유(Essential oils), 수피에서 얻어지는 Waxes 및 resins 등이 주류를 이루고 있다. 목재열화생물을 제어하기위해 시험연구된 천연물유래 유기성물질의 종류를 Table 2에 나타내었다. 심재 또는 심재추출물은 주로 목본식물의 심재에서 생성되는 추출물이 목재열화생물에 대해 효력을 나타내는 경우가 대부분인데 그 대표적인 예가 온대산 편백나무나 삼나무, 열대산 활엽수의 심재가 아주 열악한 사용 환경에서도 열화되지 않고 큰 내구

성을 보인다(김윤수 외, 2004). 오래전부터 심재추출물에 대해 다양한 수종과 추출용매를 이용하여 많은 보고들이 있다. 최근 연구에서는 열대재인 Teak에서 방부성분으로써 4'5'-dihydroxy-oppiisocatalponol, tectoquinone, 2-(hydroxymethyl)anthraquinone을, 부후저항성과 관계없는 물질로서 anthraquinone-2-carboxylic acid, lapachol 및 1, 4naphthoquinone을 소개하였다(Niamke *et al.*, 2011). 또한 Sirmah *et al.* (2009) 등은 Prosopis juliflora 심재에 (-)-mesquitol을 분리하고 이들이 목재부후균 및 흰개미 방지에 효력이 있음을 밝혔다. Li *et al.* (2010)도 중국에서 내구성이 큰 수종으로 알려진 Cunninghamia Lanceolata로부터 용매별 다양한 추출물 fraction을 얻고 혼합 fraction을 조제하여 목재부후균 및 표면 오염균에 노출시킨 결과, 개별 fraction에 비해 높은 억제효과를 나타낸 것으로 보고하였다. 또한 white cypress pine의 심재추출물 중 특히 sesquiterpenoids가 흰개미에 대해 효력을 나타내는 것으로 밝혀졌다(Watanabe *et al.*, 2005).

식물에서 얻어지는 오일들은 오랫동안 의한 분야에 많이 적용되어 왔으나 목재보존제로의 적용은 매우 드물었다. 그러나 최근 보존제의 독성문제로 환경친화적이며 독성이 없거나 낮은 약제를 추구하면서 식물유래오일들의 적용이 많이 연구되고 있다. 식물성 오일은 수피, 목재, 잎, 열매, 종자등 다양한 부위에서 채취될 수 있으며 이들이 목재보존제로서의 효과를 가지는 것으로 보고되었다(Yang, 2009). 특히 Table 1에 나타낸 바와 같이 anise oil, lime oil, tangrine oil, lemon, 잔디, 로즈마리, 차나무 등의 정유, cinnamon oil, clove oil 등이 목재가해균류인 곰팡이 등에 효과가 있는 것으로 밝혀졌다(Matán and Matán, 2007, 2008; Ynag and Clausen, 2007). 특히 linseed oil은 붕소 또는 silioon화합물과 함께 목재에 처리함으로써 목재내 보유성(Retention)을 개선하는 것으로 보고된 바 있다(Lyon *et al.*, 2007; Temiz *et al.*, 2008; Glassel and Mellema, 2006).

특히 식물에서 얻어지는 이들 oil에도 종류에 따라 목재로부터 용탈되는 문제를 가지는 것으로 보고되어 이에 대한 정착성 개선 등이 천연물 유래 유기성약제

Table 1-1. Leaching rate of boron from wood treated with boron compounds (Yu & Cao, 2011)

Type of boron compounds	Concentration of boron compounds (%BAE)	B ₂ O ₃ retention before leaching (kg/m ³)	B ₂ O ₃ retention after leaching (kg/m ³)	Leaching rate of boron (%)
BA	2	9.052	0.034	99.62
BX	2	8.766	0.032	99.63
DOT	2	8.680	0.031	99.65

Note: BA-boric acid; BX-borax; DOT-disodium octaborate tetrahydrate.

Table 1-2. Results from the orthogonal experiments for wood treated with PFA modified boron compounds (Yu & Cao, 2011)

Treatment No.	Type of boron compounds	Concentrations of PFA (%)	Treating methods	Results		
				B ₂ O ₃ retention before leaching (kg/m ³)	B ₂ O ₃ retention after leaching (kg/m ³)	Leaching rate of boron (%)
PFA-1	BA	10	Two-step	4.12	1.30	68.44
PFA-2	BA	15	Two-step	4.67	2.55	45.33
PFA-3	BA	20	One-step	10.44	3.72	64.37
PFA-4	BX	10	Two-step	4.90	0.63	87.14
PFA-5	BX	15	One-step	10.25	2.25	78.05
PFA-6	BX	20	Two-step	6.96	4.70	32.47
PFA-7	DOT	10	One-step	10.31	1.42	86.23
PFA-8	DOT	15	Two-step	5.80	2.93	49.48
PFA-9	DOT	20	Two-step	6.44	4.36	32.30

개발에 주요 이슈가 되는 것으로 밝혀졌다(Singh and Chittenden, 2008).

이 밖에 수피에서 얻어지는 wax나 resin의 경우에도 Table 1에 나타난 바와 같이 목재열화생물에 대한 효력이 있는 물질로 다수 보고되고 있다(Singh and Singh, 2010).

4. 화학 수식에 의한 목재보존

목재의 화학적 수식은 목재를 보호하기 위해 사용하는 독성화학물질에 대체되는 기술이다. 화학수식은 방부제를 처리한 목재에서 가지는 독성 특징을 가지지 않아 목재보존제를 쓰지 않고도 방부방충효력을 가진다면 방부제에 대체할 수 있는 기술이라 할 수 있다. 화학수식목재는 그 자체가 비독성인데다 사용시 용탈되는 일도 없고 재활용 안전한 폐기가 가능한 것으로 알려져 있다(Pilgard *et al.*, 2011). 목재세

포벽 물질인 폴리머를 화학적으로 수식하는 방법이 여러 가지 있는데 그 중 가장 풍부한 반응기가 수산기이다. 리그닌 구조에서 불포화기가 그 역할을 할 수도 있지만 주로 수산기가 그 역할을 많이 하는 것으로 취급된다.

목재의 화학수식에는 Ether화, 아세틸화, 호르말화, 푸르푸릴화 등 다양한 수식방법이 있을 수 있으나 최근 목재보존 측면에서 가장 많이 활용되는 기술이 목재의 아세틸화이다(Rowell, 2005; Rowell *et al.*, 1994). 목재의 아세틸화는 Fig. 4에 제시된 바와 같이 흔히 무수초산과 목재를 반응시켜서 목재 내 수산기의 에스테르화의 결과로 목재에 에스테르 결합이 생성되는 반응이고, 부산물로 초산이 생성된다. 아세틸과 목재는 아세틸기의 생성으로 중량 증가가 일어나고, 친수성이 감소되며 목재열화생물에 대한 저항성이 증대되는 것으로 알려져 있다(Rowell, 2005; Larsson-Brelid *et al.*, 2000). 또한 친수성이 감소로 수축팽윤

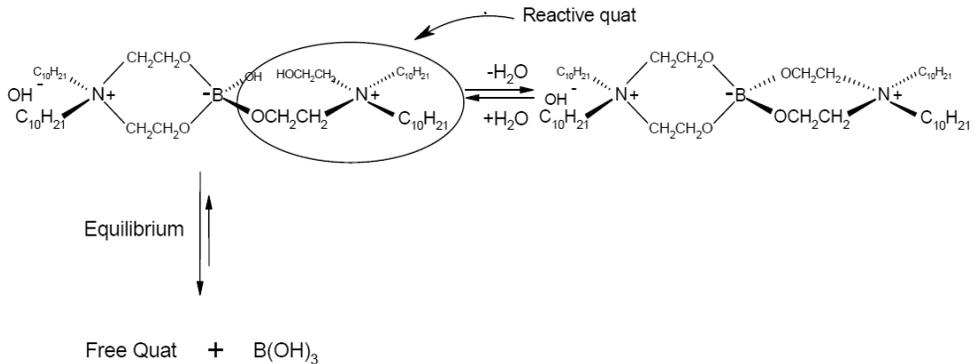


Fig. 4. Equilibrium of Polymeric Betaine (DPAB) in solution (Härtner *et al.*, 2009).

에 대한 치수안정성을 나타내는 ASE (Anti Shrinking/Swelling Efficiency)가 80%까지 증대되지만 기계적 성질 변화는 거의 없다는 보고가 있었다(Rowell and Plackett, 1988; Akitsu *et al.*, 1993).

Hedley *et al.* (2011)은 뉴질랜드산 라디아타소나 무변재를 아세틸화하여 실내방부효력시험 및 옥외시험을 5년간 실시한 결과 사용환경범주 H3-2와 H4 환경에서 CCA처리 목재나 천연내구성이 큰 4종의 목재보다 더 큰 내구성을 나타낸 결과를 보고하였다. 또한 Larsson-Brelid and Westin (2010)은 중량증가 약 20% 수준의 아세틸화 목재에 대해 스웨덴과 핀란드에서 지점부 옥외 시험(EN 252)과 해양노출시험(EN 275)을 각각 18년 및 10년간 실시한 결과 지점부 시험에서는 대부분의 시험편에서 매우 높은 내구성을 나타내었다. 해양노출시험에서는 약 10년간 경과한 시점에서 해충(Marine borers)에 의해 피해가 '중' 정도의 피해를 보여, 설치 후 1년만에 완전히 열화된 무처리에 비해 상당한 내구성이 부여되었음이 시사되었다.

그러나 Akhtari와 Arefkhan (2009)는 아세틸화된 너도밤나무에 빛, 물처리 같은 인공 weathering을 가속하게 실시한 결과, 목재표면의 관능기들이 영향을 받아 고분자구조에 큰 손상을 받고, 수분보다는 빛이 더 큰 영향을 미치는 결과를 보고하면서 이에 대한 보완이 요구됨을 보고하였다.

이 밖에도 Hexamethoxymethyl melamine (HMMM), Diethyltriamine (DETA), Dimethyloldihydroxyethyl-

eneurea (DMDHEU) 및 Rosin amide (RA) 유도체에 의한 화학수식화를 시도하여 흰개미 또는 목재부후균에 대한 저항성을 부여한 연구들이 다수 시도되었다(Militz *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2009; Siraa *et al.* 2011).

5. Pyrethroid계 화합물

Pyrethroid계 화합물은 제충국(pyrethrums)의 꽃에서 생산되는 천연 'pyrethrins'과 유사한 형태로 합성된 물질로 시판되는 가정용 살충제등의 주류를 이루는 물질이다(김 등, 2004). 이 계통의 화합물에는 permethrin, deltamethrin, cypermethrin 및 Bifenthrin 등 다양한 물질이 사용되었으나 최근 수년간 연구 대상으로 부상된 것이 Bifenthrin이다. Bifenthrin은 LD50 (rat) 531 mg/kg으로 낮은 농도로 사용할 경우 안전하게 사용할 수 있는 이유로 농작물과 가옥해충 방제에 많이 사용되며, 목재 방충제로서도 사용되는 제품들이 출시되어 미국 내에서 만도 600개 제품이 넘을 정도로 많이 알려져 있는 방충제이다. 해충의 신경계를 교란시키는 작용 기구도 해충을 퇴치하며 목재해충의 경우, 흰개미 방제용으로 사용된다(National Pesticide Information Center, 2013).

Lobb and Siraa (2010)는 Bifenthrin의 제제 형태와 처리방법에 따라 흰개미에 대한 옥외효력시험에서 유제(乳劑), 현탁제 및 캡슐화된 제제 등 formulation간에 효력 차는 없는 것으로 보고했다. 또한 Bifenthrin을 LVL과 합판의 접착층 및 표리판의 표면처리와

표리판 처리를 모두 시행했을 때 흰개미 방제 효과가 큰 결과를 보고하였다. 또한 인도네시아에 라디아타 소나무변재에 0.02% bifenthrin으로 표면 약 2 mm 정도 깊이의 표면처리가 지하 흰개미(Macrotermes gilvus와 Coptotermes curvignathus)와 건재 흰개미(Cryptotermes cynocephalus)에 대해 충분히 방어할 수 있는 효력을 가질 수 있는 것으로 밝혀졌다(Su-kartana *et al.*, 2009).

이 밖에도, laminated chip board, MDF, 합판 등에 Biflex라는 Bifenthrin 약제를 50 ppm 정도로 처리했을 때 흰개미 저항성이 무처리에 비해 컸고 농도가 높아질수록 흰개미 사충율이 높아져 효과가 크다는 사실을 보고하는 등 특히 합판이나 LVL 등 목질재료의 Bifenthrin의 효과가 저농도의 표면처리만으로도 효력을 가지는 것으로 밝혀졌다(Manzoor *et al.*, 2011).

6. 기 타

전술한 붕소계, 천연물계, 화학수식, pyrethroid계 화합물 이외에 연구 대상이 되고 있는 약제는 요드계 화합물인 IPBC에 α -aminoisobutylic acid 첨가로 방부효력 증대의 시너지 효과를 목표로 하는 시도, Triazole계의 cyproconazole 옥외 방부효과, 흰개미 방제를 위한 Fipronil bait 및 imidacloprid, chitosan 처리 등이 다양한 형태의 목질재료에 적용이 시험되고 있는 것으로 나타났다(Gaju *et al.*, 2010; Leithoff, 2010; Bota *et al.*, 2010; Day *et al.*, 2011; Przybylska *et al.*, 2011).

7. 결 론

본 연구에서는 목재보존제의 최근 국제적 동향 중, 비 구리계 약제를 중심으로 조사되었다. 최근의 목재보존제 연구 분야에서 다루어지는 비 구리계 약제로는 환경친화적 수용성약제 성분의 대표적인 붕소계 화합물이 가장 많았고, 자연에서 얻어지는 천연물질을 이용한 약제, 화학처리목재, pyrethroid계 방충제 등이 포함되었다. 인축 및 환경에 대한 사용안전성이

고려된 약제들이 주 연구대상이 되는 경향이 있었다. 붕소의 경우에는 옥외 사용 시 물에 대한 용탈성을 개선하기 위하여 다양한 고분자 등의 물질을 도입하여 정착성을 높이고자 하는 연구들이 주요 이슈였다. 특히 목질재료의 방부방충성 부여와 용탈성 제어를 꾀하는 방법 중의 하나로 합판 및 LVL 등의 목질재료에 접착제 혼입 등의 방법을 적용하는 경향이 나타났다. 또한 그동안에 의학 분야에서 많이 다루어지던 천연물질이 친환경 목재보존제로써 사용하고자 하는 시도와 치수안정성을 목적으로 개발되었던 아세틸화 목재와 같은 화학수식목재에 대한 옥외 사용 시도가 눈에 띄게 증가된 경향을 보였다.

참 고 문 헌

1. 김영숙. 2012. 최근 옥외 내구성 향상을 위한 목재보존제의 연구 동향 -구리 기반 약제를 중심으로-, 목재공학 40(3): 147.
2. 김영숙, 이종신, 라종범, 강승모, 이동홍. 2011. 최근 국내 목재보존산업이 당면한 과제와 향후 모색 방향에 대하여. 2011 한국목재공학회 학술발표 요지집.
3. 김윤수, 김규혁, 김영숙. 2004. 목재보존과학, 전남대학교 출판부.
4. Akhtari, M. and M. Arefkhani. 2009. Investigation of chemical changes in acetylated beech wood during weathering. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-40460.
5. Akhter, K., Md. Abul Hashem and S. Akhter. 2010. Effect of borax-boric acid treatment of simul (Bombax ceiba) veneers on glue-bond quality of plywood. The International Research Group on Wood Protection. IRC/WP 10-40525.
6. Akisu, H., M. Norimoto, T. Morooka, and R. M. Rowell. 1993. Effect of humidity on vibrational properties of chemically modified wood. Wood Fiber Sci, 25, 250~260.
7. Baysal, E., S. Kiyoka Ozaki and M. K. Yalinkilic. 2004. Dimensional stabilization of wood treated with furfuryl alcohol catalysed by borates. Wood Sci. Technol. 38: 405~415.
8. Bota, P., E. Baines, A. Mead and S. C. Watkinson. 2010. Antifungal and wood preservative efficacy of IPBC is enhanced by α -aminoisobutyric acid.

- The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30544.
9. Cracium, 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.
 10. Cui, W. and P. Kamdem. 1999. Bioefficiency of boric acid grafted on to wood. The International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 99-30202.
 11. Day, K., A. Siraa, and P. Lobb. 2011. Termite resistance of timber envelope treated with imidacloprid then modified by typical building site operations. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-30570.
 12. Evans, P. 2003. Emerging technologies in wood protection. *Forest Product Journal* 53: 14~22.
 13. Fojutowski, A. and A. Kropacz. The resistance to basidiomycetes fungi of chipboard 35 years after their industrial preservation with wood preservative on fluoroborate basis. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-40546.
 14. Franich, R., H. Kroese, S. Gallagher, S. Hill, B. Kelly, G. Billett, R. Meder, and W. Rae. 2011. Design, synthesis, characterisation and effectiveness of 'Locked-in-Boron' chemicals for H3.2 level of wood protection. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-30577.
 15. French, J. R. J., B. Ahmed, J. Thorpe, and A. Anderson. 2005. Laboratory and field evaluation of Plasmitic Reticulation System using bifenthrin as a chemical barrier within wall cavities against subterranean termites. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 05-20307.
 16. Gaju, M., L. Moyano, E. Alcaide, C. Patiño, J. Diz, L. Nunes, C. Bach, and R. Molero. 2010. Laboratory study of fipronil baits against *Reticulitermes grassei* (Isoptera: Rhinotermitidae). The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30553.
 17. Gao, W., J. Cao, and J. Li. 2009. Properties of strand board bonded with ammonium pentaborate (APB) modified phenol formaldehyde resin. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-40455.
 18. Gezer, E. D., J. H. Michael, and J. J. Morrell. 1999. Effects of glycol on leachability and efficacy of boron wood preservatives. *Wood Fiber Sci.* 31(2): 136~142.
 19. Glassel, D. and G. E. Mellema. 2006. Protection of construction materials from pests. U.S. Patent No. US 200601343 41A1, filed December 17, 2004.
 20. Hammel, K. E., A. N. Kapich, K. A. Jensen, and Z. C. Ryan. 2002. Reactive oxygen species as agents of wood decay by fungi. *Enzyme and Microbial Technology.* 30: 445~453.
 21. Han, G., W. Cheng, M. Manning, E. Pierre, and W. Wasylciw. 2012. Performance of zinc borate-treated oriented structural straw board against mold fungi, decay fungi and termites - a preliminary trial. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-40571.
 22. Härtner, H., S. Schmitt, F. Cui, and H. Michael Barnes. 2009. The chemical and biological properties of polymeric betaine. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-30512.
 23. Hedley, M., D. Page, J. van der Waals, K. Nasheri, and G. Durbin. The durability of acetylated radiata pine sapwood (Accoya): Results from five years testing. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-30560.
 24. Hirano, T., A. Enoki, and H. Tanaka. 2000. Immunogold labelling of an extracellular substance producing hydroxyl radicals in wood degraded by brown rot fungus *Tyromyces palustris*. *Journal of Wood Science* 46: 45~51.
 25. Humar, M., B. Lesar, A. Ugovšek, M. Karž, P. Kralj, and M. Šernek. 2010. Influence addition of boron compounds to adhesives on the bonding quality and fungicidal properties of glued wood. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-40497.
 26. Hunt, A. C., D. G. Humphrey, R. Wearne, and L. J. Cookson. 2005. Permanence of permethrin and bifenthrin in framing timbers subjected to hazard class 3 exposure. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 05-30383.
 27. Hussain, I., C. Chittenden, and T. Singh. 2011. Characterisation and evaluation of various chitosan oligomers, and decay resistance. The International

- Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-30562
28. Kartal, S. N. and Y. Imamura. 2004. Effects of N¹-N¹-(1, 8-naphthalyl)hydroxylamine (NHA-Na) and hydroxynaphthalimide (NHA-H) on boron leachability and biological degradation of wood. *Holz Roh Werkst.* 62: 378~385.
 29. Kartal, S. N., T. Yoshimura, and Y. Imamura. 2004. Decay and termite resistance of boron-treated and chemically modified wood by in situ co-polymerisation of allyl glycidyl ether (AGE) with methyl methacrylate (MMA). *International Biodeterioration & Biodegradation.* 53: 111~117.
 30. Kartal, S. N., T. Yoshimura, and Y. Imamura. 2008. Modification of wood with si compounds to limit boron leaching from treated wood and to increase termite decay resistance. *International Biodeterioration & Biodegradation.* doi: 10.1016/j.jibiod.2008.08.006.
 31. Kennedy, M. J., P. A. Collins, and R. Vella. 2003. Stability of bifenthrin in a commercial phenol-formaldehyde plywood glue. *The International Research Group on Wood Protection.* IRG/WP 03-30311.
 32. Larsson-Brelid, P. and M. Westin. 2010. Biological degradation of acetylated wood after 18 years in ground contact and 10 years in marine water. *The International Research Group on Wood Protection.* IRG/WP 10-40522.
 33. Larsson-Brelid, P., R. Simonson, Ö. Bergman, and T. Nilsson. 2000. Resistance of acetylated wood to biological degradation. *Holz Roh Werkst.* 58: 331~337.
 34. Leithoff, H. 2010. EVIPOL[®] and EVIPOL[®] 10TK Lab and field data on the efficacy of cyproconazole and its formulations. *The International Research Group on Wood Protection.* IRG/WP 10-30539.
 35. Li, S., J. Wang, and J. Li. 2010. Effects of *Cunninghamia lanceolata* heartwood extracts on the growth of wood decay fungi. *The International Research Group on Wood Protection.* IRG/WP 10-30527.
 36. Li, S., S. Li, and J. Wang. 2009. Synthesis of a rosin amide and its resistance to wood decay fungi. *The International Research Group on Wood Protection.* IRG/WP 09-30517.
 37. Lobb, P. and A. Siraa. 2010. Evaluation of formulation type on the efficacy of bifenthrin as a glueline termiticide for veneer based wood products. *The International Research Group on Wood Protection.* IRG/WP 10-40486.
 38. Lyon, F., M. F. Thevenon, A. Pizzi, and J. Gril. 2009. Resistance to decay fungi of ammonium borate oleate treated wood. *The International Research Group on Wood Protection.* IRG/WP 09-30505.
 39. Lyon, F., M. F. Thevenon, Y. Imamura, J. Gril, and A. Pizzi. 2007. Development of boron/linseed oil combination treatment as a low toxic wood protection: Evaluation of boron fixation and resistance to termites according to Japanese and European standards. *The International Research Group on Wood Protection.* IRG/WP 07-30448.
 40. Mai, C. and H. Militz. 2004. Modification of wood with silicon compounds. *Inorganic silicon compounds and sol-gel systems: a review.* *Wood Sci. Tech.* Vol. 37(5): 339~348.
 41. Mai, C. and H. Militz. 2004. Modification of wood with silicon compounds. *Treatment systems based on organic silicon compounds: a review.* *Wood Sci. Tech.* 37: 453~461.
 42. Manzoor, F., S. A. Mlik, B. M. Ahmed Shiday, A. Liaquat, and N. Naz. 2011. Termite resistance of different wood panels treated with Bifex[®] under laboratory and field trials. *The International Research Group on Wood Protection.* IRG/WP 11-10745.
 43. Matan, N. and N. Matan. 2007. Effect of cinnamon oil and clove oil against major fungi identified from surface of rubberwood (*Hevea brasiliensis*). *The International Research Group on Wood Protection.* IRG/WP 0730446.
 44. Matan, N. and N. Matan. 2008. Antifungal activities of anise oil, lime oil, and tangerine oil against moulds on rubberwood (*Hevea brasiliensis*). *International Biodeterioration and Biodegradation.* 62: 75~78.
 45. McIntyre, C. R. and M. A. Lake. 2011. Fixed borates anyone? *The International Research Group on Wood Protection.* IRG/WP 11-30563.
 46. Militz, H., B. C. Peters, and C. J. Fitzgerald. 2009. Termite resistance of some modified wood species. *The International Research Group on Wood Protection.* IRG/WP 09-40449.
 47. Millward, S. and P. Lobb. 2010. Comparison of bifenthrin formulations for their skin and eye irrita-

- tion potential using the pollen tube growth test. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30521.
48. Mohareb, A., J. Henry, E. Wozniak, and P. Gerardin. 2009. Effects of new fixative additives on leachability of boron wood preservatives. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-30507.
 49. Mohareb, A., J. Van Acker, and M. Stevens. 2002. Effect of protective additives on leachability and efficacy of borate treated wood. The International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 02-30290.
 50. Mohareb, A., M. F. Thevenon, E. Wozniak, and P. Gérardin. 2010. Effects of polyvinyl alcohol on leachability and efficacy of boron wood preservatives against fungal decay and termites attack. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30526.
 51. Mohareb, A., P. Sirmah, L. Desharnais, S. Dumarçay, M. Pétrissans, and P. Gérardin. 2010. Influence of extracts on durability of *Cupressus lusitanica* heartwood. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-10716.
 52. Molloy, C., W. Rae, S. Connor, T. Henderson, and A. Siraa. 2011. Physical properties of *Pinus radiata* veneers modified with hexamethoxymethyl melamine prepolymers. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-40551.
 53. Morrell, J. J., L. Bell, J. Norton, and C. Shaw. 2011. Investigating extraction of bifenthrin from composite wood products. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-20467.
 54. Morris, P. I., J. K. Grace, and K. Tsunoda. 2011. Ten year field tests of borate-treated wood against subterranean termites. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-30557.
 55. Moubarik, A., A. Pizzi, A. Allal, F. Charrier, and B. Charrier. 2009. Fungal decay resistance and durability of wood products made from borax-impregnated wood and bonded with corn starch and tannin adhesive. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-30494.
 56. Mourant, D., D. Yang, X. Lu, B. Riedl, and C. Roy. 2009. Copper and boron fixation in wood by pyrolytic resins. *Bioresource Technology* 100: 1442-1449.
 57. National Pesticide Information Center, 2013. <http://npic.orst.edu/factsheets/borictech.pdf>
 58. Obanda, N. D., F. T. Shupe, and M. H. Barnes. 2008. Reducing leaching of boron based wood preservatives-A review of research. *Bioresource Technology* 99: 7312~7322.
 59. Ogiso, K. and S. Saka. 1993. Wood-inorganic composites prepared by sol-gel process. II. Effects of ultrasonic treatments on preparation of wood-inorganic composites. *Mokuzai Gakkaishi* 39: 301~307.
 60. Panov, D. and N. Terziev. 2009. Study on some alkoxysilances used for hydrophobation and protection of wood against decay. *International Biodeterioration and Biodegradation* 63: 456~461.
 61. Przybylska, W., J. Zabielska-Matejuk, A. Stangiersk, and A. Skrzypczak. 2011. The study of fungicidal values and sorption processes of ionic liquids-potential wood preservatives on soils. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-30572.
 62. Romero, J. F. and K. G. Watson. 2007. Glue line use of bifenthrin in wood products. U.S. Patent US2007/0074640 A1. Washington, D.C.
 63. Rowell, R. M. 2005. Wood chemistry and wood composites. Edited by Roger M. Rowell. Taylor & Francis.
 64. Rowell, R. M. and D. V. Plackett. 1988. Dimensional stability of flakeboards made from acetylated *Pinus radiata* heartwood or sapwood flakes. *New Zeal J. For Sci.* 18: 124~131.
 65. Rowell, R. M., R. Simonson, S. Hess, D. V. Plackett, D. Cronshaw, and E. Dunningham. 1994. Acetyl distribution in acetylated whole wood and reactivity of isolated wood cell wall components to acetic anhydride. *Wood and Fibre Sci.* 26: 11~18.
 66. Saka, S. and T. Ueno. 1997. Several SiO₂ wood-inorganic composites and their fire resisting properties. *Wood Sci. Tech.* 31: 457~466.
 67. Saka, S., M. Sasaki, and M. Tanahashi. 1992. Woodinorganic composites prepared by sol-gel processing. I. Wood-inorganic composites with porous structure. *Mokuzai Gakkaishi*. 38: 1043~1049.
 68. Schultz, T. P., D. D. Nicholas, and S. Kelly. 2006. A nonleachable waterborne composition of resin acids and wood preserving organic biocides. U.S. Provisional Patent 60/743, 669, filed March 22, 2006.

69. Scown, D. K. and J. W. Creffield. 2009. Laboratory and field evaluation of laminated strand lumber treated with Borogard® ZB against termites. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 0930498.
70. Sharma, K., K. Kalpana, P. Gupta, M. J. Devi, V. Sharma, A. Kumar, B. Singh, and B.S. Rawat. 2009. Persistence and bioefficacy of bifenthrin as a termiticide in building foundations. Pesticide Research Journal 21(1): 92~96.
71. Shires, S., P. Heloir, B. Chen, and G. Rustenburg. 1996. New research data confirming the suitability of bifenthrin as a wood preservative. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 96-30116.
72. Singh, T. and A. P. Singh. 2010. Natural compounds a review of their use for wood protection. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30545.
73. Singh, T. and C. Chittenden. 2008. Antifungal activity of essential oils against common wood degrading/decaying fungi. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 08-30465.
74. Siraa, A., S. Milward, and C. Molloy. 2011. Biological properties of Pinus radiata veneers modified with hexamethoxymethyl melamine prepolymers. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-40552.
75. Sirmah, P., K. Iaych, B. Poaty, S. Dumarcay, and P. Gerardin. 2009. Effect of extractives on durability of Prosopis juliflora heartwood. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-30518.
76. Sukartana, P., J. W. Creffield, A. Ismanto, and N.E. Lelana. 2009. Effectiveness of a superficial treatment of bifenthrin to protect softwood framing from damage by subterranean and drywood termites in Indonesia. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-40443.
77. Temiz, A., G. Alfredsen, M. Eikenes, and N. Terziev. 2008. Decay resistance of wood treated with boric acid and tall oil derivatives. Bioresource Technology 99: 2102-2106.
78. Terziev, N., D. Panov, A. Temiz, S. Palanti, E. Feci, and G. Daniel. 2009. Laboratory and above ground exposure efficacy of silicon-boron treatment. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 09-30510.
79. Thevenon, M. F. and A. Pizzi. 2003. Polyborate ions' influence on the durability of wood treated with non-toxic protein borate preservatives. Holz Roh Werkst. 61: 457-464.
80. Thevenon, M. F., A. Pizzi, and J. P. Haluk. 1997. Non-oxic albumin and soja protein borates as ground-contact wood preservatives. Holz Roh Werkst. 55(5): 293-296.
81. 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.
82. Thevenon, M. F., G. Tondi, N. Leménager, S. Wieland, and A. Pizzi. 2011. Tannin resin-boron for outdoor wood protection and fire retardancy. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 11-30567.
83. Tomak, E. D., Ü. C. Yildiz, and A. Can. 2010. Treatment of scots pine wood with oil in water and water in oil emulsion systems: Effects on boron leaching and water absorption. The International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 10-30535.
84. Torr, K. M., A. P. Singh, and R. A. Franich. 2006. Improving stiffness of lignocellulosics through cell wall modification with chitosan melamine copolymers, New Zealand Journal of Forestry Science 36: 87~98.
85. Toussaint-Dauvergne, E., P. Souldounganga, P. Gerardin, and B. Loubinoux. 2000. Glycerol/glyoxal : a new boron fixation system for wood preservation and dimensional stabilization. Holzforschung 54(2): 123~126.
86. Watanabe, Y., R. Mihara, T. Mitsunaga, and T. Yoshimura. 2005. Termite repellent sesquiterpenoids from Callitris glaucophylla heartwood. Journal of Wood Science 51: 514~519.
87. Weining, C. and D. P. Kamdem. 1999. Bioefficacy of boric acid grafted onto wood. The International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 9930302.
88. Yang, D. Q. 2009. Potential utilization of plant and fungal extracts for wood protection. Forest Product Journal. 59: 97~103.

89. Yang, V. W. and C. A. Clausen. 2007. Antifungal effect of essential oils on Southern yellow pine. *International Biodeterioration and Biodegradation* 59: 302~306.
90. Yildiz, Ü. C. and E. Dizman. 2010. Combined effect of boric acid and waste oil treatment on boron leaching. *The International Research Group on Wood Protection*. IRG/WP 10-50268.
91. Yu, L. and J. Cao. 2009. Leaching performance, decay and termite resistance of wood treated with boron compounds incorporated with phenol-formaldehyde resin. *The International Research Group on Wood Protection*. IRC/WP 09-30503.
92. Yu, L. and J. Cao. 2011. Effect of P/F ratio, PF concentration and treating method on boron leaching from wood treated with PF modified boron compounds. *The International Research Group on Wood Protection*. IRG/WP 11-30559.