

# 저온 열처리 목재 표면의 분광학적 특성<sup>1</sup>

김 강 재<sup>2</sup> · 나 기 백<sup>3</sup> · 류 지 애<sup>3</sup> · 엄 태 진<sup>4,†</sup>

## Spectroscopic Characterization of Wood Surface Treated by Low-Temperature Heating<sup>1</sup>

Kang-Jae Kim<sup>2</sup> · Gi-Baek Nah<sup>3</sup> · Ji-Ae Ryu<sup>3</sup> · Tae-Jin Eom<sup>4,†</sup>

### 요 약

ISPM No. 15에 의거한 열처리 목재의 검증을 위한 연구로서 열처리 목재 표면의 분광학적 특성을 분석하였다. IR 스펙트럼 상에서는 다양한 작용기들이 확인되지만 수종간, 열처리 시간 및 보관 기간에 따른 특별한 차이를 발견하기 어려웠다. HBI(hydrogen-bonding intensity)는 보관 기간에 따른 열처리 목재의 변화는 관찰할 수 있지만 열처리 시간에 따른 변화는 관찰하기 어려웠다. 하지만 PCA score plot 상에서 수종 내에서 60분 혹은 90분의 열처리 시간에 따라 목재의 분류가 가능하였다. PCA에서 열처리 목재의 분류의 기준은 목재 내 리그닌의 방향족 환과 셀룰로오스의 C-H bending이었으며 이들 성분에 의해 ISPM No. 15로 열처리된 목재를 분류할 수 있었다.

### ABSTRACT

As a study for the verification of heat treated wood according to ISPM No. 15, the spectroscopic characteristics of the heat treated wood surface were analyzed. Various functional groups were observed on the IR spectrum, but it was difficult to find any particular difference between wood species, heat treatment time and storage period. HBI (hydrogen-bonding intensity) shows the change of the heat treated wood according to the storage time, but the change of wood with the heat treatment time was hard to be observed. On the PCA score plot, however, it was possible to sort the wood according to the heat treatment time of 60 minutes or 90 minutes in the species. The standards for classification of heat-treated wood in PCA were aromatic rings in lignin and C-H bending in cellulose, and these components were able to classify heat-treated wood by ISPM No. 15.

**Keywords:** ISPM No. 15, wood packaging materials, heat treatment, principal component analysis, moisture content

<sup>1</sup> Date Received April 30, 2018, Date Accepted May 18, 2018

<sup>2</sup> 경북대학교 농업과학기술연구소. Agricultural Science and Technology Research Institute, Kyungpook National University, 80 Daehakro, Daegu 41566, Republic of Korea

<sup>3</sup> 경북대학교 임산공학과. Department of Wood Science and Technology, College of Agriculture and Life Sciences, Kyungpook National University, 80 Daehakro, Daegu 41566, Republic of Korea

<sup>4</sup> 경북대학교 산림과학조경학부 임산공학전공. Major in Wood Science and Technology, School of Forestry, Sciences and Landscape Architecture, College of Agriculture and Life Sciences, Kyungpook National University, 80 Daehakro, Daegu 41566, Republic of Korea

† 교신저자(Corresponding author): 엄태진(e-mail: tjeom@knu.ac.kr, ORCID: 0000-0002-3752-9771)

## 1. 서 론

나무들, 팔레트, 나무 상자 및 완충재(화물을 고정하는 데 사용됨)를 포함한 수출입용 목재포장재에 존재하는 나무좀과 천공충 및 목재 미생물 등은 한 국가에서 다른 국가로 쉽게 이동된다(Brockerhoff *et al.*, 2006; Haack *et al.*, 2014; Zahid *et al.*, 2008).

목재포장재의 생물 보안 위험을 줄이기 위해 국제 식물 보호 협약은 식물 위생 조치 제 15호(International Standards for Phytosanitary Measures No. 15, ISPM No. 15)에 대한 국제 표준을 개발하여 많은 국가들이 이 표준을 채택하고 있다. 이 표준은 목재포장재의 폭이 3 cm 미만인 경우, 작은 조각의 껍질이 남아 있더라도 2차 피해를 줄이기 위해 박피를 재실시해야 한다고 규정하고 있으며 6 mm보다 넓은 목재포장재는 열처리(HT)되거나 메틸 브롬화물(MB)로 훈증을 실시하도록 하고 있다. 열처리는 목재 심부가 최소 56°C에 도달한 시점에서 30분 이상 유지해야 한다고 규정하고 있다. 이 규제 지침은 2013년 10월까지 78개 이상의 국가에서 적용되고 있다(Zahid *et al.*, 2008).

목재포장재는 ISPM No. 15 처리를 거치게 되면서 쉽게 식별 가능한 마크가 부착되게 된다. 국가 식물 보호기구(National Plant Protection Organizations, NPPOs)는 소독처리 업자가 표식을 사용하도록 허가하고, 정기적으로 업자의 소독처리 절차를 검사하고 감시할 책임이 있다. 처리 기준 미달, 무처리 및 ISPM No. 15 마크의 도용이 모두 가능하므로 ISPM No. 15에 따라 열처리된 목재포장재를 검증할 수 있는 진단법이 필요하다. 이러한 진단법을 개발하려면 무처리 목재와 ISPM No. 15 처리된 목재 사이에서 일관되게 변하는 하나 이상의 목재 특성이 확인되어야 한다.

일반 목재시료에서의 다양한 효소 및 당의 검출에 관한 연구(Leonowicz *et al.*, 1997a; Leonowicz *et al.*, 1997b; Sagisaka, 1972)는 많았지만 ISPM No. 15 처리 목재에서의 효소 및 당 관련 연구는 거의 없다. 일반적으로 56°C에서 목재를 처리하면 효소의 완전한 불활성화는 일어나지 않지만 활성을 감소시킬 수

있다는 보고가 있다(Iline *et al.*, 2013). 또한 Haack *et al.*(2014)은 미국으로 수입되는 ISPM No. 15 처리 목재포장재의 원산국과 유입되는 곤충의 종류에 대한 연구를 진행한 바 있다. 하지만 ISPM No. 15 처리가 되었다는 마크가 표식되어 있는 목재포장재 임에도 불구하고 곤충이나 균류의 유입이 발생된 경우가 있기 때문에 이러한 경우 ISPM No. 15 처리 유무를 검증할 수 있는 확실한 방법이 절실히 필요하다.

2002년 1월부터 시작된 우리나라의 열처리업체는 현재 700여 개 업체가 등록되어 있으며, 연간 50여개 업체가 증가하고 있는 추세이다. 목재포장재의 특성상 소독처리여부를 육안으로 확인하기는 불가능한 특성에 기인한 불법행위가 다수 발생하고 있다. 기존의 목재 열처리 여부 판정은 국내의 경우, 농림축산검역본부에서 승인한 열처리 업체의 소독처리마크 표시(Fig. 1)에만 의존하고 있다. 이에 무자격업체의 목재포장재 유통과정에서 소독하지 않은 목재에 위조한 소독처리마크를 임의로 표시하고 납품하는 등의 수출업체의 피해 사례가 발생하고 있다.

본 연구에서는 ISPM No. 15 처리 유무를 판단할 수 있는 검증법 개발을 위한 기초 연구로서 수출입 화물용 목재포장재로 주로 사용되는 목재를 수집하여 열처리 시간 및 보관 기간에 따른 목재 표면의 분광학적 특성을 비교하였다. 이를 통해 열처리 유무 및 불량 열처리 시료의 확인이 가능한지에 대해 검토하고자 한다.

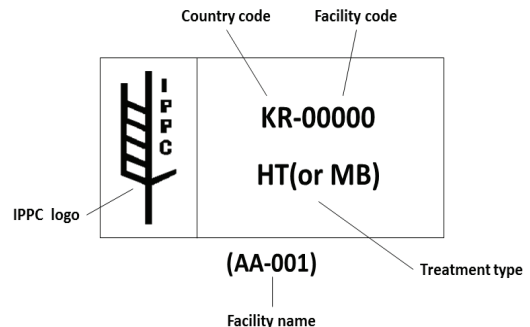


Fig. 1. Examples of disinfection treatment symbol based on ISPM No. 15.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

농림축산검역본부의 승인을 받은 국내의 A 목재 열처리업체로부터 국내에서 수출용으로 많이 사용되는 침엽수 수종 3종을 분양받아 본 연구에 사용하였다. 이 수종은 국내산 낙엽송(KOR Larch), 미국산 더글라스 피어(USA Douglas fir), 그리고 유럽산 가문비나무(EU Spruce)이며 실험을 위해 목재의 부위에 상관없이 무작위로 제재하여 사용하였다(Fig. 2). 사용된 목재의 크기는 8(가로) × 8(세로) × 3(높이) cm이다. 열처리 업체로부터 제공받은 각 수종의 기본적인 특징을 Table 1에 나타내었다.

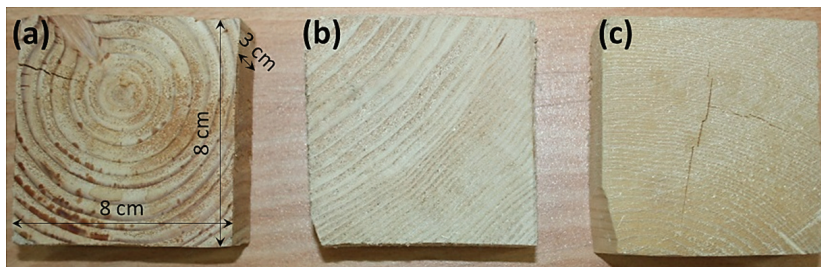
### 2.2. 목재의 열처리

ISPM No. 15 기준에 따른 열처리를 진행하는 목재 소독처리 설비는 대류 순환식 건조 형태를 띠고 있으며 설비 내부의 온도는 외부의 기온에 따라 상이하지만 일반적으로 70-90℃ 사이에서 2시간 가량

처리를 한다. 본 연구에서는 이와 유사한 환경에서 열처리를 실시하기 위해 분양받은 3종의 침엽수재를 80℃의 강제 순환식 건조기(LDO-150F, LabTech Co., Korea)에 넣고 10, 30, 60, 90분간 열처리를 실시하였다. 목재 열처리 업체에서는 원료(목재)의 크기가 8 × 8 cm의 두께와 폭을 가지며 길이는 100 cm 이상이 되는 것(혹은 목재 팔레트와 같은 완제품 형태)을 사용한다. 하지만 본 연구에서는 이보다 작은 시료를 사용하였기 때문에 2시간 미만의 조건에서도 충분히 ISPM No. 15에 부합하는 처리가 가능하여 최대 90분의 처리 시간을 설정하였다. 또한, 불량 열처리 목재가 ISPM No. 15 소독 처리 마크를 부착하는 등의 행위에 대하여 짧은 시간에서의 열처리에 대한 목재의 특성 변화를 관찰하기 위해 90분 미만의 열처리도 함께 진행하였다. 열처리가 완료된 각 시료들은 보관기간에 따라 저온 열처리 목재의 표면 특성이 어떻게 변화하는지를 확인하기 위하여 23±1℃ 및 10% 미만의 상대습도로 조절된 저온 배양기(HB-103L, Hanbaek Co., Korea)에서 4주간 보관하며 1주일마다 꺼내어 특성을 측정하였다.

**Table 1.** Basic information on three different types of wood used as packaging materials

General name	Larch	Douglas fir	Spruce
Scientific name	<i>Larix leptolepis</i> (Siebold&Zucc.) Gordon	<i>Pseudotsuga menziesii</i>	<i>Picea jezoensis</i>
Country	Korea	USA	EU
Specific gravity	0.51	0.53	0.41
Pre-treatment	Green wood	Fungicide treated	Kiln dried
Moisture content	25% ↑	about 25%	15% ↓



**Fig. 2.** Three kinds of wood specimens used for heat treatment. (a) KOR Larch, (b) USA Douglas fir, (c) EU Spruce

## 2.3. 측정

본 연구에서는 저온 열처리에 의한 목재 심부의 특성 변화를 관찰하지 않고 목재 표면의 특성을 분석하였다. 수출입용 목재포장재로 사용되는 주요 제품은 목재 팔레트로써 보통 원목으로부터 제품을 완성한 단계인 완제품의 형태로 열처리를 진행한다. 따라서 ISPM No. 15에 의거하여 처리된 목재의 간편한 검증을 위해서는 완제품의 파괴가 일어나지 않는 비파괴적인 방법을 선택하여야 한다. 이에 목재의 손상이 최대한 일어나지 않는 방법으로 열처리 유무를 관찰하기 위해 목재 표면에서 일어나는 변화를 중심으로 확인하고자 하였다.

### 2.3.1. 분광학적 특성

각 시간에 따라 열처리된 3종의 목재는 감쇠 전반사 적외선 분석기(Attenuated total reflection infrared spectroscopy, ATR-IR, Bruker Optics, Germany)를 이용하여 Table 2의 조건에 따라 측정하였다. 측정된 IR 스펙트럼 데이터로부터 피크 intensity를 이용하여 Široký *et al.*(2010)에서 제시된 방법에 따라 TCI (total crystallinity index)와 HBI(hydrogen-bonding intensity)를 계산하였다. TCI는 셀룰로오스의 C<sub>6</sub>에 위치한 CH<sub>2</sub>OH 유래의 CH<sub>2</sub>기를 나타내는 2,893 cm<sup>-1</sup>대(Kalutskaya and Gusev, 1980; Liang and Marchessault, 1959)와 1,364 cm<sup>-1</sup>대의 셀룰로오스 내 C-H bending 피크(Liang and Marchessault, 1959;

**Table 2.** Specifications for analysis of ATR-IR spectrometer

Content	Information
Instrument	Attenuated total reflection infrared spectroscopy
Model	Alpha-P model, Bruker Optics, Germany
Resolution	2 cm <sup>-1</sup>
Scan number	16 times
Wavenumber range	4,000 - 400 cm <sup>-1</sup>

Schwanninger *et al.*, 2004)의 비로 계산되었으며 HBI는 주로 셀룰로오스의 분자간 수소결합(3,342 cm<sup>-1</sup>)을 나타내는 수산기 영역(Kalutskaya and Gusev, 1980; Liang and Marchessault, 1959) 및 수산기의 plane deformation을 나타내는 1,336 cm<sup>-1</sup>대(Fengal, 1993)의 비로 계산되었다.

### 2.3.2. 물리적 특성

시간에 따라 열처리된 3종류의 목재는 목재 수분계(HM-520, KETT, Japan)를 이용하여 목재 표면으로부터 함수율을 무작위로 10군데 측정된 후 평균값을 계산하였다. 열처리 시간에 따른 목재 표면의 소수화 정도를 확인하기 위해 접촉각 측정기(Phoenix 150, Surface Electro Optics, Korea)를 이용하여 약 10 µL의 증류수를 적하시켜 접촉각을 측정하였으며 이 과정을 10회 반복 수행하였다.

### 2.3.3. 화학계량학적 특성

본 연구에서의 열처리된 목재 시료는 보관 초기 보다 보관기간이 4주가 지난 후 그 변화를 관찰하기가 더욱 어렵다. 따라서 본 연구에서는 4주가 지난 후의 열처리 목재 시료로부터 화학계량학적 특성을 비교하고자 하였다. 본 연구에서는 다변량 분석(chemometric analysis) 중 주성분분석(principal component analysis, PCA)을 실시하였다. 주성분 분석을 위한 데이터는 ATR-IR을 사용하여 각 시료당 반복 측정된 10개씩의 스펙트럼 데이터이다. 수집된 모든 스펙트럼 데이터는 Savitzky-Golay 알고리즘(Savitzky and Golay, 1964)을 이용하여 5차 다항식에 의해 2차 미분하는 것으로 주성분 분석 전처리를 완료하였다. 2차 미분으로 전처리된 시료들의 스펙트럼 데이터는 Unscrambler® Ver. 9.8(CAMO Software Inc., Norway)로 분석하였다. 주성분 분석은 전체영역(4,000-400 cm<sup>-1</sup>), 수분 영역(3,650-3,250 cm<sup>-1</sup>), 카르보닐기 및 카르복실기 영역(1,800-1,600 cm<sup>-1</sup>) 및 전섬유소 및 리그닌 영역(1,650-1,350 cm<sup>-1</sup>)으로 나누어 분석하였으며 이 중 PCA 분류가 뚜렷이 나타나는 영역인 1,650-1,350 cm<sup>-1</sup>의 결과를 본 연구에 제시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 열처리 시간과 보관 기간에 따른 목재의 분광학적 특성

열처리 시간에 따라 열처리된 3종류의 목재 시료

를 4주간 항온 상태로 보관하면서 매주 ATR-IR 스펙트럼을 측정하였다. 그 중 열처리 직후와 4주간의 보관 기간에 따른 3종류 목재 시료의 IR 스펙트럼들을 Fig. 3에 도시하였으며 IR 스펙트럼으로부터 각각의 흡수밴드에 해당하는 작용기를 Table 3에 나열하였다. 열처리에 의해 변화될 수 있는 셀룰로오스에 상

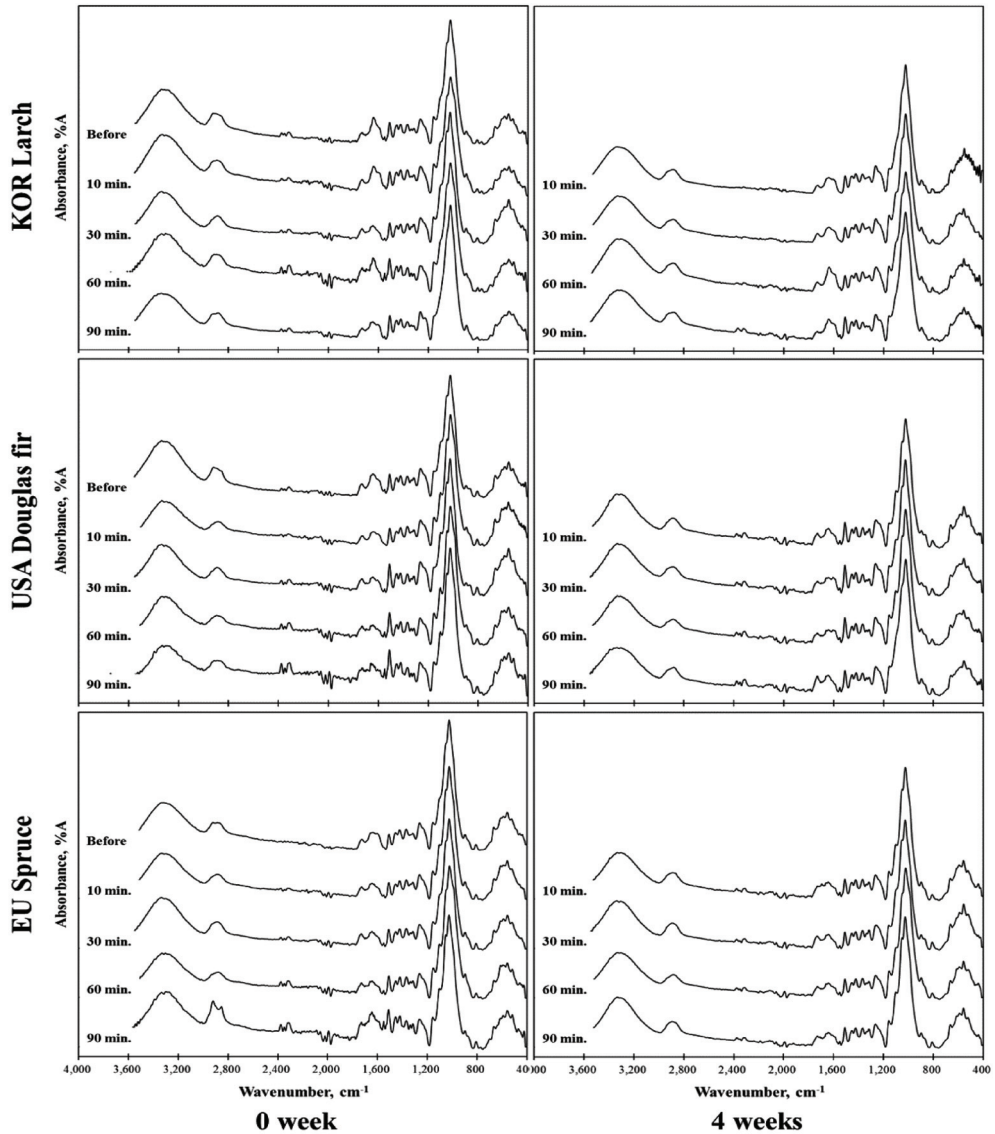


Fig. 3. IR spectra of woods according to heat treated time.



**Table 3.** Assignment of Absorption bands and their interpretation for wood in IR wavenumber region

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Interpretation	Reference
3,375-3,340	O(3)H...O(5) intramolecular hydrogen bond in cellulose	(Carrillo <i>et al.</i> , 2004; Liang and Marchessault, 1959; Schwanninger <i>et al.</i> , 2004)
3,000-2,842	C-H stretch in cellulose II	(Carrillo <i>et al.</i> , 2004; Liang and Marchessault, 1959; Oh <i>et al.</i> , 2005; Schwanninger <i>et al.</i> , 2004)
1,730-1,725	C=O valence vibration of acetyl- or COOH-groups	(Fengal, 1993)
1,738-1,709	C=O stretch in unconjugated ketones, carbonyl and ester	(Schwanninger <i>et al.</i> , 2004)
1,685-1,655	C=O stretch	(Park <i>et al.</i> , 2017; Schwanninger <i>et al.</i> , 2004)
1,515-1,505	Aromatic skeletal vibrations in lignin	(Faix, 1991)
1,435	C-O-H bending	(Schwanninger <i>et al.</i> , 2004)
1,430-1,416	CH <sub>2</sub> scissoring at C(6) in cellulose II	(Carrillo <i>et al.</i> , 2004; Liang and Marchessault, 1959; Nelson and O'Connor, 1964; Oh <i>et al.</i> , 2005; Schwanninger <i>et al.</i> , 2004)
1,364	Symmetric C-H bending	(Liang and Marchessault, 1959; Schwanninger <i>et al.</i> , 2004)
1,338-1,335	O-H in-plane deformation	(Carrillo <i>et al.</i> , 2004; Nelson and O'Connor, 1964; Schwanninger <i>et al.</i> , 2004)
1,325-1,300	Phenolic OH in lignin	(Faix, 1991)
905-892	C(1)-O-C(4) valence vibration of β-glycosidic link	(Carrillo <i>et al.</i> , 2004; Colom and Carrillo, 2002; Liang and Marchessault, 1959; Nelson and O'Connor, 1964; Schwanninger <i>et al.</i> , 2004)

응하는 흡수 밴드(3,375-3,340 cm<sup>-1</sup>, 3,000-2,842 cm<sup>-1</sup>, 1,435 cm<sup>-1</sup>, 1,430-1,416 cm<sup>-1</sup>, 1,364 cm<sup>-1</sup>, 1,338-1,335 cm<sup>-1</sup>, 905-892 cm<sup>-1</sup>)는 수증, 열처리 시간 및 보관 기간에 관계없이 유사한 패턴을 보였다. 목재의 헤미셀룰로오스에 해당하는 흡수 밴드(1,730-1,725 cm<sup>-1</sup>, 1,738-1,709 cm<sup>-1</sup>, 1,685-1,655 cm<sup>-1</sup>)와 리그닌의 흡수밴드(1,515-1,505 cm<sup>-1</sup>, 1,325-1,300 cm<sup>-1</sup>)도 80°C 정도의 저온 열처리에 의해서는 큰 변화는 보이지 않았다. 따라서 Široký *et al.*(2010)이 제시한 IR peak intensity로부터 계산된 TCI (total crystallinity index) 및 HBI (hydrogen-bonding intensity)를 적용해 보고자 하였다.

Fig. 4는 ATR-IR로 측정된 IR 스펙트럼의 특정 피크 intensity를 이용하여 TCI와 HBI를 측정된 결과이다. TCI와 HBI는 IR 스펙트럼 데이터로부터 피크 intensity를 이용하여 결정화 지수 및 수소결합 지수의 확인 및 변화를 관찰할 수 있는 간단한 방법

이다. TCI의 경우, 수증에 따라 약간의 TCI 차이는 발생하지만 열처리 시간과 보관 기간에 따른 TCI의 극적인 변화는 관찰하기 어려웠다. 이는 70-90°C의 온도 조건에서 열처리 시간을 증가시키더라도 셀룰로오스의 비결정영역의 파괴는 일어나기 쉽지 않다는 것이다. Ryu *et al.*(2017)이 연구한 이전의 결과에서 저온 열처리 시간을 달리하여 처리한 목재의 holocellulose 함량 및 α-cellulose 함량의 큰 변화는 일어나지 않았다는 결과와도 일치한다. 하지만 HBI에서는 보관 기간이 경과할수록 열처리 시간에 관계없이 증가하는 결과를 확인할 수 있다. HBI의 증가 이유가 보관 환경이 상온의 건조한 조건이기 때문에 열처리된 목재 표면이 외부의 습도와 동일하게 유지되려 하므로 목재 표면에서의 점차 건조해져 수소결합이 증가한 것으로 예상할 수 있다. 이러한 결과는 열처리 시간과 보관 기간에 따른 목재의

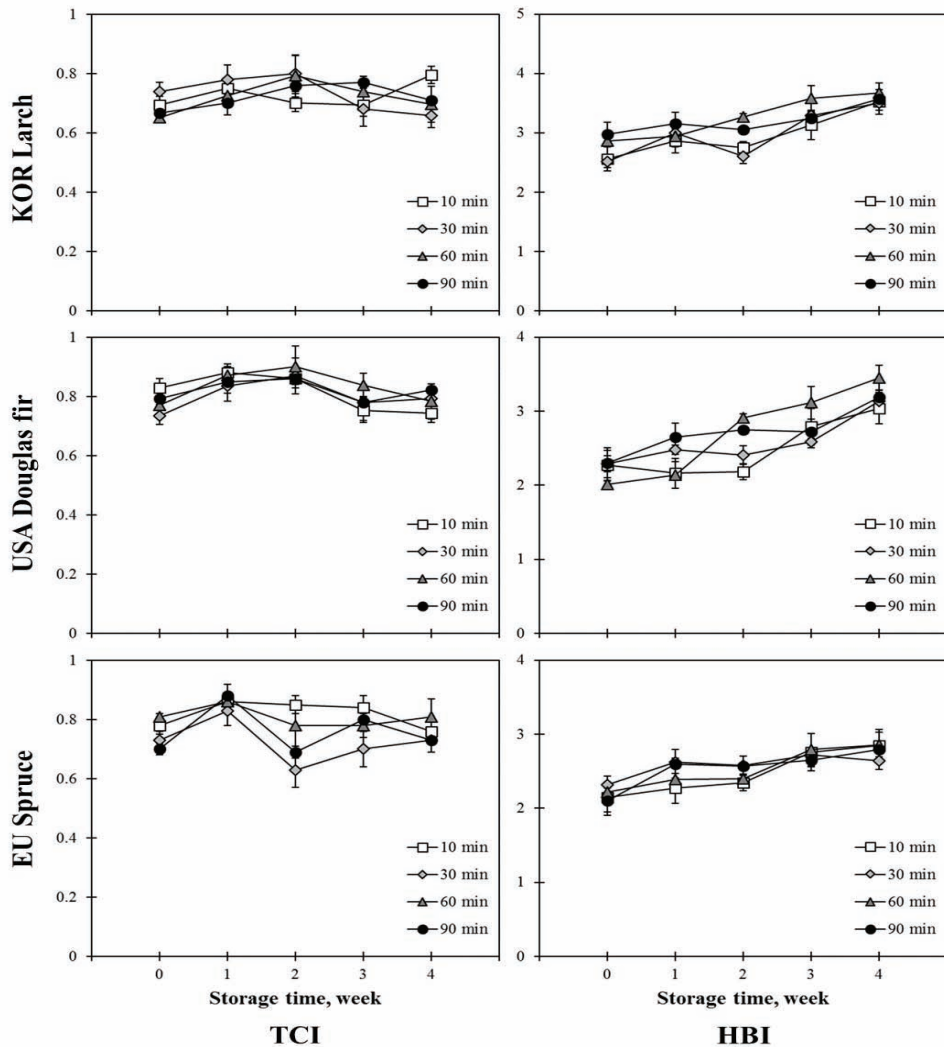


Fig. 4. IR spectra of woods according to heat treated time.

평균함수율을 측정 결과에서도 확인할 수 있다. 따라서, 목재의 저온 열처리에 의한 목재 표면의 화학적 변화는 관찰하기 어려우며 오히려 목재 표면의 수분 변화에 따른 변화가 주로 나타났다고 볼 수 있다.

### 3.2. 열처리 시간과 보관 기간에 따른 목재의 물리적 특성

Fig. 5는 열처리 시간과 보관 기간에 따른 목재의

평균함수율을 측정한 결과이다. 전처리가 실시되지 않은 국내산 낙엽송과 미국산 더글라스 피는 25% 전후의 초기 함수율을 보였으며 kiln drying이 실시된 유럽산 가문비나무는 15%를 전후하는 평균함수율을 보였다. 각각의 시료들은 보관 기간에 따라 외부 환경과의 수분 함량을 유지하기 위해 점차 함수율이 감소하였다. 4주 후에는 수종과 열처리 시간과 관계없이 모두 5% 수준의 평균함수율을 보였다. 이는 앞선 Fig. 4의 HBI가 보관 기간에 따라 상승하는 결과와도 일치하였다.

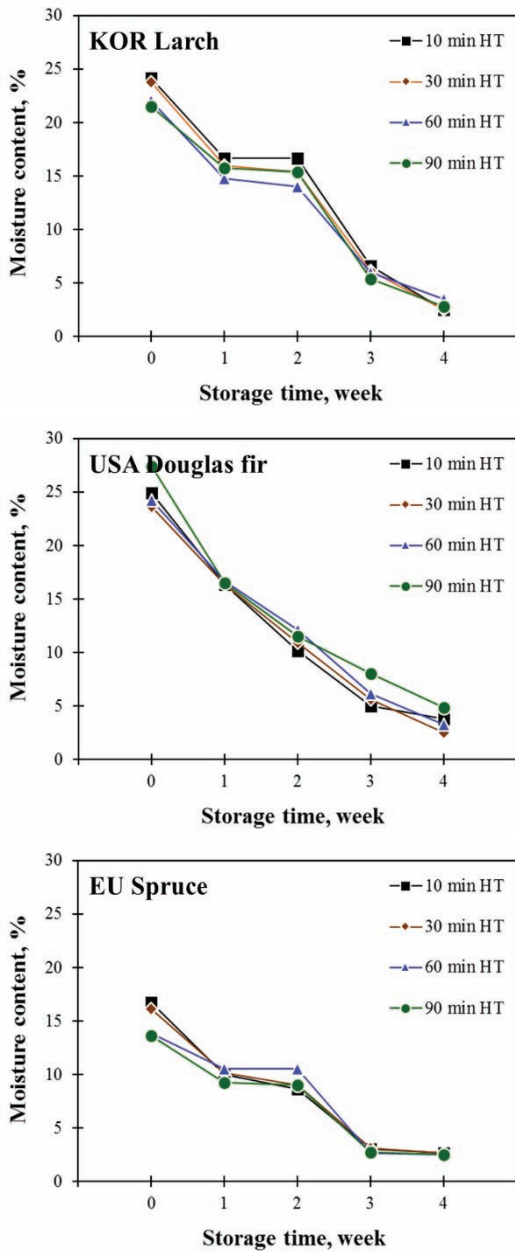


Fig. 5. Surface moisture content of woods according to heat treated time.

목재가 열처리됨에 따라 목재 표면의 소수화 정도를 확인하기 위해 측정된 접촉각의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 접촉각의 결과는 Fig. 6의 함수율에

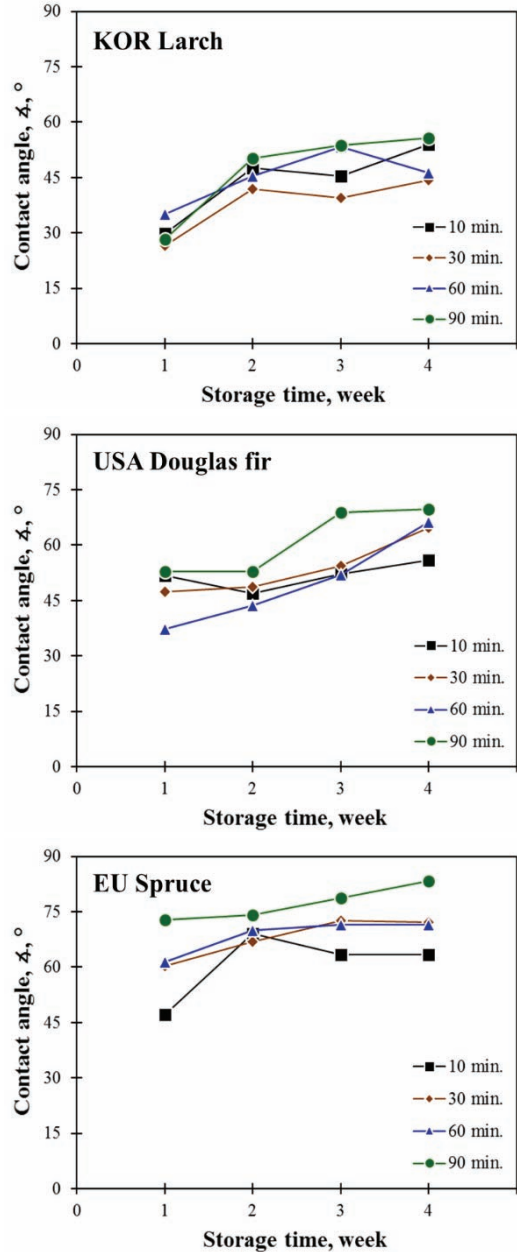


Fig. 6. Surface contact angle of woods according to heat treated time.

비례하는 것으로 확인되었다. 수중에 관계없이 보관 기간이 증가할수록 표면이 건조되면서 접촉각은 상승하였다. 수중별로 확인하면 국내산 낙엽송의 접촉



각이 4주의 보관 기간에도 가장 낮은 수치(약 60°)를 보였으며 전처리가 이루어진 유럽산 가문비나무는 초기 접촉각과 보관 후의 접촉각 모두 가장 높은 값을 나타냈다.

함수율과 접촉각 모두 목재의 열처리 시간에 의한 영향보다는 보관 기간에 따른 영향을 더욱 많이 받는 것으로 보인다. 따라서 저온의 열처리에 의한 목재는 물리적 특성에 영향을 미치지 않는 것으로 결론 내릴 수 있다.

### 3.3. 열처리 시간에 따른 목재의 화학계량학적 특성

ISPM No. 15에 의거하여 열처리한 목재들을 4주간의 보관 기간을 거친 후 측정된 IR 스펙트럼들로부터 분석한 PCA score plot을 Fig. 7에 나타내었다. 3종류의 목재 시료들은 전처리에 따라 상이한 PCA 결과를 보였다. kiln drying과 같은 전처리가 진행된 유럽산 가문비나무는 60분 이상의 열처리를 진행하였을 때 열처리 전후에 따른 분류가 확인되었다. 이는 kiln drying과 같은 전처리에 의해 이미 한차례 건조가 이루어졌기 때문에 60분의 열처리 시간에도 PCA 상에서 분류가 가능하였다. 하지만 전처리가 한 차례 진행되었기 때문에 ISPM No. 15 처리를 하여도 확인한 성분의 변화는 관찰하기 어려웠다. 반면에, 전처리가 진행되지 않았거나 방미 처리만 진행된 국산 낙엽송과 미국산 더글라스 피의 경우에는 90분의 ISPM No. 15 처리가 진행된 후에야 열처리 전·후에 대한 score plot에서의 분류가 가능하였다. 일반적으로 열처리 업체에서 실시하는 소독 처리는 계절에 따라 70-90℃의 조건에서 2시간 이상 진행한다. 본 연구의 시료는 열처리 업체의 제품(목재 시료)에 비해 작은 크기로 진행하였기 때문에 다소 짧은 시간(90분)에도 열처리의 효과를 확인할 수 있었다. 하지만 10분이나 60분과 같은 짧은 열처리 시간에서는 수중에 관계없이 열처리의 효과를 검증할 수 없었다. 다시 말해 열처리 시간이 짧은 시료는 열처리를 하지 않은 것과 유사한 분류 패턴을 보이기 때문에 열처리 유무나 미흡한 열처리를 진행한

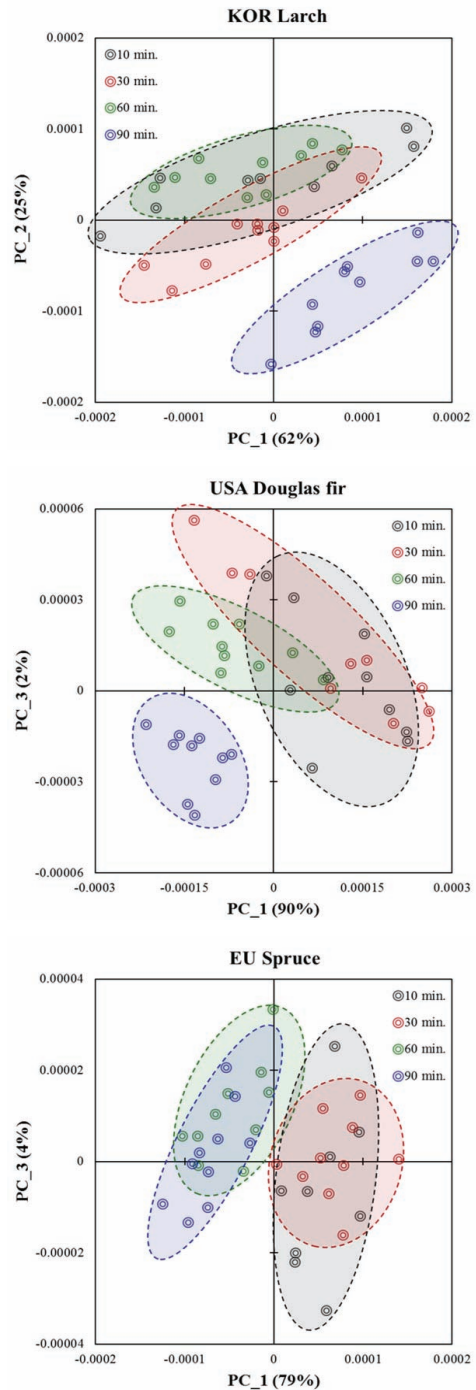
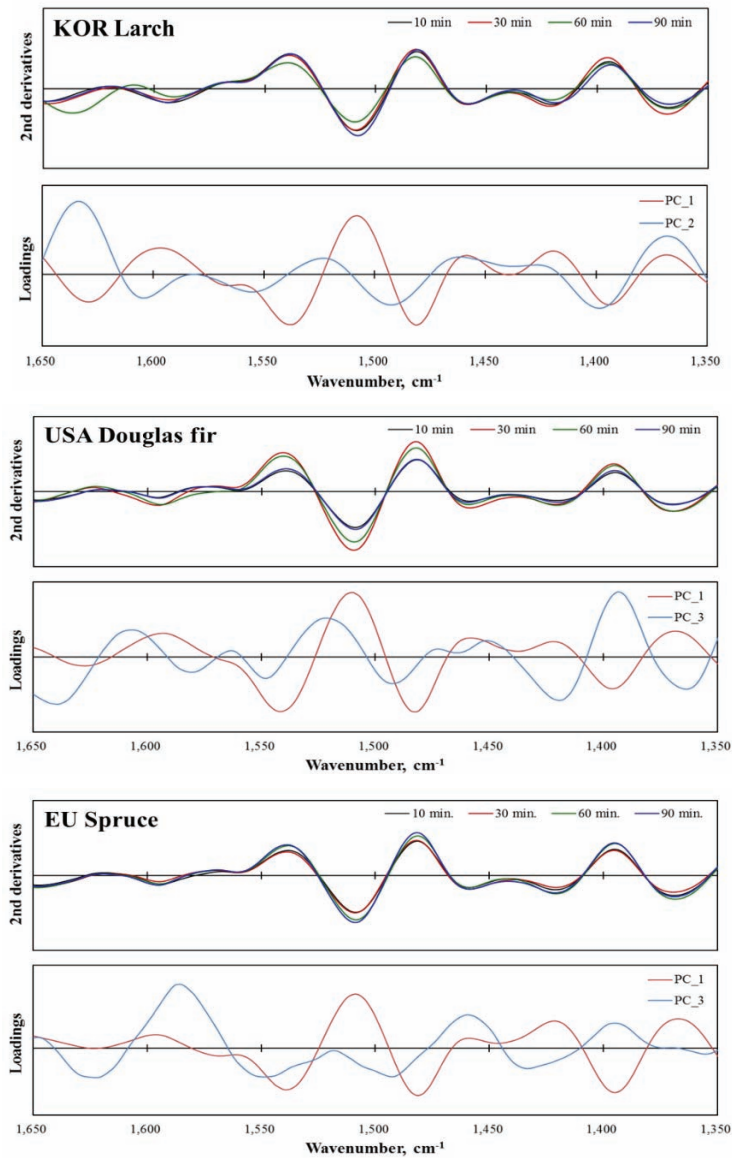


Fig. 7. IR-PCA score plots of heat treated wood samples after storage time of 4 weeks.



**Fig. 8.** Component identification from IR-PCA of heat treated woods after storage time of 4 weeks.

시료와 제대로 된 열처리가 진행된 시료를 구별하는데 IR-PCA 시스템이 도움이 된다고 할 수 있다.

Fig. 7로부터 얻어진 PCA score plot 상의 분류 패턴이 어떤 성분에 의해 나타났는지 확인하기 위하여 Fig. 8과 같이 2차 미분 데이터와 PCA loading 값을 비교하였다. Loading 값은 PCA를 통해 얻어진

새로운 변수(principal component, PC)에 대하여 기존의 변수(IR spectrum)가 얼마나 기여하는지를 나타내는 것이다(Hwang *et al.*, 2015). 2차 미분으로 처리된 열처리 목재 시료는 각각 PC\_1/PC\_2(국내산 낙엽송), PC\_1/PC\_3(미국산 더글라스 퍼) 및 PC\_1(유럽산 가문비나무)을 기준으로 분류되었기 때문

에 각각의 loading 값과 2차미분 데이터를 함께 비교하였다. 3종의 열처리 목재 시료 모두 PC\_1에서는 1,515  $\text{cm}^{-1}$ 에 해당하는 리그닌의 방향족 환과 1,430-1,416  $\text{cm}^{-1}$ 의 셀룰로오스 C(6)의  $\text{CH}_2$ 가 나타났다. 하지만 1,430-1,416  $\text{cm}^{-1}$ 의 영역은 열처리 시간에 따라 큰 차이를 보이지 않고 있다. 국내산 낙엽송과 미국산 더글라스 피에서 나타나는 PC\_2와 PC\_3는 셀룰로오스의 C-H bending에 해당된다. 즉, 열처리 시간에 따라 리그닌의 방향족 환과 셀룰로오스의 C-H bending에 의해 열처리 목재의 분류가 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 PC\_1과 PC\_2/PC\_3에 해당하는 리그닌의 방향족 환과 셀룰로오스의 C-H bending이 목재의 열처리에 어떠한 영향을 미쳤는지에 대한 추가적인 연구는 필요할 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

ISPM No. 15에 의거하여 처리한 목재의 열처리 여부 검증을 위한 연구로 분광학적 특성을 중심으로 연구하였다. IR 스펙트럼 상에서는 다양한 작용기들이 확인되지만 수종간, 열처리 시간 및 보관 기간에 따른 특별한 차이를 발견하기 어려웠다. 그래서 IR 스펙트럼 데이터로부터 HBI를 계산하여 열처리 시간과 보관 기간에 따른 변화를 관찰하였다. 보관 기간에 따라 HBI는 점차 상승하였으며 이를 평균함수율과 접촉각을 통해 확인할 수 있었다. 보관 기간에 따른 열처리 목재의 변화는 관찰할 수 있지만 열처리 시간에 따른 변화는 관찰하기 어려웠다. 따라서 IR 스펙트럼으로부터 2차 미분 데이터를 얻고 이를 PCA에 적용하였다. PCA score plot 상에서 수종 내에서 60분 혹은 90분의 열처리 시간에 따라 목재의 분류가 가능하였다. 분류의 기준은 목재 내 리그닌의 방향족 환과 셀룰로오스의 C-H bending이었으며 이 성분들에 의해 목재의 열처리 여부를 확인할 수 있었다. 하지만 이 두 성분이 ISPM No. 15에 해당하는 저온 열처리에 어떠한 변화나 영향을 보이는지에 대한 추가적인 연구는 필요하다.

## 사 사

본 연구는 농림축산검역본부 학술연구용역과제 연구비를 지원받아 수행되었습니다.

## REFERENCES

- Brockhoff, E.G., Bain, J., Kimberley, M., Knížek, M. 2006. Interception frequency of exotic bark and ambrosia beetles (Coleoptera: Scolytinae) and relationship with establishment in New Zealand and worldwide. *Canadian Journal of Forest Research*. 36(2): 289-298.
- Carrillo, F., Colom, X., Suñol, J.J., Saurina, J. 2004. Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lycell and viscose-type fibers. *European Polymer Journal* 40(9): 2229-2234.
- Colom, X., Carrillo, F. 2002. Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment. *European Polymer Journal* 38(11): 2225-2230.
- Faix, O. 1991. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. *Holzforschung*. 45(s1): 21-27.
- Fengal, D. 1993. Influence of water on the OH valency range in deconvoluted FTIR spectra of cellulose. *Holzforschung* 47(2): 103-108.
- Haack, R.A., Britton, K.O., Brockerhoff, E.G., Cavey, J.F., Garrett, L.J., Kimberley, M., Lowenstein, F., Nuding, A., Olson, L.J., Turner, J., Vasilaky, K.N. 2014. Effectiveness of the International Phytosanitary Standard ISPM No. 15 on reducing wood borer infestation rates in wood packaging material entering the United States. *PLOS ONE*. 9(5): e96611(1-15).
- Hwang, S.W., Lee, W.H., Horikawa, Y., Sugiyama, J. 2015. Chemometrics approach for species identification of *Pinus densiflora* Sieb. Et Zucc. and *Pinus densiflora* for. *erecta* Uyeki. *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 43(6):

- 701-713.
- Kalutskaya, E.P., Gusev, S.S. 1980. An infrared spectroscopic investigation of the hydration of cellulose. *Polymer Science U.S.S.R.* 22(3): 550-556.
- Leonowicz, A., Cho, N.S., Wasilewska, M.W., Rogalski, J., Luterek, J. 1997a. Enzymes of white-rot fungi cooperate in biodeterioration of lignin barrier. *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 25(2): 1-20.
- Leonowicz, A., Gianfreda, L., Rogalski, J., Jaszek, M., Luterek, J., Wasilewska, M.W., Malarczyk, E., Dawidowicz, A., Fink-Boots, M., Ginalska, G., Staszczak, M., Cho, N.S. 1997b. Appearance of laccase in wood-rotting fungi and its inducibility. *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 25(3): 29-36.
- Liang, C.Y., Marchessault, R.H. 1959. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. I. Hydrogen bond in native cellulose. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 37(132): 385-395.
- Nelson, M.L., O'Connor, R.T. 1964. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose. *Journal of Applied Polymer Science* 8(3): 1311-1324.
- Oh, S.Y., Yoo, D.I., Shin, Y., Kim, H.C., Kim, H.Y., Chung, Y.S., Park, W.H., Youk, J.H. 2005. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research* 340(15): 2376-2391.
- Park, S.Y., Kim, J.C., Kim, J.H., Yang, S.Y., Kwon, O., Yeo, H., Cho, K.C., Choi, I.G. 2017. Possibility of wood classification in Korean softwood species using near-infrared spectroscopy based on their chemical compositions. *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 45(2): 202-212.
- Ryu, J.A., Nah, G.B., Kim, K.J., Eom, T.J. 2017. Chemical and chemometrical analysis of heat treated wood materials for import and export cargo. 2017 Proceeding of Fall Conference of the Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry, p. 44.
- Sagisaka, S. 1972. Decrease of glucose 6-phosphate and 6-phosphogluconate dehydrogenase activities in the xylem of *Populus gelrica* on budding. *Plant Physiology* 50(6): 750-755.
- Savitzky, A., Golay, M.J.E. 1964. Smoothing and differentiation of data simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry* 36(8): 1627-1639.
- Schwanninger, M., Rodrigues, J.C., Pereira, H., Hinterstoisser, B. 2004. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy* 36(1): 23-40.
- Široký, J., Blackburn, R.S., Bechtold, T., Taylor, J., White, P. 2010. Attenuated total reflectance fourier-transform infrared spectroscopy analysis of crystallinity changes in lyocell following continuous treatment with sodium hydroxide. *Cellulose* 17(1): 103-115.
- Zahid, M.I., Grqurinic, C.A., Walsh, D.J. 2008. Quarantine risks associated with solid wood packaging materials receiving ISPM 15 treatments. *Australian Forestry* 71(4): 287-293.