

醇溶性保綠處理桂竹之藥劑流失性研究

莊閔傑¹ 吳志鴻¹ 張上鎮²

(收件日期：民國 94 年 1 月 20 日、接受日期：民國 94 年 4 月 25 日)

【摘要】竹子在台灣為一般常見被廣泛應用的木質材料，因此對於竹子材料的開發應用及性質改良實為竹材研究的重要課題之一。在過去竹青保綠研究中，已成功地開發出單階段處理之桂竹醇溶性銅鹽保綠藥劑，為了進一步瞭解此類型桂竹保綠加工製品之特性及其適合應用發展的領域，本研究即探討此類型保綠藥劑之固著情形及流失特性。保綠處理之桂竹材所含銅離子的微量分析結果得知，甲醇溶劑將氯化銅中的銅離子滲入試材中的效果較乙醇溶劑為佳。再者，試材內銅離子含量會受保綠藥劑中銅離子之莫耳濃度影響。由桂竹保綠藥劑中銅離子的流失性試驗結果得知，2%氯化銅保綠藥劑處理後桂竹表面的銅離子固著效果不錯，經過 32 天流失性試驗後的藥劑流失率為 26.6%。若將淋洗處理應用作為此類型保綠處理材之後處理，則更能降低保綠產品對於生態環境可能造成的負面影響。

【關鍵詞】藥劑保留性能、氯化銅、硝酸銅、竹青保綠藥劑、流失性、桂竹

LEACHING OF CHEMICAL REAGENTS FROM MAKINO BAMBOO (*PHYLLOSTACHYS MAKINOI*) CULMS TREATED WITH ALCOHOL-BORNE GREEN COLOR PROTECTORS

Min-Jay Chung¹ Jyh-Horng Wu¹ Shang-Tzen Chang²

(Received: January 20, 2005; Accepted: April 25, 2005)

【Abstract】 Bamboo is one of the most widely used material in Taiwan, hence explorations of novel processing techniques and modifications of bamboo properties are essential to the extensive utilization of bamboo. In the previous study on green color protection of makino bamboo (*Phyllostachys makinoi*) culms, we have successfully developed an alkali-pretreatment-free process using alcohol-borne copper based reagents. To further understand the characteristics of treated bamboo culms, hence the objective of this study was to evaluate the leaching performance and fixation of alcohol-borne reagents on the treated makino bamboo. Copper ion contents in the treated bamboo epidermis analyzed revealed that the penetration of copper chloride into bamboo culms was greater in methanol than in ethanol. It also demonstrated that copper ions per mole concentration in the protector affected its penetration. Results obtained from the leaching tests with water indicated that the fixation of copper ions in the bamboo culms was good. Only 26.6% of copper ions in the makino bamboo culms were leached out in total after leaching tests for 32 days. Taking the advantage of these results, it appears that using the leaching process as a post-treatment could make treated bamboo culms become even environmentally friendly materials.

【Key words】 Chemical retention, Copper chloride, Copper nitrate, Green color protection, Leaching, Makino bamboo

¹ 國立台灣大學森林環境暨資源學研究所研究生。
Graduate Students, School of Forestry and Resource Conservation, National Taiwan University.

² 國立台灣大學森林環境暨資源學研究所教授，通訊作者。
Professor, School of Forestry and Resource Conservation, National Taiwan University, Corresponding author.

I、前言

竹子是台灣的特產之一，根據台灣農業年報之統計，1982~1991 年之間，台灣竹材產業曾為我國外匯之累積有過相當大的貢獻（行政院農委會林務局，2000；呂錦明，2001）。但由於竹材易受外在因子，如光線、氧氣、酵素等影響而喪失原有之翠綠顏色，甚至使竹材劣化，無形中使竹材加工的發展性受到限制（Liese, 1987）。從商業價值的觀點來看，如能在加工處理過程中使竹材保有綠色，不但能提高產品的價值，更可拓展其加工利用領域。有鑑於此，近幾年來國內林產化學研究人員致力於與竹青保綠有關之研究（Chang *et al.* 1996；1997；2000a；2000b；2001；2002；吳志鴻等，2001），並獲得一些具體的成果。

近年來，更由於張上鎮等人的努力，已順利地開發出醇溶性保綠藥劑（Wu *et al.* 2004），並顯示此保綠技術除了可使台灣主要經濟竹種（如：麻竹、孟宗竹及桂竹）獲得良好保綠效果之外，醇溶性保綠藥劑處理亦能省去傳統之鹼性藥劑前處理（Chang and Yeh, 2000）的步驟，同時使竹材保綠處理工程簡化為單一程序，另外，溶劑本身亦可藉由回收的方式而有效地達到再利用及降低成本的原則。此外，醇溶性保綠藥劑處理後之桂竹亦被証實具有良好的室內綠色堅牢度（莊閔傑等，2004）。由此可知，此類型保綠藥劑及處理方式之開發，將可有效地節省竹材保綠工程所需的成本，因此由市場發展性的角度評估，使用此類型藥劑進行保綠處理比水溶性保綠藥劑更有發展潛力。相信對於提升台灣主要經濟竹種的加工利用潛能更產生了莫大的助益（莊閔傑等，2004）。

但由於近年來環保意識抬頭，許多經化學改良後的木質材料中所含對人體有害的藥劑，甚至是否對於自然生態環境帶來衝擊的相關議題已日漸受到世界各國的重視（Johnson, 2001）。例如，目前常見的木材防腐劑即為鉻化砷酸銅（Chromated copper arsenate，簡稱

CCA），係屬於水溶性之無機鹽類防腐藥劑（Barry, 1993），其中包含劇毒性的鉻及砷等水溶性物質（Havens *et al.*, 1994）對人體健康會產生負面衝擊，故使得 CCA 被一些國家禁用或限制使用。因此，為了評估此防腐木材對環境可能造成的影響，許多研究者將注入木材之防腐藥劑成分流失性（Leaching）進行定量分析（Copper, 1991），藉此進一步了解該材料所含藥劑的固著情形及特性（Hingston *et al.* 2001；2002）。

有鑑於此，本試驗將已開發出之醇溶性保綠藥劑對國產桂竹進行處理，保綠處理後之桂竹再根據美國木材防腐業者協會（America Wood Preservers' Association, AWP）試驗標準中之木材防腐藥劑流失性測定方法，並利用感應耦合電漿原子放射光譜儀進行保綠試材中藥劑保留率（Retention）及流失性之定量評估，期能更明確地了解此類型桂竹保綠加工製品之特性及其適合應用發展的領域。

II、材料與方法

(I) 試驗材料

1. 桂竹

本試驗所採用之試材為三年生桂竹（*Phyllostachys makinoi* Hayata；Makino bamboo），伐自國立台灣大學實驗林水里營林區林班，予以去節並裁製成 5 cm × 1.5 cm × 0.4 cm 的尺寸。裁製後之新鮮竹材清洗後再置入封口袋中，並於 4℃ 黑暗的條件下儲存備用。

2. 化學藥劑

試驗所使用之醇溶性保綠藥劑包括硝酸銅（ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ）及氯化銅（ CuCl_2 ）二種，溶劑方面則使用甲醇及乙醇二種。

(II) 保綠處理方法與條件

竹青保綠處理方式，是將桂竹試材含浸於所調配的保綠藥劑溶液（濃度為 2%）中，於

60°C 水浴加熱 2 hr，處理後之試材放入 60°C 烘箱乾燥 12 hr。為探討桂竹經不同藥劑及溶劑對於保留率及流失性的影響，本試驗即針對藥劑種類（硝酸銅或氯化銅）及醇溶劑類型（甲醇及乙醇）進行評估。

(III) 性質分析

1. 掃描式電子顯微鏡及掃描式電子顯微-能量散射分析

以安全刀片切下約 5 mm × 3 mm × 0.5 mm 之竹皮切片，並使用 Merck 公司 Sicapent (P₂O₅) 為乾燥劑，於減壓抽真空狀態下進行乾燥脫水。乾燥後之試材以雙面膠帶黏貼於鋁載台上，經鍍碳處理後，以掃描式電子顯微-能量散射分析儀 (Scanning electron micrograph equipped with an dispersive X-ray spectrometer, SEM-EDAX, 型號: Hitachi S-2400) 配合電腦軟體進行元素分佈圖譜 (Mapping) 之觀察與照相，加速電壓為 15 KeV。此外，為了進一步評估桂竹經保綠處理後竹材表面結構之變化及影響，乃將經乾燥之試材進行鍍金處理，並以掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron micrograph, SEM) 進行照相與觀察。

2. 感應耦合電漿原子放射光譜儀之離子定量分析

將不同保綠處理條件之試材打成通過 60 mesh 粉狀，然後秤取適量的試材，置入坩鍋後再以硝酸溶解其它可溶物質後，使用去離子水 (Deionized water) 沖洗後並乾燥之。將試材置入約 600°C 熔爐中加熱 6 hr，取出坩鍋與試材灰分並冷卻後，再以 10 cc 之硝酸溶解之，於定量瓶定量後，再使用 0.45 μm 濾膜過濾，完成測定液之前處理。

各保綠試材測定液置入感應耦合電漿原子放射光譜儀 (Inductively coupled plasma, 簡稱: ICP) (型號: JY2000) 中進行銅離子的定量 (林佩璇, 2002)。

3. 保綠藥劑流失性之評估

根據美國木材防腐業者協會 (American wood-preservers' association, AWP) 試驗標準之木材防腐藥劑流失性測定方法 (AWPA E11-97)，進行桂竹保綠試材中藥劑流失性及保留率之評估。其中藥劑保留率之計算如下列算式所示：

$$\text{Retention (\%)} = (T_1 - T_2)C/V \times 100$$

T₁ = 試塊於試驗前重量 (g)；T₂ = 試塊於試驗後重量 (g)

C = 於 100 mL 處理液中的銅離子 g 數；V = 試材的體積 (mL)

此外，藥劑流失量之表示方法：濾取 (流失) 後的試材藥劑含量 / 注入藥劑總量。依照不同的藥劑流失測定時間 (6 hr、12 hr、1 天、2 天、4 天、8 天、16 天、24 天及 32 天)，將濾取液取出，並以等量的去離子水予以置換。並將這些經不同時間所置換的濾取液，再以 0.45 μm 孔徑之濾膜過濾後，再進行後續微量金屬離子之定量分析。

4. 竹材表面顏色測定

試材表面顏色係採用光源為 D₆₅ 色差計測量 (Color difference meter, Dr. Lange Co.)，測試角度為 10°，測試窗直徑為 10 mm，測試時將試材直接置於測試窗上，儀器上讀取 X、Y、Z 三刺激值 (Tristimulus values)，不同條件之試材均以 9 個測點之平均值做為測定值，並依 1976 年國際照明委員會 (CIE) 制訂的 CIE LAB 色彩體系計算出竹材表面各顏色參數。其中， $a^* = 500 [(X/94.81)^{1/3} - (Y/100)^{1/3}]$ ，正值愈大表示顏色愈偏向紅色，負值愈大表示顏色愈偏向綠色 (Wu *et al.*, 2004)。

5. 統計分析

利用 SAS 系統中席夫 (Scheffe) 統計方式，檢驗竹材經不同條件處理後，各組竹材中銅離子含量差異是否顯著，分析所使用之信賴區間為 95%。

III、結果與討論

(I) 保綠處理材中微量銅離子的定性分析

桂竹生材表面除了含有多量矽質細胞 (Silica cell) 及被覆蠟質薄膜 (Wax layer) 之外, 同時亦含有微量無機金屬離子的分佈 (圖 1)。圖 1 中顯示試材若經醇溶性保綠藥劑 (2% 氯化銅) 以 60°C 水浴加熱 2 hr 完成處理, 除了可有效去除表面蠟質薄膜及保留試材表面矽質細胞之外, 同時藥劑成分中的銅離子亦密集分佈於試材表面, 由此顯示試材的保綠效果似與保綠藥劑中銅離子固著於試材表面的情形有關。為了進一步探討保綠藥劑中銅離子固著於試材表面的含量與保綠成效之間的關係, 因此, 乃利用感應耦合電漿原子放射光譜儀 (ICP) 偵測不同保綠條件處理後試材中銅離子的含量, 其結果如表 1 所示。

表 1 的數據顯示, 桂竹生材之銅離子含量為 3.91 mg/L, 而經甲醇或乙醇溶劑處理, 試材的銅離子含量經由統計分析並無顯著的差

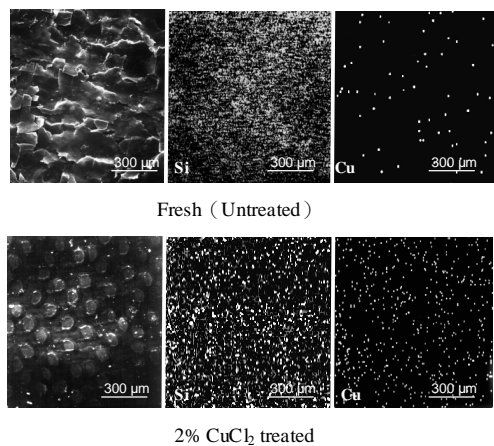


圖 1 桂竹經 2% 氯化銅甲醇溶液處理後表面構造及 SEM-EDAX 之矽及銅元素分佈圖

Fig. 1 SEM and SEM-EDAX Si and Cu mapping of makino bamboo epidermis after treating with 2% CuCl₂ in methanol

表 1 桂竹經不同保綠處理條件處理後之表面銅離子含量 (使用 324.754 nm 之銅離子吸收波長)

Table 1 Copper ion contents of makino bamboo epidermis after treating with different green color protectors (using 324.754 nm of Cu²⁺)

Abbreviation of specimens*	Cu ²⁺ (mg/L)
untreated	3.91 ± 0.60 ^a
Methanol treated	4.35 ± 0.35 ^{ab}
Ethanol treated	4.81 ± 0.25 ^{ab}
2% CuCl ₂ (Methanol)	58.87 ± 0.67 ^e
2% CuCl ₂ (Ethanol)	54.39 ± 0.53 ^d
2% Cu(NO ₃) ₂ (Methanol)	26.80 ± 0.65 ^c

Numbers marked by different letters are significantly different at the level of P < 0.05 according to the Scheffe test

*: Samples were treated in the water-bath at 60°C for 2 hr

異。此外, 不同醇溶劑對同一保綠藥劑處理試材中銅離子含量的影響, 分析結果顯示桂竹經 2% 氯化銅甲醇溶液處理後之銅離子含量 (58.87 mg/L) 較 2% 氯化銅乙醇溶液處理材 (54.39 mg/L) 的為高, 顯示甲醇溶劑將氯化銅中的銅離子滲入試材中的效能較乙醇溶劑為佳。

桂竹經由 2% 氯化銅 (藥劑中銅離子莫耳濃度為 0.148 M) 甲醇溶液或 2% 硝酸銅 (藥劑中銅離子莫耳濃度為 0.106 M) 甲醇溶液各別處理後, 二種試材中所含銅離子含量分別為 58.87 mg/L 及 26.80 mg/L, 得知 2% 氯化銅甲醇溶液之處理材中含較高的銅離子, 此乃因為 2% 氯化銅之莫耳濃度較大, 由此顯示每莫耳濃度之保綠藥劑中銅離子含量會影響保綠試材內銅離子的固著量。

(II) 保綠藥劑流失性之評估

為了評估保綠藥劑於桂竹處理材中反應固著情形, 乃藉由保綠藥劑中銅離子的流失性及藥劑保留率等試驗進行評估。表 2 為 2% 氯化銅處理後之桂竹經 32 天藥劑流失性試驗之

重量損失率、藥劑留失率及銅離子含量之測定結果，其中，2%氯化銅甲醇溶液處理材之重量損失率較單獨以甲醇溶劑處理者為高（分別為5.1%及4.1%），由此顯示2%氯化銅處理材除了本身受到冷水萃取物的流失影響之外，同時亦包含藥劑本身的重量流失。此外，由藥劑流失率測定結果顯示，桂竹以2%綠化銅處理，經32天的藥劑流失性試驗，其處理材中之銅離子含量僅由原來的58.87 mg/L降為43.21 mg/L（藥劑流失率為26.6%），顯示此類型保綠藥劑於桂竹內之固著效能不錯。

2%氯化銅處理後的桂竹經32天流失性試驗期間，藥劑中銅離子流失濃度的經時變化如圖2所示。桂竹僅經甲醇處理者，於不同檢測時間之各個測定值均趨近於0.01 ppm（0.01~0.04 ppm），亦即表示甲醇處理材中銅離子釋出情形甚低，可能為試材本身或甲醇溶劑中所含微量銅離子濃度所致。至於2%氯化銅甲醇溶液處理材之銅離子流失性，測定初期（前4天）具有較高的流失，其中，又以淋洗1天的測定值最高（濃度為4.48 ppm），但隨著流失時間愈久，藥劑中銅離子釋出濃度漸減，直到第32天時，溶液中銅離子濃度僅剩0.19 ppm。

表2 經2%氯化銅保綠處理後的桂竹經32天流失性試驗後之重量損失率、藥劑留失率及銅離子含量之測定

Table 2 Results of weight loss, green color protector loss and copper ion content of 2% alcohol-borne copper chloride-treated makino bamboo culms after leaching with water for 32 days

Specifications	Specimens*	
	Treated with methanol	Treated with 2% CuCl ₂
Weight loss (%)	4.1	5.1
Protector loss (%)	-	26.6
Copper ion content (mg/L)	-	43.21

*: Sample was treated in the water-bath at 60°C for 2 hr

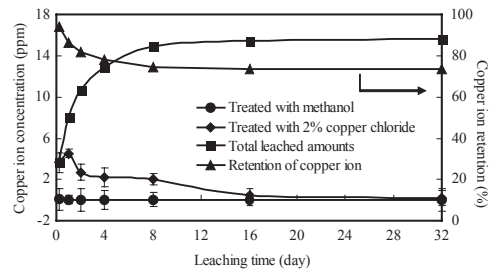


圖2 2%氯化銅處理後之桂竹經32天流失性試驗後的銅離子濃度及保留率變化

Fig. 2 Changes in copper ion concentrations (ppm) and retention of 2% copper chloride-treated makino bamboo culms after leaching with water for 32 days

另一方面，藉由2%氯化銅甲醇處理材中銅離子經時變化的流失總量（Total leached amount）曲線亦可看出，藥劑中銅離子流失濃度累積總量以初期之曲線變化較大，流失試驗時間愈久，銅離子釋出濃度之累積總量曲線趨於平緩，直到第32天時，銅離子流失總量達15.66 ppm。由此可知，桂竹若經2%氯化銅甲醇溶液處理後之藥劑中的銅離子流失狀態，以初期流失情形較為嚴重，經長時間淋洗試驗後的銅離子釋出量則降低。此結果顯示，醇溶性保綠藥劑雖能促使藥劑中銅離子進入試材中，但由於銅離子似乎並無法完全地固著於竹材內，因此於流失性試驗的初期，未固著之銅離子很快就被淋洗出來，而使後期中可流失之銅離子濃度趨近於零（此時銅離子流失量之加總曲線則表現出平緩的趨勢線）。

除此之外，於藥劑保留率方面則顯示，由於藥劑流失率為26.6%，即表示試材中仍含有約73.4%銅離子，且經流失性試驗後，試材表面 a^* 值為-6.1，指出試驗後之試材表面仍保有綠色效果。此外，由圖2的銅離子保留率曲線顯示，試材於水中淋洗約8天後，可使多餘的銅離子流失至水中，因此，若應用作為保綠試材之後處理（Post treatment），將更能保障產品能通過環境安全檢測標準，亦對於生態環境可能造成的負面影響降至最低。

IV、結論

桂竹經醇溶性保綠藥劑處理後，可保有如生材般亮綠的外表，且此類型保綠藥劑及處理方式之開發可大為降低竹材保綠工程所需的成本，使得極具市場發展潛能。因此，乃進一步評估此類型保綠產品的特性，根據本試驗分析保綠處理後桂竹表面銅離子的分佈情形，得知試材與保綠藥劑的反應性良好，且顯示保綠成效與試材中銅離子的分佈有關。又經由銅離子微量分析得知，甲醇促使藥劑中銅離子滲入試材的效果較乙醇為佳，又試材內銅離子含量受藥劑中銅離子之莫耳濃度影響。最後藉由桂竹保綠藥劑中銅離子的 32 天流失性試驗評估藥劑於試材中固著情形得知，雖然 2% 氯化銅保綠處理竹表面的銅離子在初期流失情形較嚴重，但經過 32 天流失性試驗後的藥劑保留率為 73.4%，顯示銅離子在竹材內的固著效果不錯。如利用銅離子在淋洗初期會流失的特性，而將此銅離子淋洗處理應用作為試材之後處理，則更能降低保綠產品對於生態環境可能造成的負面影響。

V、致謝

本研究承農委會經費補助，國立台灣大學實驗林管理處水里加工廠林篁園主任及謝祚元先生提供試材，始得完成，特此致謝。

VI、引用文獻

行政院農業委員會林務局（2000）台灣地區林業統計。行政院農業委員會林務局編印。
 呂錦明（2001）竹林之培育及經營管理。行政院農業委員會林業試驗所。台北，台灣。204 頁。
 林佩璇（2002）茜素鍵結相毛細管柱之製備及以感應耦合電漿質譜儀線上偵測微量砷、鎂及鈉。國立台灣大學化學研究所碩士論文。27-35 頁。

吳志鴻、葉汀峰、張上鎮（2001）竹青保綠的發展與回顧。中華林學季刊 34(4)：487-496。
 莊閔傑、吳志鴻、張上鎮（2004）醇溶性保綠藥劑處理對桂竹竹青綠色堅牢度之影響。中華林學季刊 37(1)：101-110。
 AWPA Standard (American Wood-Preservers' Association E-97) Standard method of determining the leachability of wood preservatives.
 Barry, A. (1993) Wood Preservation. pp. 97-120.
 Chang, S. T. and H. L. Lee (1996) Protection of the green color of moso bamboo (*Phyllostachys edulis*) culms and its colorfastness after treatment. Mokuzai Gakkaishi 42(4): 392-396.
 Chang, S. T. (1997) Comparison of the green color fastness of ma (*Dendrocalamus* spp.) bamboo culms treated with inorganic salts. Mokuzai Gakkaishi 43(6): 487-492.
 Chang, S. T. and T. F. Yeh (2000) Effect of alkali pretreatment on surface properties and green color conservation of moso bamboo (*Phyllostachys pubescens* Mazes) treated with chromium based reagents. J. Wood Sci. 47: 228-232.
 Chang, S. T. and J. H. Wu (2000a) Green color stabilization of bamboo treated with chromates. Holzforschung 54: 327-330.
 Chang, S. T. and J. H. Wu (2000b) Green color conservation of ma bamboo (*Dendrocalamus latiflorus*) treated with chromium based reagents. J. Wood Sci. 46(1): 40-44.
 Chang, S. T., T. F. Yeh and J. H. Wu (2001) Mechanisms for the surface color protection of bamboo treated with chromated phosphate. Polym. Degrad. Stabil. 74: 551-557.
 Chang, S. T., T. F. Yeh, J. H. Wu and D. N. S. Hon (2002) Reaction characteristics on

- the green surface of moso bamboo (*Phyllostachys pubescens* Mazes) treated with chromated phosphate. *Holzforschung* 56: 130-134.
- Cooper, P. A. (1991) Leaching of CCA from treated wood: pH effects. *Forest Prod. J.* 41: 30-32.
- Havens, C., P. M. T. Curran and M. J. Hynes (1994) Preservative leaching from softwoods submerged in Irish coastal waters as measured by atomic-absorption spectrophotometry. *Holzforschung* 48: 463-473.
- Hingston, J. A., C. D. Collins, R. J. Murphy and J. N. Lester (2001) Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: A review. *Environmental Pollution* 111: 53-66.
- Hingston, J. A., J. Moore, A. Bacon, J. N. Lester, R. J. Murphy and C. D. Collins (2002) The importance of the short-term leaching dynamics of wood preservatives. *Chemosphere* 47: 517-523.
- Johnson, G. (2001) The condition, after 31 years' exposure, of pine stakes treated with ammoniacal copper-based preservative. *Holzforschung* 55(2): 163-170.
- Liese, W. (1987) Research on bamboo. *Wood Sci. Technol.* 21: 189-209.
- Wu, J. H., M. J. Chung and S. T. Chang (2004) Evaluation of the effectiveness of alcohol-borne reagents on the green colour protection of makino bamboo (*Phyllostachys makinoi*). *Polym. Degrad. Stabil.* 83(3): 473-479.

