

柳杉木醋液處理之木材耐腐朽性及化學結構變化

莊純琍* 盧崑宗**

關鍵字：柳杉，木醋液，耐腐朽性，木塊試驗，化學結構變化

摘要

本研究探討以機械窯將柳杉製成木醋液，將其以分配法分離成乙醚萃取木醋液、酸性物質、酚性物質及中性物質等 4 大類物質，再以柳杉邊材為試材之木塊腐朽試驗法，進行 90 天，評估不同濃度之此 4 類有機物質對白腐菌 *Lenzites betulina* 與褐腐菌 *Laetiporus sulphureus* 之耐腐朽性，同時以傅立葉紅外線光譜 (FT-IR) 及熱重量分析 (TGA) 分析腐朽木材之化學結構變化。試驗結果顯示，以濃度 1.0% 之中性物質處理材對白腐菌 *L. betulina* 的耐腐朽性最佳，而以 1.0% 之酚性物質對褐腐菌 *L. sulphureus* 的耐腐朽性最為優良，然其耐腐朽效果仍略低於市售銅、烷基銨化合物系 (Alkaline copper quaternary, ACQ) 防腐劑。根據 FT-IR 分析結果，以 1% ACQ 及中性物質可保護木材中之木質素及纖維素不易被白腐菌破壞；又以 1.0% 之 ACQ 及酚性物質處理材中之纖維素受到褐腐菌破壞較輕微。再由 TGA 分析結果，更進一步確認以 1% 之 ACQ 及酚性物質處理者，木材受褐腐菌腐朽較輕微。

Decay Resistance and Chemical Structure Changes of Wood with *Cryptomeria Japonica* Vinegars Treatment

Chun-Li Chung* Kun-Tsung Lu**

KEYWORDS: *Cryptomeria Japonica*, Wood Vinegar, Decay Resistance, Wood Block Test, Chemical Structure Change

ABSTRACT

In this study, the wood vinegar was made from *Cryptomeria japonica* using steel kiln. The 4 kinds of fractions including ether-extracted wood vinegar, acidic, phenolic and neutral compounds of wood vinegar were obtained by partition method. The decay resistance of white-rot fungus, *Lenzites betulina* and brown-rot fungus, *Laetiporus sulphureus* with different concentrations of the 4 kinds organic compounds by wood block test of 90 days using *C. japonica* sapwood as tested wood materials was evaluated as well as the chemical structure changes of the decay wood was also analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that the 1.0% neutral compounds and 1.0% phenolic compounds had the best decay resistance for white-rot fungus, *L. betulina* and brown-rot fungus, *L. sulphureus* respectively, however, there were slightly inferior to that of commercial ACQ agent. According to the FT-IR analysis, the 1.0% ACQ and neutral compounds could protect the lignin and cellulose of wood avoiding destroying by the *L. betulina* fungus. In addition, the cellulose of 1.0% ACQ and phenolic compounds treated wood was only slightly destroyed by the *L. sulphureus* fungus and the result was also conformed to the TGA analysis.

收件日期：2018.08.16；接受日期：2019.01.03

*國立中興大學森林學系碩士

Master, Department of Forestry, National Chung Hsing University, Taiwan

**國立中興大學森林學系教授 (通訊作者 Email:lukt@nchu.edu.tw)

Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University, Taiwan

DOI:10.3966/101632122019030107004

一、前言

木材是天然可再生並具固碳功能的建材、家具及工藝品材料，近年林務局開始倡議台灣國產木材，將 2016 年定調為國產材元年，希望重振台灣林業打造國產材品牌，除政策上提高木材自給率，制定木竹材產銷履歷農產品驗證（TAP）制度及鼓勵林農申請國際森林管理委員會（Forest Stewardship Council, FSC）永續經營相關規範認證外，更積極推廣國產木材的多元利用，但木材在保存不良的環境下易受腐朽菌侵蝕而瓦解，除了白蟻危害之外，這也是台灣在推廣木構建築最受詬病之處。

我國常用的木材防腐劑以水溶性藥劑為主，但以往最常使用的鉻砷酸銅（Chromated copper arsenate, CCA）防腐劑，因含具毒性的砷，我國於 2006 年全面禁用於居家用途。目前最常使用者為銅、烷基銨化合物系（Alkaline copper quaternary, ACQ），或銅、硼、唑化合物系（Copper azole, CuAz），雖然防腐效果良好，但屬石化資源產品，仍有耗能製造及對環境污染的疑慮。因此，由高效能、低毒性及環境保護的觀點，從天然再生材料中提取製造，並開發生物防腐劑是今後木材防腐劑發展的重點。

木醋液為製備木炭過程中，將所產生之濕煙加以冷凝收集之液體，呈現透明黃褐色液體，主要成分中 80-90% 為水，其它尚包含 10-20% 有機成分，其中又以醋酸為主，其餘約 200 種有機成分（Mu, et al., 2003; Sulaiman, et al., 2005）；有機成分大致可分為酸性物質（Acidic components）、酚性物質（Phenolic components）及中性物質（Neutral components）等三大類。在木醋液應用之相關文獻中，提及木醋液具有抑菌性（Lu, et al., 2007; Nakai, et al., 2007; Velmurugan, et al., 2009），又木醋液組成分之酚性物質如 4-乙基-2-甲氧基酚（4-Ethyl-2-methoxyphenol）及 4-丙基-2-甲氧基酚（4-Propyl-2-methoxyphenol）已被證實具有良好之抗真菌活性（池上等，1998），但甚少文獻提及木醋液對於抗木材腐朽菌之活性，僅見 Kartal 等人（2004）以柳杉木醋液評估抗木材腐朽

菌活性，結果顯示木醋液濃度為 0.1% 時，對白腐菌 *Trametes versicolor* 及褐腐菌 *Fomitopsis palustris* 之抑制率分別為 27.5 及 47.5%。為進一步了解木醋液中之酸性、酚性及中性物質中，以何種物質對抗木材腐朽菌具有功效，本研究將國產及日本產柳杉以機械窯製造之木醋液分別靜置 6 個月與 3 個月後，再經乙醚萃取後之不含水分木醋液，及將木醋液以分配法萃取出酸性物質、酚性物質與中性物質等分離部（莊純琍及盧崑宗，2015）；試驗結果發現，台灣產與日本產柳杉木醋液之含水率介於 85.0-88.4%，Gardner 色值約 11.0，比重介於 1.0320-1.0369，pH 值約 2.4，有機酸含量介於 4.66-5.28%，溶解焦油含量則介於 2.72-3.00%；台灣產與日本產柳杉木醋液各分離部，均以酚性物質含量最高，酸性物質次之，而以中性物質最少。台灣產與日本產柳杉木醋液有機成分以醋酸含量最多；各分離部之酸性物質均以醋酸含量最高，丙酸及丁酸次之；酚性物質均以酚含量最高，其他尚有 2-甲氧基酚、3-甲基酚等；中性物質之主要成分為呋喃類及環戊烯酮類衍生物，其中台灣產者以 2-甲氧基四氫呋喃（2-Methoxytetrahydrofuran）與 2-甲基-2-環戊烯-1-酮（2-Methyl-2-cyclopenten-1-one）為主，日本產者則以 2-呋喃甲醇（2-Furanmethanol）與糠醛（Furfural）為主。

本研究再以固態平板試驗法（Agar plate assay）評估柳杉之乙醚萃取木醋液及其各分離部等 4 類物質之抗木材腐朽菌活性，探討其作為木材防腐劑之可行性（莊純琍及盧崑宗，2016）；其中木材腐朽菌包括 2 種白腐菌之樺褶孔菌（*Lenzites betulina*）及雲芝菌（*Trametes versicolor*）與 2 種褐腐菌之硫磺菌（*Laetiporus sulphureus*）及密粘褶菌（*Gloeophyllum trabeum*）；試驗結果發現，在濃度 800 $\mu\text{g/mL}$ 時，乙醚萃取木醋液及酚性物質對木材腐朽菌抑制效果最佳，但略遜於市售 ACQ 防腐劑；當濃度提高至 1200 $\mu\text{g/mL}$ 時，乙醚萃取木醋液可完全抑制白腐菌之生長，而酚性物質則可完全抑制白腐菌及褐腐菌之生長，且防腐效能均不亞於市售 ACQ 者。由 IC_{50} 結果得知，酚性物質在 515-622 $\mu\text{g/mL}$ ，具有優良之抗木材腐朽

菌活性。本報告進一步將日本產柳杉之乙醚萃取木醋液及其各分離部等 4 類物質，並以市售 ACQ 為對照組，以木塊試驗法將防腐劑以減壓注入柳杉邊材，探討其木材耐腐朽性，再以 FTIR 及 TGA 分析耐腐朽後木材化學結構之變化。

二、試驗材料與方法

(1) 柳杉：

本試驗使用日本產柳杉 (*Cryptomeria japonica*) 購自竹山政新實業公司，直徑約 20-30 cm，將試材裁切成 2 cm × 2 cm × 10 cm (L×W×H)，並乾燥至含水率約為 10%，作為製備木醋液之材料。並以採自中興大學惠蓀林場之 20-30 年柳杉邊材製成 2 cm (T) × 2 cm (R) × 1 cm (L) 長方體供木塊耐腐朽試驗試材。

(2) 木材腐朽菌：

本研究採用 2 種木材腐朽菌進行試驗，分別為屬白腐菌的樺褶孔菌 (*Lenzites betulina*, BCRC35296) 與屬褐腐菌的硫磺菌 (*Laetiporus sulphureus*, BCRC35305)，以上菌種購自生物資源保存及研究中心 (Bioresource Collection and Research Center)。

(3) 木材防腐藥劑：

本試驗選用依據中華民國國家標準 CNS14495 規定之防腐藥劑，銅、烷基銨化合物系 (Alkaline Copper Quaternary, 種類 ACQ-1)，作為對照組用。ACQ-1 組成分為 N-烷基苯甲基二甲基氯化銨 (N-alkyl benzyl dimethyl ammonium chloride; BKC) 與氧化銅 (Copper oxide)，外觀為深藍色，由正昌製材有限公司提供。

(4) 木醋液之製備：

將約 10 kg 木材置入電熱式機械窯中，以升溫速率 100°C/hr，加熱至 500°C，並持溫 1 hr。將熱解氣體冷凝後，可得粗木醋液(莊純琍及盧崑宗，2015)。

(5) 木醋液分離：

以鹽析及酸鹼中和之分配法，將靜置 3 個月之木醋液以乙醚+氯化鈉萃取，分成乙醚層及水層；乙醚層再以 5% NaHCO₃ 溶液萃取，分成乙醚層及水層；其中，水層以 30% 硫酸及乙醚萃取可得酸性物質，乙醚層以 2 N NaOH 溶液萃取可得水層及乙醚層；水層再以 30%

硫酸及乙醚萃取可得酚類物質，而乙醚層部分則為中性物質，再以常壓蒸餾法回收乙醚，即得到酸性物質、酚性物質及中性物質 (莊純琍及盧崑宗，2015)。

(6) 木塊耐腐朽試驗

(A) 木塊前處理：

根據 CNS 6717 選用尺寸 20 mm(T) × 20 mm(R) × 10 mm(L) 柳杉邊材，放入 60°C 烘箱乾燥至恆重 (重量為 W₀)。取出木塊各別放置於以乙醇調製濃度為 0.1、0.5 及 1.0% 之乙醚萃取木醋液及酸性、酚性及中性物質溶液，抽真空 30 min 進行減壓處理，之後將木塊取出，置於 60°C 烘箱乾燥至恆重，取出秤重 (W₁)，每塊木材重量精確至 ± 0.01 g，並計算藥劑之留存率。

$$\text{藥劑留存率 (\%)} = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100$$

(B) 木材腐朽性試驗法：

將石英砂置入培養瓶中，經滅菌處理後，再加入已滅菌過之培養基，使培養基能覆蓋石英砂表面，待培養基冷卻凝固後，在培養基表面中心移入培養過之菌塊，將培養瓶置於溫度 27 ± 2°C 及相對濕度 70% 的生長箱中，等待接種菌塊上的菌絲長滿整個培養瓶後，在每個培養瓶內移入 3 塊滅菌過的含浸處理木塊，再將培養瓶置於溫度 27 ± 2°C 及相對濕度 70% 的生長箱，培養 90 天後取出試驗木塊，移除木塊上的菌絲，於 60°C 乾燥 48 h 後，取出放置於乾燥器中冷卻後稱重，可得腐朽試驗後試材之乾燥重量。木塊經腐朽試驗後的重量損失率 (Weightloss)，計算方式如下：

$$\text{重量損失率 (\%)} = [1 - (\text{腐朽後試材之乾燥重量} / \text{含浸藥劑試材之乾燥重量})] \times 100$$

(7) 腐朽木塊性質分析

(A) 傅立葉紅外線光譜 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) 分析：

使用儀器為 Perkin Elmer Spectrum 100 紅外線光譜儀，刮除腐朽材表面約 3 mm 之木粉進行全反射檢測模式分析，光譜範圍為 650-4000 cm⁻¹，掃描次數為 16 次。

(B) 熱重量分析 (Thermogravimetric analysis, TGA)：

將腐朽材以研磨機磨成粉末狀，以 Perkin-Elmer Pyris 1 熱重分析儀分析。取木粉約 3-5 mg 於白金樣品

盤中，使其充分接觸底部且分散均勻，並精秤之，測試環境氣體為氮氣，升溫速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，加熱範圍為 $50\text{--}800^{\circ}\text{C}$ ，紀錄熱重損失曲線(TG)及導數熱重曲線(DTG)，並分析最大重量損失速率之溫度(Temperature corresponding to the maximum rate of mass loss, T_m)及單位時間重量損失率。

(8) 統計分析：

本試驗採用SPSS套裝軟體進行變異數分析，透過Tukey's HSD檢定(Tukey's honest significant difference, HSD)，評估各組間之差異性(信賴區間95%)。

三、結果與討論

(1) 含浸木塊之耐腐朽性

本試驗是以柳杉之乙醚萃取木醋液、酸性物質、酚性物質及中性物質與1%ACQ經減壓注入柳杉邊材試塊，並計算其藥劑留存率，如表1所示。試驗結果顯示，隨藥劑濃度之增加，留存率亦有提高之趨勢。濃度0.1%及0.5%各藥劑之留存率均以酸性物質之0.72%及0.76%最高，而藥劑濃度1.0%之留存率則以中性物質之1.08%為最高，而酸性物質處理材之藥劑留存率隨著藥劑濃度之提高而增加，可達到1.03%。

柳杉邊材木塊經各藥劑含浸處理後，經90天腐朽試驗後，對白腐菌*L. betulina*的耐腐朽性如表2所示。試驗結果顯示，未處理材之重量損失率為33.2%，顯示未經藥劑處理之柳杉邊材易受到白腐菌*L. betulina*腐朽，但柳杉試材外觀無明顯變化；使用濃度0.1%之酸性物質處理材重量損失率最小，僅27.0%且低於無藥劑處理材者，但乙醚萃取木醋液、酚性物質及中性物質處理者之重量損失率均高於無藥劑處理材者，造

成此現象之原因可能是因為藥劑未與木材反應而被流失掉，尤以乙醚萃取木醋液者高達42.3%，且與無藥劑處理材有顯著差異，顯示低濃度下木材無法被保護而易受*L. betulina*腐朽。

當藥劑濃度提高至0.5%時，其結果仍與前述0.1%濃度者相似，但耐腐朽性均有提升，其中以酸性物質重量損失率最小(27.0%)，中性物質次之(29.2%)，且與無藥劑處理材呈顯著差異。而濃度提高至1.0%時，結果顯示，耐腐朽性些微提升，尤以中性物質之耐腐朽性最佳23.6%，酚性物質次之，其重量損失率32.9%。而市售1%ACQ之重量損失率僅1.7%，其耐腐朽性相當優良，且與其它處理者呈顯著差異。

綜合以上結果，4種物質中以1.0%之中性物質及0.1與0.5%之酸性物質對白腐菌*L. betulina*之防腐效果最佳，但上述三種藥劑濃度過低，導致耐腐朽性無法比較出優劣，且其耐腐朽性皆低於ACQ者。

柳杉邊材木塊經乙醚萃取木醋液、酸性物質、酚性物質及中性物質含浸處理，經90天腐朽試驗後，對褐腐菌*L. sulphureus*的耐腐朽性如表3所示。經褐腐菌*L. sulphureus*腐朽的未處理材之重量損失率為44.9%，且外觀形狀改變，經 60°C 烘乾處理後，試材會有龜裂的情況或是破裂成數個小木塊現象。根據張惠婷等人(2000)評估經醇萃萃取材對耐腐朽之影響，結果顯示未經萃取之柳杉試材經白腐菌*L. betulina*與褐腐菌*L. sulphureus*的經過120天腐朽後之重量損失率約為20.0%及35.0%，顯示柳杉邊材易受褐腐菌*L. sulphureus*的腐朽甚於白腐菌*L. betulina*，本試驗亦有相似結果。

表 1 不同濃度之乙醚萃取木醋液與酸性、酚性及中性物質處理後之藥劑留存率 (%)

濃度 (%)	藥劑留存率 (%)				
	乙醚萃取木醋液	酸性物質	酚性物質	中性物質	ACQ
0.1	0.31 (0.05)	0.72 (0.06)	0.40 (0.06)	0.54 (0.08)	-
0.5	0.49 (0.16)	0.76 (0.12)	0.66 (0.10)	0.63 (0.11)	-
1.0	0.61 (0.10)	1.03 (0.07)	0.82 (0.08)	1.08 (0.15)	0.77 (0.07)

1.“-”表示無檢測。

2.()代表標準偏差。

表 2 木材以不同濃度之乙醚萃取木醋液與酸性、酚性及中性物質處理經白腐菌 *L. betulina* 90 天腐朽試驗後之重量損失率 (%)

濃度 (%)	重量損失率 (%)					
	未處理	乙醚萃取木醋液	酸性物質	酚性物質	中性物質	ACQ
0.1	33.2(4.5) ^{AB}	42.3 (2.9) ^{aC}	27.0(1.60) ^{aA}	35.9(4.0) ^{aBC}	33.3(1.3) ^{bAB}	—
0.5	33.2(4.5) ^{AB}	37.3(2.1) ^{aB}	27.0(0.9) ^{aA}	33.3(4.7) ^{aAB}	29.2(0.2) ^{bA}	—
1.0	33.2(4.5) ^C	34.5(6.9) ^{aC}	33.9(1.9) ^{bC}	32.9(2.94) ^{aC}	23.6(3.8) ^{aB}	1.7(0.1) ^A

1.每試驗均4重複。

2.使用Tukey's HSD檢定，同一欄小寫英文字母(a, b or c)代表有顯著差異(P<0.05)。

3.使用Tukey's HSD檢定，同一列大寫英文字母(A, B or C)代表有顯著差異(P<0.05)。

4. () 代表標準偏差。

5.“—”表示無檢測。

表 3 木材以不同濃度之木醋液與酸性、酚性及中性物質處理經褐腐菌 *L. sulphureus* 90 天腐朽試驗後之重量損失率 (%)

濃度 (%)	重量損失率(%)					
	未處理	乙醚萃取木醋液	酸性物質	酚性物質	中性物質	ACQ
0.1	44.9(7.5) ^B	50.5(4.6) ^{aAB}	43.5(1.7) ^{aB}	50.1(4.8) ^{cB}	34.5(1.6) ^{aA}	—
0.5	44.9(7.5) ^B	48.6(5.9) ^{aB}	44.8(2.1) ^{aB}	41.6(3.9) ^{bAB}	33.2(1.7) ^{aA}	—
1.0	44.9(7.5) ^C	49.2(1.1) ^{aC}	45.5(4.7) ^{aC}	30.0(2.2) ^{aB}	32.2(1.0) ^{aB}	6.8(1.7) ^A

1.每試驗均4重複。

2.使用Tukey's HSD檢定，同一欄小寫英文字母(a, b or c)代表有顯著差異(P<0.05)。

3.使用Tukey's HSD檢定，同一列大寫英文字母(A, B or C)代表有顯著差異(P<0.05)。

4. () 代表標準偏差。

5.“—”表示無檢測。

經0.1%濃度之藥劑處理材中，以中性物質處理材重量損失率最小，僅34.5%且低於無藥劑處理材者，兩者間有顯著差異；而酸性物質處理者之重量損失略低於無藥劑處理材，為43.5%。但乙醚萃取木醋液及酚性物質處理者之重量損失率均高於無藥劑處理材者，尤以乙醚萃取木醋液者高達50.5%，但無顯著差異，顯示在低濃度下除中性物質外，其他3種藥劑均無法防止木材被褐腐菌*L. sulphureus*腐朽。

當含浸濃度提高至0.5%時，結果顯示，除酸性物質處理者之重量損失仍達44.8%之外，其它藥劑處理

者之耐腐朽性均有提升，尤以中性物質重量損失率最低，僅33.2%，且與無藥劑處理材具有顯著差異，而酚性物質處理者為41.6%，但與無藥劑處理材無顯著差異。

當濃度提高至1.0%時，結果顯示，所有藥劑之耐腐朽性有顯著提升，尤以酚性物質之耐腐朽性最佳，其重量損失率為30.0%，且與無藥劑處理材呈顯著差異，中性物質重量損失率為32.2%，亦與無藥劑處理材呈顯著差異。但1%ACQ處理材之重量損失率僅6.8%，顯示其具有優良之耐腐朽性。

根據前報（莊純琍及盧崑宗，2016）對木材腐朽菌之半數抑制濃度結果顯示，酚性物質及中性物質對褐腐菌 *L. sulphureus* 的 IC_{50} 明顯低於白腐菌 *L. betulina* 者，即對褐腐菌之抑菌活性優於白腐菌者，而以木塊試驗者，仍呈現相似趨勢，又以 1.0% 酚性物質處理材經褐腐菌 *L. sulphureus* 之防腐效果較佳，但中性物質對白腐菌 *L. betulina* 之防腐效果優於褐腐菌 *L. sulphureus* 者。Kartal et al. (2004) 以 270°C 熱處理而得之柳杉木醋液，評估柳杉試塊（邊材）耐腐朽性，菌種採用白腐菌 *T. versicolor* 與褐腐菌 *F. palustris*，結果顯示無論是木醋液原液或稀釋 10 倍者，皆是對褐腐菌之防腐效果優於白腐菌者。

(2) 柳杉乙醚萃取木醋液與酸性、酚性及中性物質處理材腐朽後之 FT-IR 分析

以 1.0% 濃度之各種藥劑處理材經白腐菌 *L. betulina* 腐朽 90 天之 FT-IR 光譜如圖 1；另外，分析柳杉新鮮材（Fresh wood）以及經腐朽 90 天後無藥劑處理材（Untreated wood）亦如圖 1 所示。其中， 898 cm^{-1} 為纖維素葡萄糖結構中 β -D-glucoside 鍵結上 C-H 之特性吸收峰； 1370 cm^{-1} 為纖維素與半纖維素之 C-H 吸收峰； 1510 cm^{-1} 代表木質素苯環特定吸收峰（Mohebbi, 2005；Pandey and Theagarajan, 1997）。又白腐菌能分解木材之三大組成分且降解速率相似（Schwarze, 2007），以變化較為輕微 1370 cm^{-1} 全纖維素的特性吸收峰作為內標準（吳季玲及張上鎮，2010；Pandey and Nagveni, 2007），計算 I_{1510}/I_{1370} 及 I_{898}/I_{1370} 相對強度值，並整理如表 4 所示。

由試驗結果顯示， I_{1510}/I_{1370} 相對強度值由新鮮材之相對強度值 1.00 降低為無藥劑處理材之 0.78，顯示木質素結構受到白腐菌 *L. betulina* 破壞。而 I_{898}/I_{1370} 相對強度值則由新鮮材之 0.70 降低至無藥劑處理材之 0.58，顯示纖維素結構受到白腐菌破壞。又由木塊耐腐朽試驗結果得知（表 2），對白腐菌之耐腐朽性以 1% ACQ 處理材最佳，中性物質次之。FT-PR 分析結果顯示，以 ACQ 及中性物質處理材之 I_{1510}/I_{1370} 相對強度值分別為 1.07 及 0.97 明顯高於無藥劑處理材的 0.78。而 ACQ 及中性物質處理材之 I_{898}/I_{1370} 相對強度值分別為 0.63 及

0.73，亦高於無藥劑處理材的 0.58。顯示以 1% ACQ 及中性物質可保護木材中之木質素及纖維素不易被白腐菌破壞。

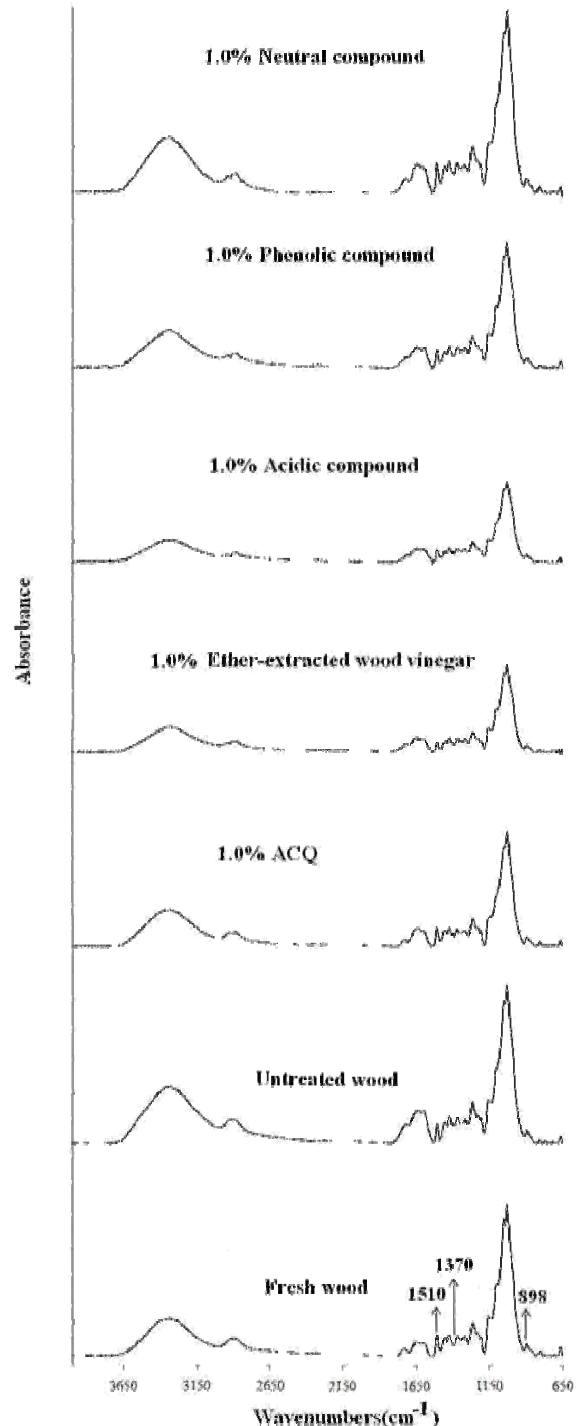


圖 1 以濃度 1.0% 之乙醚萃取木醋液與酸性、酚性及中性物質處理試材經白腐菌 *L. betulina* 腐朽 90 天後之 FTIR 光譜圖

表4以濃度1.0%之乙醚萃取木醋液與酸性、酚性及中性物質處理試材經白腐菌 *L. betulina* 腐朽90天後之FTIR光譜中 I_{898}/I_{1370} 及 I_{1510}/I_{1370} 吸收峰之相對強度

項目	相對強度						
	新鮮材	未處理	ACQ	乙醚萃取木醋液	酸性物質	酚性物質	中性物質
I_{898}/I_{1370}	0.70	0.58	0.63	0.73	0.76	0.72	0.73
I_{1510}/I_{1370}	1.00	0.78	1.07	0.85	0.93	0.92	0.97

以 1.0% 濃度各藥劑處理材經褐腐菌 *L. sulphureus* 腐朽 90 天後之 FT-IR 光譜如圖 2 所示。褐腐菌主要分解半纖維素及纖維素，對於木質素的降解並不明顯，由於全纖維素的含量減少，使得木材中木質素的相對含量增加，因此，FT-IR 光譜中之木質素特性吸收峰 (1510 cm^{-1}) 強度會高於新鮮材 (生材) (Pandey & Pitman, 2003)。又利用纖維素特定吸收峰 (898 cm^{-1}) 之變化，評估木材受到褐腐菌腐朽之情形，以變化較為輕微 1370 cm^{-1} 全纖維素的特性吸收峰作為內標準，計算 I_{1510}/I_{1370} 及 I_{898}/I_{1370} 相對強度值，並整理如表 5。結果顯示，無藥劑處理腐朽材之 I_{898}/I_{1370} 相對強度值由新鮮材之 0.70 降低為 0.56，代表無藥劑處理腐朽材中之纖維素被褐腐菌破壞，又 I_{1510}/I_{1370} 相對強度值為 1.32 明顯高於新鮮材之相對強度值 1.00，顯示木材經褐腐菌 *L. sulphureus* 破壞後，因全纖維素的含量逐漸被分解，使木質素的相對含量隨之增加。Pandey 與 Nagveni (2007) 以羅氏松 (*Pinus roxburghii*) 木塊經褐腐菌 *Polyporus meliae* 腐朽後，結果顯示，初期腐朽材 (重量損失率為 19.2%) I_{1510}/I_{1375} 相對強度 1.12 略高於新鮮材之 1.00，又隨腐朽時間增長，腐朽材 (重量損失率 35.6%) I_{1510}/I_{1375} 相對強度 3.97 遠高於新鮮材之 1.00。

又由木塊耐腐朽試驗結果得知 (表3)，對褐腐菌之耐腐朽性以1%ACQ處理材最佳，酚性物質次之。由表5顯示以ACQ、酸性物質及酚性物質處理材之 I_{898}/I_{1370} 相對強度分別為0.66、0.66及0.71，均明顯高於無藥劑處理材之0.56，代表少量之纖維素受到褐腐菌破壞。又ACQ處理之 I_{1510}/I_{1370} 相對強度1.03遠低於無藥劑處理之1.32，而酚性物質 I_{1510}/I_{1370} 相對強度1.14亦低於無藥劑處理之1.32，代表以1.0%之ACQ及酚性物質處理材中之纖維素受到褐腐菌破壞較小，故在代表木質素特性吸收之 I_{1510}/I_{1370} 相對強度並無明顯增加。

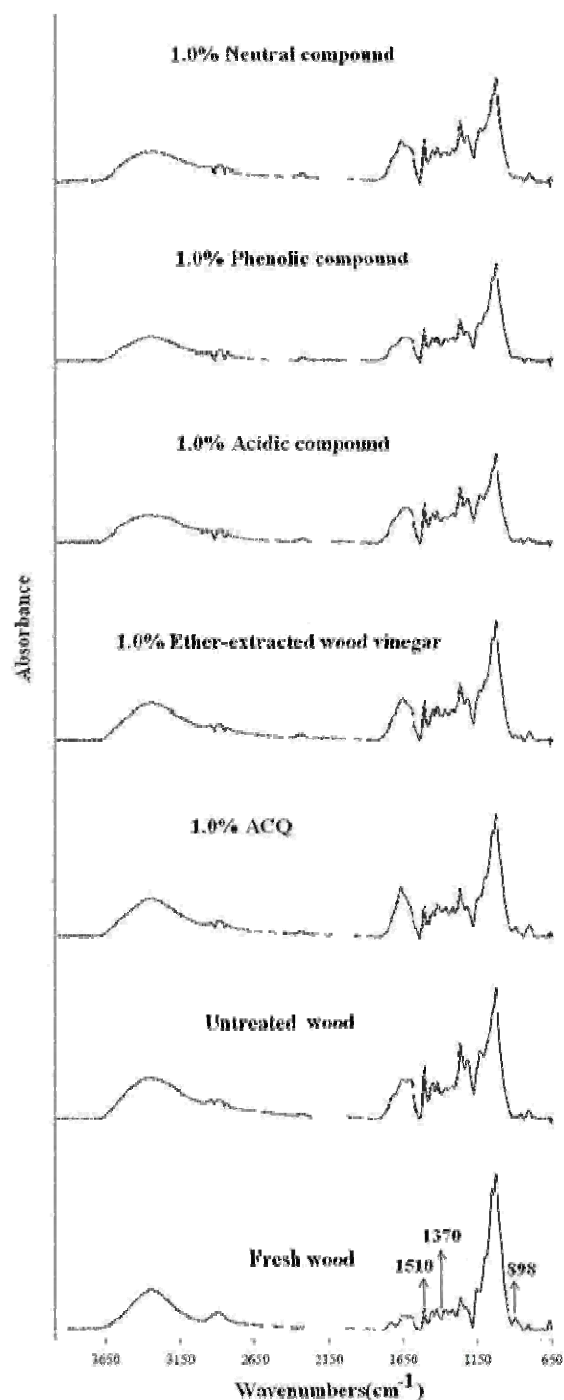


圖 2 以濃度 1.0% 之乙醚萃取木醋液與酸性、酚性及中性物質處理試材經褐腐菌 *L. sulphureus* 腐朽 90 天後之 FTIR 光譜圖

表5以濃度1.0%之乙醚萃取木醋液與酸性、酚性及中性物質處理試材經褐腐菌*L. sulphureus*腐朽90天後之FTIR光譜中 I_{898}/I_{1370} 及 I_{1510}/I_{1370} 吸收峰之相對強度

項目	相對強度						
	新鮮材	未處理	ACQ	乙醚萃取木醋液	酸性物質	酚性物質	中性物質
I_{898}/I_{1370}	0.70	0.56	0.66	0.63	0.66	0.71	0.57
I_{1510}/I_{1370}	1.00	1.32	1.03	1.17	1.20	1.14	1.23

(3) 柳杉乙醚萃取木醋液與酸性、酚性及中性物質處理材腐朽後之熱重分析

根據 Alfredsen et al. (2012) 評估歐洲赤松 (*Pinus sylvestris* L.) 邊材經白腐菌 *T. versicolor* 腐朽 28 週後，以 TGA 評估腐朽試塊中化學組成分之變化；結果顯示，木材三大組成成分中以半纖維素之重量損失最為明顯；由於腐朽試塊為針葉樹種，其半纖維素是以聚木醣 (Xylan) 含量較少，而葡萄甘露醣 (Glucmannan) 含量較多，因聚戊醣 (Pentosan) 容易產生水解及脫水反應，試材經白腐菌腐朽過程會有去乙酰化 (Deacetylation) 之反應，而造成 TGA 分析化學組成成分產生誤差。因此，作者指出 TGA 分析適合褐腐菌之腐朽試驗，而白腐菌者則較不適用。

又 Popescu et al. (2010) 以椴木 (*Tilia americana*) 木塊經軟腐菌 (*Chaetomium globosum*) 腐朽後，以 DTG 分析最大重量損失速率之溫度 (Temperature corresponding to the maximum rate of mass loss, T_m)，結果顯示， T_m 值由新鮮材之 366.5°C 降低至腐朽 49 天試材之 358.8°C，又腐朽 91 天試材之 T_m 為 350.8°C，腐朽 112 天試材為 338.7°C，由試驗結果得知，隨腐朽天數增加， T_m (°C) 呈現降低之趨勢，此原因是半纖維素及結晶纖維素之結構被降解，造成 T_m 往低溫側偏移。因此，本研究亦利用 DTG 圖之最大重量損失速率之溫度，評估木材受褐腐菌腐朽之情形。

以濃度 1.0% 各處理材為例，經褐腐菌 *L. sulphureus* 腐朽 90 天後之導數熱重損失曲線 (DTG) 如圖 3 所示，而 T_m 及單位時間重量損失率如表 6。根據文獻指出以 TGA 分析木材三大組成成分之熱分解溫度，顯示半纖維素熱解範圍在 220-315°C (T_m 值為 268°C)，纖維素 315-400°C (T_m 值為 355°C)，木質素由室溫到 900°C

(Duman, et al., 2011; Jeguirim and Trouve, 2009; Yang, et al., 2007)。因此，在 200-400°C 幾乎為全纖維素之重量損失。由表 6 顯示新鮮材最大重量損失速率溫度為 342.6°C 高於無藥劑處理材之 321.2°C，且各處理材經褐腐菌 *L. sulphureus* 腐朽後 T_m 值均較新鮮材有偏低之趨勢，代表試材中之全纖維素受到褐腐菌降解，造成 T_m 值往低溫側偏移。又以乙醚萃取木醋液及酚性物質處理材之 T_m 值為 325.6 及 329.1°C 遠高於無藥劑處理材之 321.2°C，顯示 1.0% 之乙醚萃取木醋液及酚性物質處理材之耐腐朽性優於其他處理材；在單位時間重量損失率則以 ACQ 及酚性物質之 6.02% 及 5.46% 高於無藥劑處理材之 3.83% 及其他處理材。對照木塊耐腐朽試驗 (表 3) 結果顯示，以 1.0% ACQ 之耐腐朽性最佳 (重量損失率僅 6.8%)，酚性物質次之 (重量損失率為 30.0%)，此因腐朽較不嚴重之木材仍有較多之全纖維素，在 T_m 時全纖維素會被大量熱解，故單位時間重量損失率較高。由上述結果得知，木材受褐腐菌腐朽輕微者，其 T_m 值較高，同時單位時間重量損失率亦有較高之現象。

四、結論

本研究探討以機械窯將柳杉製成木醋液，再將其以鹽析及酸鹼中和之分配法分離成乙醚萃取木醋液、酸性物質、酚性物質及中性物質等 4 大類物質，再以柳杉邊材木塊腐朽試驗法評估不同濃度之此 4 類物質對白腐菌 *L. betulina* 與褐腐菌 *L. sulphureus* 之耐腐朽性，同時以 FT-IR 及 TGA 分析腐朽木材之化學結構變化。試驗結果顯示，以濃度 0.5% 與 1.0% 之酸性物質及 1% 之中性物質處理材對白腐菌 *L. betulina* 的耐腐朽性較佳，其重量損失率約 23.6%-27.0% 均低於無藥劑處理者之

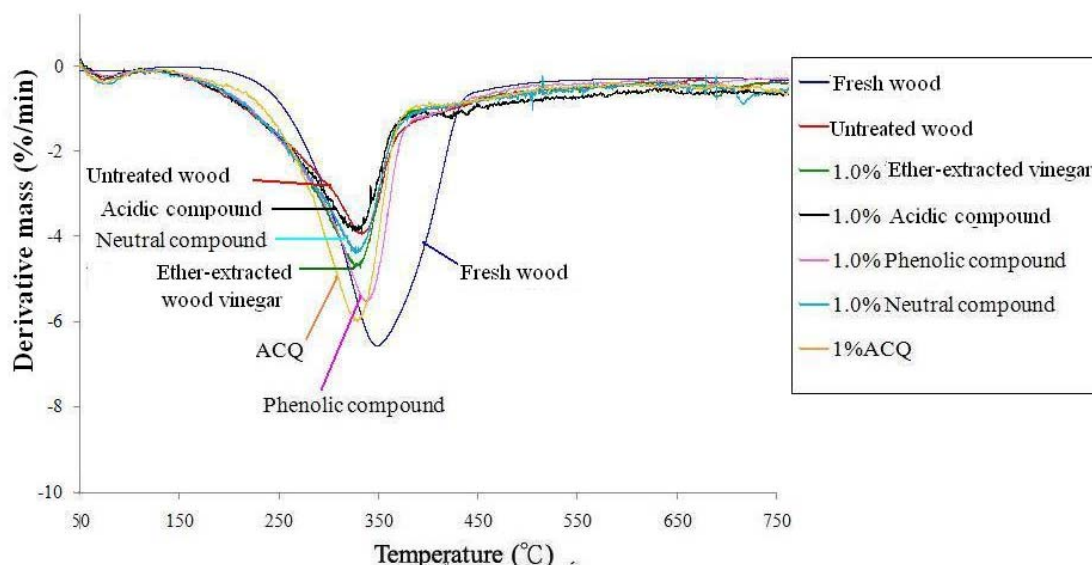


圖 3 以濃度1.0%之乙醚萃取木醋液與酸性、酚性及中性物質處理試材經褐腐菌*L. sulphureus*腐朽90天後之導數熱重損失曲線

表 6 以1%濃度之乙醚萃取木醋液與酸性、酚性及中性物質處理試材經褐腐菌*L. sulphureus*腐朽90天後最大重量損失速率之溫度 (Tm) 及單位時間重量損失率

項目	新鮮材	未處理	ACQ	乙醚萃取木醋液	酸性物質	酚性物質	中性物質
Tm (°C)	342.6	321.1	323.2	325.6	322.9	329.1	322.5
重量損失率 (%/min)	6.58	3.83	6.02	4.75	3.89	5.46	4.35

33.2%；而以1.0%之酚性物質及0.1、0.5及1.0%之中性物質處理材對褐腐菌*L. sulphureus*的耐腐朽性較佳，其重量損失率約30.0%-34.5%遠低於無藥劑處理材之44.9%。根據FT-IR分析結果，以1%之ACQ及中性物質處理材之 I_{1510}/I_{1370} 及 I_{898}/I_{1370} 相對強度值均高於無藥劑處理材者，顯示以1%ACQ及中性物質可保護木材中之木質素及纖維素不易被白腐菌破壞。又以1%之ACQ及酚性物質處理材之 I_{898}/I_{1370} 相對強度均明顯高於無藥劑處理材者，而 I_{1510}/I_{1370} 相對強度則稍低於無藥劑處理者，代表以1.0%之ACQ及酚性物質處理材中之纖維素受到褐腐菌破壞較輕微，木質素相對含量並未增加。再由TGA分析結果，更進一步確認以1%之ACQ及酚性物質處理者，木材受褐腐菌腐朽較輕微。

參考文獻

- 吳季玲，張上鎮 (2010)。TGA 與 FTIR 分析腐朽木材之化學結構變化。《中華林學季刊》，43(1)，147-155。
- 張惠婷，張上鎮，吳季玲 (2000)。抽出成分對木材耐腐朽性的影響及腐朽後木材的化學結構變化。《林產工業》，19(4)，457-466。
- 莊純琍，盧崑宗 (2015)。台灣與日本產柳杉木醋液之製造與組成分分析。《林產工業》，34(4)，191-202。
- 莊純琍，盧崑宗 (2016)。柳杉木醋液之抗木材腐朽菌活性。《建築學報》，(98)，71-80。
- 池上文雄，關根利一，藤井祐一 (1998)。木酢液の抗真菌活性成分。《藥學雜誌》，118(1)，27-30。
- Alfredsen, G., Bader, T. K., Dibdiakova, J., Filbakk, T., Bollmus, S., & Hofstetter, K. (2012). Thermogravimetric analysis for wood decay characterization. *Eur. J. Wood Prod.*, (70), 527-530.

- Duman, G., Okutucu, C., Ucar, S., Stahl, R., & Yanik, J. (2011). The slow and fast pyrolysis of cherry seed. *Bioresour. Technol.*, (102), 1869-1878.
- Jeguirim, M., & Trouve, G. (2009). Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.*, (100), 4026-4031.
- Kartal, S. N., Imamura, Y., Tsuchiya, F., & Ohsato, K. (2004). Preliminary evaluation of fungicidal and termiticidal activities of filtrates from biomass slurry fuel production. *Bioresour. Technol.*, (95), 41-47.
- Lu, K. T., Kuo, C. W., & Liu, C. T. (2007). Inhibition efficiency of a mixed solution of bamboo vinegar and chitosan against *Ralstonia solanacearum*. *Taiwan J. For. Sci.*, 22(3), 329-338.
- Mohebbi, B. (2005). Attenuated total reflection infrared spectroscopy of white-rot decayed beech wood. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, (55), 247-251.
- Mu, J., Uehara, T., & Furuno, T. (2003). Effect of bamboo vinegar on regulation of germination and radicle growth of seed plants. *J. Wood Sci.*, (49), 262-279.
- Nakai, T., Kartal, S. N., Hata, T., & Imamura, Y. (2007). Chemical characterization of pyrolysis liquids of wood-based composites and evaluation of their bio-efficiency. *Build. Environ.*, (42), 1236-1241.
- Pandey, K. K. & Pitman, A. J. (2003). FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, (52), 151-160.
- Pandey, K. K., & Nagveni, H. C. (2007). Rapid characterisation of brown and white rot degraded chir pine and rubberwood by FTIR spectroscopy. *Holz Roh Werkst.*, (65), 477-481.
- Pandey, K. K., & Theagarajan, K. S. (1997). Analysis of wood surfaces and ground wood by diffuse reflectance (DRIFT) and photoacoustic (PAS) Fourier transform infrared spectroscopic techniques. *Holz Roh Werkst.*, (55), 383-390.
- Popescu, C. M., Manoliu, A., Gradinariu, P., & Vasile, C. (2010). Thermogravimetric analysis of fungus-degraded lime wood. *Carbohydr. Polym.*, (80), 78-83.
- Schwarze, F. W. M. R. (2007) Wood decay under the microscope. *Fungal Biol. Rev.*, (21), 133-170.
- Sulaiman, O., Murphy, R. J., Hashim R., & Gritsch, C. S. (2005). The inhibition of microbial growth by bamboo vinegar. *J. Bamboo Rattan*, 4(1), 71-80.
- Velmurugan, N., Han, S. S., & Lee, Y. S. (2009). Antifungal activity of neutralized wood vinegar with water extracts of *Pinus densiflora* and *Quercus serrata* saw dusts. *Int. J. Environ. Res.*, 3(2), 167-176.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, (86), 1781-1788.

REFERENCES in English

- Alfredsen, G., Bader, T. K., Dibdiakova, J., Filbakk, T., Bollmus, S., & Hofstetter, K. (2012). Thermogravimetric analysis for wood decay characterization. *Eur. J. Wood Prod.*, (70), 527-530.
- Chang, H. T., Chang, S. T. & Wu, C. L. (2000). Influences of extractives on against wood decay and analyses of the chemical structure changes of decay wood. *For. Prod. Indus.*, 19 (4), 457-466.
- Chung, C. L., & Lu, K. T. (2015). The manufacture and components analysis of wood vinegar prepared from Taiwanese and Japanese *Cryptomeria japonica*. *For. Prod. Indus.*, 34(4), 191-202.
- Chung, C. L., & Lu, K. T. (2016). Antifungal activity of wood vinegar produced from *Cryptomeria japonica*. *J. Architecture.*, (98), 71-80.
- Duman, G., Okutucu, C., Ucar, S., Stahl, R., & Yanik, J. (2011). The slow and fast pyrolysis of cherry seed.

- Bioresour. Technol.*, (102), 1869-1878.
- Ikeage, B. Y., Kankon, R. I., & Tousei, Y. I. (1998). The antifungal activity ingredients of wood vinegar. *Pharmacy Magazine*, 118(1), 27-30.
- Jeguirim, M., & Trouve, G. (2009). Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.*, (100), 4026-4031.
- Kartal, S. N., Imamura, Y., Tsuchiya, F., & Ohsato, K. (2004). Preliminary evaluation of fungicidal and termiticidal activities of filtrates from biomass slurry fuel production. *Bioresour. Technol.*, (95), 41-47.
- Lu, K. T., Kuo, C. W., & Liu, C. T. (2007). Inhibition efficiency of a mixed solution of bamboo vinegar and chitosan against *Ralstonia solanacearum*. *Taiwan J. For. Sci.*, 22(3), 329-338.
- Mohebbi, B. (2005). Attenuated total reflection infrared spectroscopy of white-rot decayed beech wood. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, (55), 247-251.
- Mu, J., Uehara, T., & Furuno, T. (2003). Effect of bamboo vinegar on regulation of germination and radicle growth of seed plants. *J. Wood Sci.*, (49), 262-279.
- Nakai, T., Kartal, S. N., Hata, T., & Imamura, Y. (2007). Chemical characterization of pyrolysis liquids of wood-based composites and evaluation of their bio-efficiency. *Build. Environ.*, (42), 1236-1241.
- Pandey, K. K. & Pitman, A. J. (2003). FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, (52), 151-160.
- Pandey, K. K., & Nagveni, H. C. (2007). Rapid characterisation of brown and white rot degraded chir pine and rubberwood by FTIR spectroscopy. *Holz Roh Werkst.*, (65), 477-481.
- Pandey, K. K., & Theagarajan, K. S. (1997). Analysis of wood surfaces and ground wood by diffuse reflectance (DRIFT) and photoacoustic (PAS) Fourier transform infrared spectroscopic techniques. *Holz Roh Werkst.*, (55), 383-390.
- Popescu, C. M., Manoliu, A., Gradinariu, P., & Vasile, C. (2010). Thermogravimetric analysis of fungus-degraded lime wood. *Carbohydr. Polym.*, (80), 78-83.
- Schwarze, F. W. M. R. (2007) Wood decay under the microscope. *Fungal Biol. Rev.*, (21), 133-170.
- Sulaiman, O., Murphy, R. J., Hashim R., & Gritsch, C. S. (2005). The inhibition of microbial growth by bamboo vinegar. *J. Bamboo Rattan*, 4(1), 71-80.
- Velmurugan, N., Han, S. S., & Lee, Y. S. (2009). Antifungal activity of neutralized wood vinegar with water extracts of *Pinus densiflora* and *Quercusserrata* saw dusts. *Int. J. Environ. Res.*, 3(2), 167-176.
- Wu, C. L., & Chang, S. T. (2010). TGA and FTIR analyses of the chemical structure changes of decay wood. *Quart. J. Chinese For.*, 43(1), 147-155.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, (86), 1781-1788.