

酸雨及鹽分危害之風化材保存特性

林仁政 洪國榮

【摘要】本試驗乃模擬受酸雨（pH3.6 的硫酸與硝酸混合液（ $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 3 : 1$ ）及鹽分（5 % 氯化鈉溶液）危害後杉木之性質變化，以供木質文物保存之參考。酸雨使杉木表面顏色快速改變，吸濕性與吸水率均增高，主要與木材表面劣化及鹽分沉積有關。從傅立葉轉換紅外線光譜（FTIR）吸收峰相對強度比值中發現，受酸雨影響的試體木質素含量會大量減少，而產生多量的羧基（carboxyl groups）和羰基（carbonyl groups）；多醣類被破壞形成多量 C-O 和 C-OH 官能基。受鹽分危害的試體，O/C 和 O/H 比值較高，顯示劣化極為嚴重。鹽分會阻礙膠合，造成膠合強度顯著下降。

【關鍵字】酸雨、木質文物、風化材、吸濕性、元素分析

Conservation Characteristics of Weathered Wood Degraded by Acid Rain and Salt

Jen-cheng Lin Kuo-jung Hong

【Abstract】 Test wood (*Cunninghamia lanceolata* Hook, China-fir) was treated with simulated acid rain (3.6 pH of mixtures with sulfuric acid and nitric acid ($\text{SO}_4^{2-} : \text{NO}_3^- = 3 : 1$)) and salt (5 % NaCl solutions) to investigate their effects on the properties of these weathered wood to give reference for the conservation of wood-based cultural relics. After natural weathering for one year, the color of specimen surface was significantly changed to gray which accounts for severe deterioration from acid. The increase in the hygroscopicity and water absorption of acid rain and salt treated wood was found out as well. This phenomenon may be resulted from the adverse effect of acid rain and salt treatments. By the results of FTIR analysis, the present of CO- and COOH groups indicating the abundant lignin components were liberated upon the acid rain and salt treatments.

The degradation of polysaccharides to C-O and C-OH groups demonstrated that acid rain and salt gave apparent influence on the specimens. By the elemental analysis, the higher O/C and O/H ratios in weathered wood showed that the salt has severe effect on specimen. The bonding ability i.e., the decreased bonding strength was significantly retarded for the salt treated wood tested with PVAc adhesive. In addition, the apparent cracking on wood surface and the falling in bonding was also appeared for acid rain treated wood tested with Epoxy adhesive.

【Key words】 Acid rain, Wood-based cultural relics, Weathered wood, Hygroscopicity, Elemental analysis.

一、前言

影響材料耐久性 (durability) 的大氣污染物有二氧化硫 (SO₂)、硫化氫 (H₂S)、氮氧化物 (NO_x) 及氯化物 (Cl⁻) 等，其中腐蝕性最高者為 SO₂ 和 Cl⁻ (林維明, 1995)；二氧化硫 (SO₂) 及二氧化氮 (NO₂) 與水份子作用後，再經氧化作用分別產生了硫酸 (H₂SO₄) 與硝酸 (HNO₃) 等酸性物質 (陳淨修, 1993)。由台灣現有之環島空氣品質與酸雨監測站資料，證實台灣地區酸雨已普遍存在，其中以都會區最為嚴重。天候溫度高及日照強度大，而且四周臨海，相對濕度與空氣中含鹽量均高。酸雨可使土壤酸化、腐蝕建築物和金屬材料，危害生物資源，不可輕忽之 (陳德鈞等, 1993)。現今台灣所保存的古蹟建築就有 63 % 屬於木結構體，諸如廟宇、宗祠、古厝等大都從清朝一直保存至今 (蔡宜中, 1996)。

木材風化的種種破壞主要是光線 (紫外光、可見光、紅外光)、水分 (露水、酸雨、雪、濕度)、溫度和氧氣的綜合作用所產生，其中太陽光中的紫外光所形成的光劣化 (photodegradation) 將嚴重影響木材的化學及機械性質 (Evans, 1992)；而酸雨存在增大了木材劣化速率 50 % (Williams, 1987)。Raczkowski 曾以雲杉木片暴露在室外下一年以觀察其拉伸強度 (tensile strength)，發現暴露在夏天和秋天之強度損失主要是受到太陽光的影響，而冬天所形成的強度損失則歸因於酸性物質的加劇作用 (Raczkowski, 1980)。Williams 研究發現硫酸比硝酸有較高的木材腐蝕性，且經過天然耐候試驗後，在木材表面會由於春秋材而造成凹凸不平的風化表面 (Williams, 1987)。

鹽類亦會造成金屬腐蝕，鹽類中所含的

Cl⁻ 對文物傷害最大，容易與鐵器生成三氯化鐵，潮濕環境中水分與三氯化鐵作用，又形成氫氧化鐵和鹽酸，直至鐵器破壞 (周寶中, 1997)。中國敦煌莫高窟的壁畫，也由於岩壁析出鹽類結晶而破壞千年彩繪層，所形成的斑點與結晶，正逐漸剝落顏料 (朽津信明、段修業, 1993)。當木材長期暴露在鹽分環境下，在相對濕度高於 90 % 的情況下，二氧化硫與氯化鈉形成加乘作用，加速材料之腐蝕；再者鹽類容易潮解，造成木材吸濕，破壞木材表面性質及加速木材劣化。

目前許多遺留下來的文物，表面常常附有「灰塵」、「塵垢」、「油煙」、「斑點」、「泥」、「金屬鏽」、「地衣類」、「鹽類」等 (青木繁夫, 2000；三輪嘉六, 2000)，為了讓這些文物更有價值與保存性，必須把文物清理乾淨，以保持原來的形貌 (張婉真, 1997)。經過風化的木材除在外觀、光澤度 (gloss)、粗糙度 (roughness)、硬度 (hardness)、耐磨性發生改變之外，木材的三大組成份纖維素、半纖維素及木質素和部分抽出成分皆會受到天候的影響產生不同程度的劣化與破壞 (Evans *et al.*, 1992；Evans *et al.*, 1988)。

古建材或古文物修復及保存近來已逐漸受到重視 (希三采, 1999；陳允適等, 1995；張婉真, 1997)，這些木質材料可能受到酸雨或鹽分的影響而遭受劣化，其劣化後的性質將會影響日後的保存工作，例如腐朽或蟲蛀均是整體的破壞，甚難完整保存下來，唯經風化木材僅在表面呈現剝痕，具整體保存價值。因此本研究主要模擬受酸雨及鹽分影響的木質材料，從物理和化學角度來了解其特性，希冀對未來文物保存科學上提供參考價值。

二、材料與方法

(一) 材料

1. 木材

杉木 (*Cunninghamia lanceolata* Hook. , China-fir)，俗稱福州杉或廣葉杉。試材砍伐自國立中興大學農學院惠蓀實習林場 25 年生之樹木，直徑 24 cm、平均年輪寬 5.2 mm，氣乾比重為 0.41。試材去除樹皮和節，經鉋光機鉋削處理後，分別切取 10 cm(W)×1 cm(T)×30 cm(L) (天然暴露試驗) 及 2 cm(W)×1 cm(T)×26 cm(L) (膠合剪斷試驗) 兩種尺寸作為試驗用材，置於 20 °C、65 % R. H. (EMC=12 %) 環境下一個月。

2. 藥劑

依據陳淨修 (1993) 之研究，台灣地區的酸雨中的 $SO_4^{2-} : NO_3^-$ 當量濃度比平均約為 3 : 1 (陳淨修, 1993)，故酸雨溶液先配製成 $SO_4^{2-} : NO_3^- = 3 : 1$ 之高濃度儲備溶液，再以去離子水稀釋調整 pH 值為 3.6 之酸雨溶液 (王秋雪, 1999)。鹽溶液調配乃採用 CNS 1958 化學試藥氯化鈉一級相當品，溶解在去離子水中，製成鹽濃度 5 ± 0.5 % 的溶液 (CNS-8886-Z8026)。

3. 膠合劑

以文物修復最常使用之膠合劑：聚醋酸乙烯樹脂膠合劑 (Polyvinyl acetate emulsion adhesive, 簡稱 PVAc 膠或白膠)、環氧樹脂膠合劑 (Epoxy resin adhesive, 簡稱 Epoxy 膠或環氧膠)，作為試驗用膠合劑 (希三采, 1999)。分別將上述的膠合劑測定其固形份

(CNS-5133-K6443)、黏度、pH 值及可使用時間 (CNS-5133-K6444)，其基本性質如表 1 所示：

(二) 方法

1. 天然暴露試驗

天然暴露試驗的試片條件主要分成純粹太陽光照射 (以玻璃遮蓋) (Sun, 簡稱 S)、太陽光和雨水淋灑 (Sun+Rain, 簡稱 SR)、太陽光和雨水及浸漬酸雨溶液 (Sun+Rain+Acid rain, 簡稱 SRA)、太陽光和雨水及浸漬鹽水溶液 (Sun+Rain+Salt water, 簡稱 SRS) 和未處理材 (簡稱 C)。試材浸漬溶液者分別為暴露試驗每隔一星期浸漬 6 個小時，隨後氣乾 6 小時，再將試材放置於中興大學森林研究所四樓頂樓試驗架中，面向南方成 45°，進行天然暴露試驗一年。收集試驗期間內 (民國八十九年七月至九十年六月) 之平均溫度、相對濕度、降雨量及日照時數等數據，以供分析之用 (表 2)。

2. 性質分析

(1) 顏色變化

將試材以色差計 (CR-200) 測定其顏色變化，並可經由色差值 ΔE^* 的大小來判斷其顏色變化。顏色的變化是以國際照明委員會 (Commission International del' Eclairage : CIE) 於 1976 推薦之 CIE 所建立之 L^* 、 a^* 、 b^* 值 (表色體系) 來表示顏色差異之方法。 L^* 表色之明度 (Light)，完全白色為 100，絕對黑為 0； $+a^*$ 表示為紅色， $-a^*$ 表示為綠色， a^* 值越大表示越偏向紅色，負值越大顏色越偏向綠

表 1. 膠合劑之基本性質

Table 1. Fundamental properties of adhesives.

Adhesives	Solid content (%)	Viscosity(25 °C) (cps)	pH	Pot life(28 °C) (min)
PVAc	42.3	1250	2.83	—
Epoxy	96.2	800	—	40

表 2. 試驗期間之氣象資料 (中央氣象局, 2001)

Table 2. The climatic data in experiment. (Taiwan central bureau, 2001)

Date	Temperature(°C)			R. H. (%)	Precipitation (mm)	Days of rain fall	Hours of sun shine
	Ave.	Max.	Min.				
89.7-90.6	24.9	36.1	10.6	76	2548.1	160	2546.9

色: +b*代表黃色, -b*為藍色的代表。

色差值的計算式如下:

$$\Delta E^* = [(L^*_t - L^*_c)^2 + (a^*_t - a^*_c)^2 + (b^*_t - b^*_c)^2]^{1/2}$$

$$\Delta E^* = \text{色差值}$$

L*c、a*c、b*c: 暴露試驗前之L*、a*、b*值

L*t、a*t、b*t: 暴露試驗後之L*、a*、b*值

(2)吸濕試驗 (CNS-6715-02025)

為準確測定到試體劣化後之表面吸濕性變化, 將徑切面的劣化材裁切成 3(L)×3(W)×1(T) cm, 調配環氧樹脂將所有新切面予以封膠處理, 防止水分侵入, 僅留徑向劣化表面。將試體分別放置在 40±1 °C, 相對濕度為 75±2 % 之恆溫恆濕機至試體質量不變, 秤取質量。再將試體移至 40±1 °C, 相對濕度為 90±2 % 之恆溫恆濕機中, 經 6、24、72 小時秤其質量, 最後再將吸濕試體置入 103±2 °C 烘箱中, 乾燥至質量不變為止, 量取試體之質量。另一方面, 將絕乾試體分別放置於 40 °C, 相對濕度為 30、45、60、75、90 % 的恆溫恆濕機中至恆重, 分別測定其質量, 計算各階段之含水率變化。含水率計算式如下:

$$U_{75} = \frac{W_a - W_o}{W_o} \times 100$$

$$U_{90} = \frac{W_b - W_o}{W_o} \times 100$$

U75: 40 °C、75 % 之溫溼度條件下之平衡含水率(%)

U90: 40 °C、90 % 之溫溼度條件下之平衡含水率(%)

W_a: 40 °C、75 % 之溫溼度條件下之質量(g)

W_b: 40 °C、90 % 之溫溼度條件下之質量(g)

W_o: 絕乾質量(g)

(3)吸水試驗 (CNS-6714-02024)

經環氧樹脂封膠處理之絕乾試體浸漬在 25±1 °C 蒸餾水中 24 小時, 取出稱其質量, 評估吸水率, 隨後於氣乾下每隔 3 小時量測其質量, 計算試體脫水情形。

$$W = \frac{W_a - W_o}{W_o} \times 100$$

W=吸水率(%)

W_a=試體飽水質量(g)

W_o=試體絕乾質量(g)

(4)化學性質

經天然暴露試驗後之試體, 以解剖刀刀片刮除表面 0.5 mm 厚之劣化層; 對照組則刮除未暴露試驗之試體表面。經刮除的小木片以磨粉機磨成可通過 40~60 mesh 和 200 mesh 的粉末; 將木粉置於充滿五氧化二磷 (P₂O₅) 的真空烘箱中以 60 °C 乾燥 12 hr。

A.熱水抽出 (Hot water extraction) : CNS 4717試驗法

秤取相當於絕乾重約 2 g 之氣乾試料放入 250 ml 之三角燒瓶中, 加入 100 ml 蒸餾水, 攪拌均勻後置一小三角燒瓶, 然後置於 100 °C 水浴中加熱 3 hr, 然後以 1 G3 玻璃濾杯過濾, 並以熱水濾洗後, 濾杯置烘箱中乾燥至恆重, 計算抽出物佔絕乾試料之百分比。

B.傅立葉轉換紅外線光譜 (Fourier Transform Infrared Spectra, FT-IR) 分析

取乾燥樣品於瑪瑙研鉢中磨細, 加入預先在 110 °C 下烘乾之溴化鉀 (KBr) 定量攪拌

均勻，以傅立葉轉換紅外線光譜儀（Fourier transform infrared spectrophotometer）掃描波數長由 4,000 至 400 cm^{-1} 之吸光曲線。

C.元素分析 (Elemental analysis)

取 2~4mg 之乾燥樣品，以元素分析儀 (Elementar Vario CHNS/O analyzer, Elementar Analysensysteme GmbH, Germany) 測定樣品內 C, H, N, S, O 等五種元素組成百分比。

(5)膠合壓縮剪斷強度

試體置於 20 °C、65 %相對濕度下之恆溫恆濕機中調濕七天，將膠合劑均勻塗佈在試體表面，佈膠量控制在 200 g/m^2 (CNS-5135-K6445)，採雙面佈膠，膠合面積以 26×2.5cm 來估算。加壓壓力為 10 kgf/cm^2 ，夾壓 24 小時後解壓，於常溫下靜置三天。以萬能強度試驗機分別測定其膠合剪斷強度，以載重 2 mm/min 之速度進行測試，並以目測判斷試片之木材破壞百分率（簡稱木破率）(CNS-5809-K6505)，並以下式計算壓縮剪斷強度：

$$CS. = \frac{P_{\max}}{A}$$

CS. : 壓縮剪斷強度
 Pmax : 最大載重(kgf)
 A : 膠合剪斷面積(cm^2)

三、結果與討論

(一) 顏色變化

隨著全球氣候的變遷，暴露在室外的木材隨時都可能遭受到酸性物質的侵害，或者靠近海岸的木質材料長年海鹽的吹襲，進而影響木材表面顏色，嚴重者更會加速木材的劣化。圖 1 為酸雨及鹽分對木材天候劣化表面顏色之影響，由圖可以清楚地看出 SRA 試體之 ΔE^* 值隨著曝曬時間的增長而明顯增大，顯示酸性物質會加速的木材劣化；SRS 試體， ΔE^* 值變化則低於 SR 和 SRA 試體，其原因木材表面留有白色氯化鈉結晶，沉積在木材表面，因此顏色的變化則較平緩，在第三個月後表面已開始呈現白色，白度較高於其他處理條件者。

S 試體隨著暴露時間的增長， ΔE^* 值變化最為平緩，經過一年的試驗後表面顏色僅轉為黃色，依稀可以清楚看見木材紋理，這

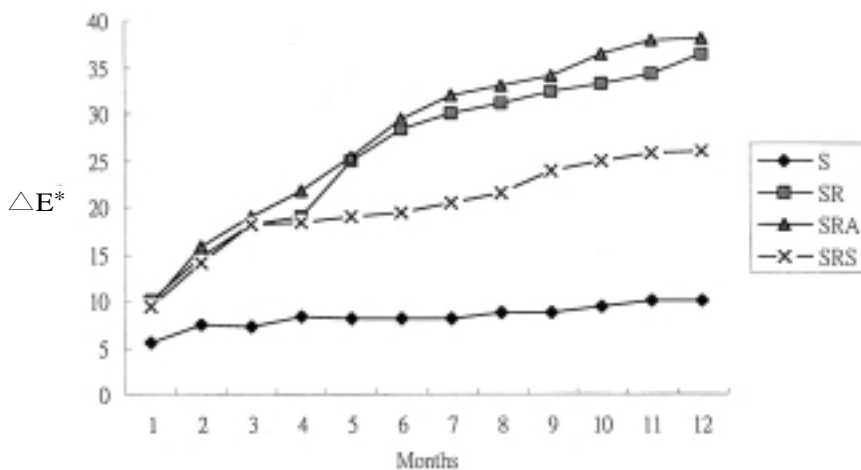


圖 1. 酸雨及鹽分對風化材表面顏色之影響

(S : 太陽光 ; SR : 太陽光 + 雨水 ; SRA : 太陽光 + 雨水 + 酸雨 ; SRS : 太陽光 + 雨水 + 鹽分)

Fig. 1. Effects of acid rain and salt content on surface color of weathered wood.

顯示木材中所含有的木質素受光線劣化，形成含有羰基的劣化衍生物（如quinines 類等），導致木材表面明顯黃化（張上鎮 1983；張上鎮等，1997；Evans *et al.*, 1992）。Debyshire *et al.*，曾提出陽光中的紫外光能使木材表面產生黃化，而可見光（波長大於 400 nm）卻能使木材表面產生白化等論點（Debyshire *et al.*, 1981），這也足以說明木材轉為黃色的原因之一。至於其餘三種處理試體，已全部轉為灰白色，受天候風化（weathering）的影響，已在表面形成凹凸不平的波浪狀（Williams, 1987）。

（二）吸濕性

試體在 40 °C、90 % 相對濕度環境中調濕 6、24 和 72 hrs 之含水率變化如圖 2 所示，由圖中可以清楚地發現 SRS 試體在不同的吸濕時間裡明顯偏高，主要為鹽類結晶在高濕的環境下潮解而吸濕增加，試體含水率明顯增高（日高真吾，1997、朽津信明等，1993）。S 試體經曝曬一年後，表面的劣化層未被雨水沖刷而完整的保留下來，亦因受到太陽光照射，試體含水率也較 C 試體為高，顯示經太陽光照射後的木材在高濕的環境下易於吸濕（如圖 3 所示）。

風化材所求得的含水率（處於 40 °C、90 % R. H. 環境下 72 小時）與 C 試體相比所求得之吸濕性（圖 3），亦可看出 SRS 試體吸濕性最高、其次為 S 和 SRA 試體，最低者為 SR 試體，其主要原因為 SRS 試體表面鹽類結晶潮解所致；S 試體表面受光劣化後，累積了多量的乙醃類羰基和羧基，極具吸濕性（張上鎮等，1997、武井利之等，1997、Hon *et al.*, 1992）；且具疏水性的木質素受光劣化影響含量降低（如表 3），因此試體含水率明顯增高；Martins 和 William 教授提出木材經風化試驗後木材的濕潤性部份獲得改善，木材表面的抽出成分（extractives）和疏水性的木質素降解，纖維素與半纖維素裸露並發生水解，OH groups 的增加，這對木材的吸濕性扮演極重要的角色（Kalnins *et al.*, 1993）。

酸的存在雖會加速木材的劣化而形成劣化層，但由於暴露在室外環境，雨水的沖刷易把劣化層洗去，甚難保留完整的劣化層，劣化層保留較不完整，吸濕性質則不似 S 試體（圖 2 和圖 3）。圖 4 為風化材在 40 °C、相對濕度 30~90 % 環境下之含水率變化，S 試體在相對濕度 30~60 % 之間的含水率最低，主要是木

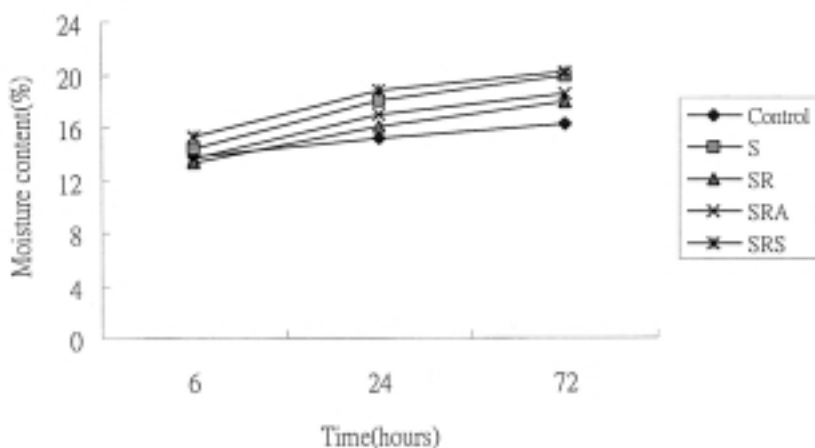


圖 2. 酸雨及鹽份對風化材含水率之影響

Fig. 2 Effects of acid rain and salt on moisture content of weathered wood.

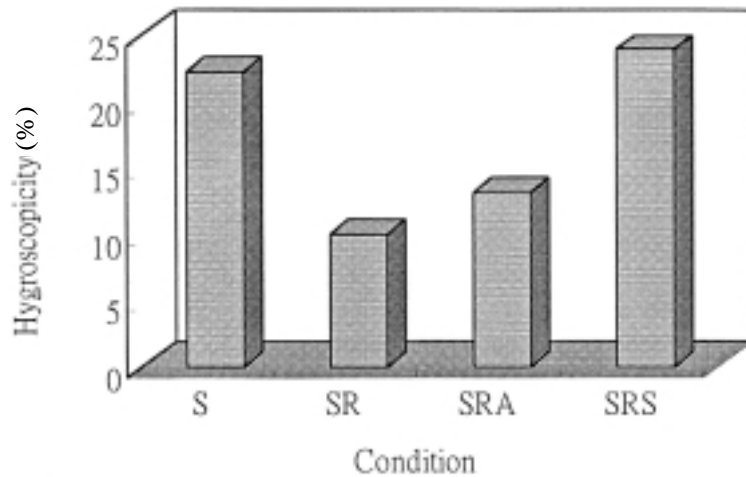


圖 3. 酸雨及鹽分對風化材吸濕性之影響

Fig. 3. Effects of acid rain and salt on hygroscopicity of weathered wood.

表 3. 風化材之傅立葉轉換紅外線光譜吸收峰對 1375 cm⁻¹ 吸收峰之相對強度變化

Table 3. Relative peak intensities expressed as the ratios of all peaks to 1375cm⁻¹ respectively by FTIR analysis for weathered wood.

Condition	Relative peak intensities (1375 cm ⁻¹)							
	1740 cm ⁻¹	1510 cm ⁻¹	1270 cm ⁻¹	1171 cm ⁻¹	1131 cm ⁻¹	1100 cm ⁻¹	898 cm ⁻¹	810 cm ⁻¹
C	0.80	0.98	1.06	1.01	0.98	1.20	0.94	0.96
S	0.98	0.87	0.99	1.07	1.03	1.11	0.88	0.89
SR	0.89	0.90	0.98	1.07	1.02	1.12	0.86	0.85
SRA	0.85	0.88	0.97	1.20	1.18	1.10	0.80	0.81
SRS	0.85	0.88	0.96	1.09	1.04	1.13	0.83	0.80

材表面經太陽照射後，呈現乾縮現象，在低相對濕度環境下不易吸濕，然而當濕度提高至 90 % 時，木材的含水率明顯較高於 SRA、SR 試體和 C 試體。SRS 試體明顯隨著相對濕度的提高，含水率皆高於所有試體。

當木材暴露在室外環境時，太陽光的照射及雨水的雙重作用，常使木材的抽出成分被淋溶出來，Stamm (1964) 研究發現具高水溶性抽出物的木材，經抽出處理後呈現較高的不規則收縮，主要是抽出成分的膨潤效應消失所導

致 (Stamm, 1964)。因此當這些高膨潤性的抽出成分被移除後，木材細胞壁的羥基 (OH group) 容易與液體的氫鍵形成鍵結，而增大木材含水率。扮演疏水性的木質素受光劣化所產生的裂解物被水分移除後，具吸濕性的纖維素和半纖維素含量相對地增加，再加上木材抽出成分的消失，風化材的吸濕性則明顯提高。

表 4 為試體置於 40 °C、90 % R.H. 環境 6、24、72 hrs 後之含水率及含水率每增加 1% 之徑向平均膨潤率 (α_R)，由表中可以清楚地

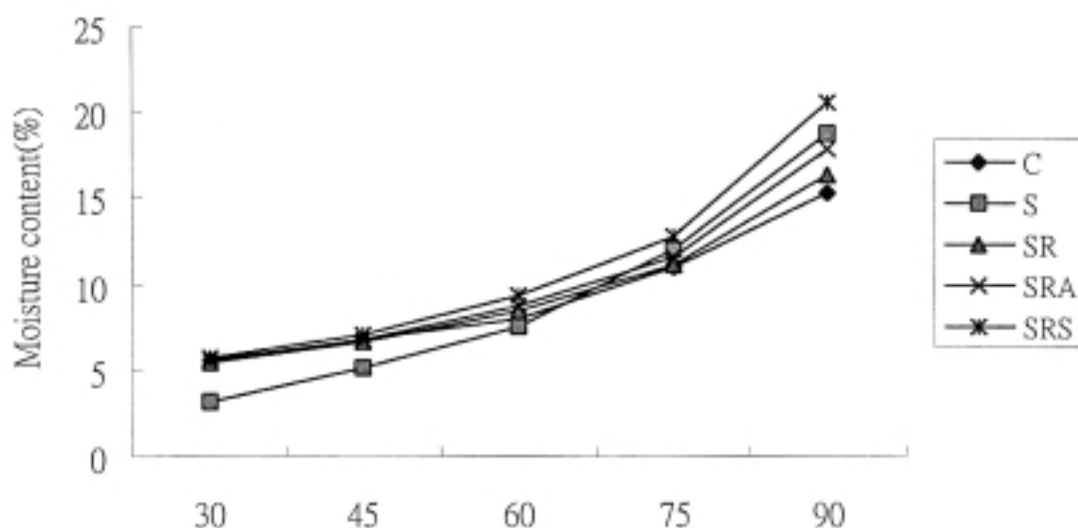


圖 4. 風化材在相對濕度 30 % 至 90 % 條件下之含水率

Fig. 4. Moisture content of weathered wood combinations by moisture absorption from 30 % to 90 % RH.

看出風化材之 αR 皆顯著高於 C 試體。在調濕 6 hrs 中, S、SR、SRA 試體 αR 顯著高於 SRS 試體, 而 C 試體最低, 其中 S、SR、SRA 試體三者無顯著差異; 由其變異係數觀之, S 試體 (362.1) 最高, 其次為 SRA 試體 (283.1), 最低者為 C 試體 (32.4), 這說明了 S 試體間彼此的變異性較高, 受光劣化後試體的膨潤率較不穩定。

經調濕處理 72 hrs 後, S、SR、SRA 試體之 αR 值分別為 44.0 %、37.2 % 和 40.1 %, 為所有試體中較具膨潤性, 膨潤性最低者為 C 試體; SRS 試體 αR 值高於 C 試體, 卻顯著低於其他三者, 這顯示了受鹽分影響的木材, 雖然鹽分在高濕的環境下容易潮解而提高含水率, 然而膨潤率則不似 S、SR、SRA 試體為高; 主要是風化後的木材表面被鹽類堆積, 木材細胞壁被鹽類充脹, 因此在吸濕的過程中細胞壁被膨潤的效果受限所導致。

由以上結果可以發現風化材之厚度膨潤

顯著高於未處理材, 其結果與上述風化後之木材吸濕性提高有顯著之關係; 同時在吸濕試驗初期 (6 hr), 由變異係數觀之, 各風化材試體間皆明顯高於吸濕試驗 24 和 72 hrs, 顯示試體間分散性較大; 另外一方面, 風化材在高濕的環境下容易被膨潤, 材質較不安定, 在保存上要特別注意。

(三) 吸水性

台灣許多重要的木造古蹟或傳統建物, 在修復或整建時部份材料會被更換下來, 這些材料通常具有高度的歷史、人文及工藝價值, 必須妥善的加以保存。尤其這些木材暴露在室外環境下, 不免遭受天候無情的風化, 風化後木材之吸水特性, 牽涉到未來保存科學之重要參考依據。圖 5 為風化試體之吸水和脫水特性, 由圖可以清楚的發現試體之吸水與脫水情形, 從高而低依序為 SRA、S、SR 試體, 最低者為 C 試體, 這顯示經風化處理後之試體容易吸水, 這對未來的保存工作將是一個重要的指標。SRS 試體在 24 hr

表 4. 酸雨及鹽分對風化材厚度膨潤之影響

Table 4. Effects of acid rain and salt on thickness swelling of weathered wood.

Specimens	6 hrs*		24 hrs		72 hrs	
	Mc. (%)	α_R (%)	Mc. (%)	α_R (%)	Mc. (%)	α_R (%)
C	12.6	29.8 ^c [32.4]	15.4	29.5 ^b [21.8]	16.5	25.9 ^c [12.6]
S	12.6	44.5 ^a [362.1]	16.1	45.7 ^a [51.1]	18.7	44.0 ^a [40.3]
SR	12.4	46.2 ^a [97.1]	15.4	40.9 ^a [56.7]	17.3	37.2 ^a [72.9]
SRA	12.9	47.8 ^a [283.1]	16.0	41.4 ^a [12.6]	17.8	40.1 ^a [14.7]
SRS	12.9	34.1 ^b [71.5]	18.3	32.9 ^b [16.8]	19.8	29.4 ^b [14.3]

(1)* : 40°C、90 % R.H. environment

(2) α_R (%) : 徑向 (radial direction) 在含水率每增加 1 % 時之平均膨潤率(%)

[] : 變異係數

同一欄中相同英文字母者表示差異不顯著 (P=0.05)

吸水後含水率明顯最高，吸水後的木材亦較其他試體不易脫水，此乃試體表面存有氯化鈉結晶所致，易飽水且水分不易脫去為 SRS 試體之重要特徵。

風化材吸水增大的主要原因為木材表面反覆的收縮與膨脹，應力破壞產生微細開裂或龜裂細紋，水份從開裂處滲透到木材內部，形成局部飽水，增加木材整體的含水率。因此木材若暴露在風雨之中，逐漸顏色轉暗，較柔軟的組織被分解，木理浮現，不久會出現細小的龜裂，再加上反覆的吸脫濕作用，此龜裂會逐漸的加大，而蔓延至木材表面全部 (Evans *et al.*, 1990)。一般木材之吸水現象乃是一種毛細管作用，意即試體浸水後，水分會經由木材之細胞腔及細胞間隙進入，因此當木材表面龜裂增加或者細胞壁破裂，空隙率相對地增加，風化材之含水率則顯著增大。

當風化材經浸水處理 24 hrs，再經氣乾

72 hrs 後之表面顏色變化如圖 6 所示，由圖可以看出 SRA 和 SRS 試體 ΔE^* 值較 C 試體為低，顯示顏色變化較少。

(四) 化學分析

1. 熱水抽出

表 5 為風化材之重量損失及熱水抽出物含量分佈，由表中可以清楚地發現 SRA 試體木材重量損失最大，這說明試體受酸性物質的侵蝕造成部分細胞壁破壞。光劣化作用首先降解的就是木質素，再加上酸性物質造成半纖維素的水解，形成大量的糖醛酸 (uronic acid)，雨水的沖刷將這些劣化層移除，時間一久則見其損失。SRS 材由於表面含有氯化鈉結晶沉積，局部的被覆作用，重量損失則不似 SRA 和 SR 材來得高。

從熱水抽出物含量觀之 (如表 5)，其中以 S 材熱水抽出最高，濾液 pH 值亦明顯最低，主要原因為試體受光劣化後所形成的劣化層完

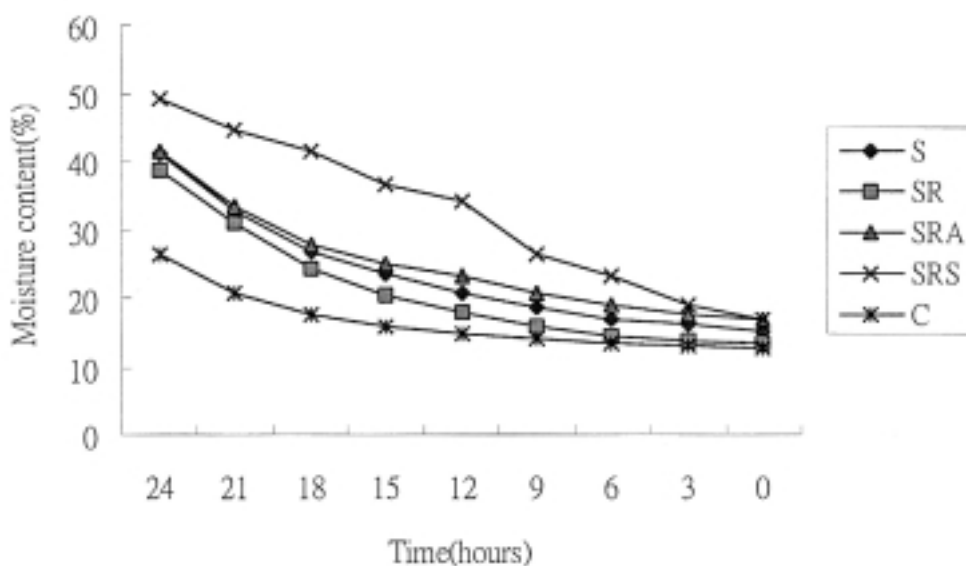


圖 5. 風化材之吸水及脫水變化

Fig. 5. Water absorption and disabsorption of weathered wood.

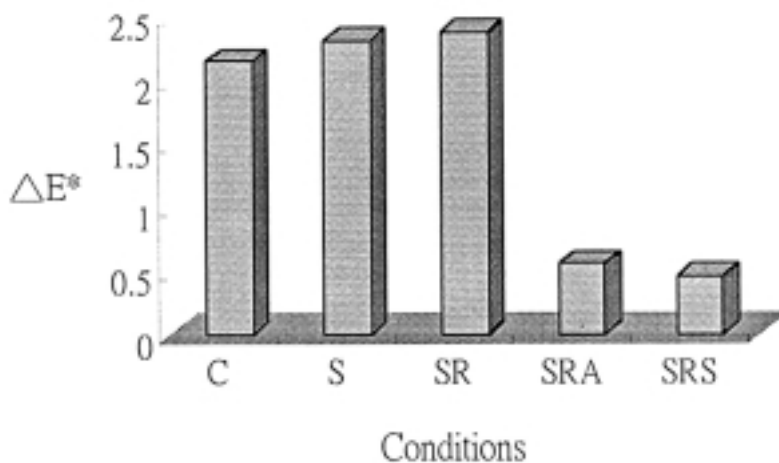


圖 6. 風化材經浸水後之顏色變化

Fig. 6. Color change of weathered wood after dip in water.

整地保留下來，同時受光劣化後，羧基和羧基明顯增多，抽出物的 pH 值則下降，再由表 3 觀之， 1740 m^{-1} 吸收峰相對強度明顯高於 C 試體，顯示表面含有羧基的劣化衍生物，同時半纖維素中的木糖 (xylose) 與甘露糖

(mannose) 受水解而釋放出醋酸 (乙醯類被破壞)，醋酸含量的增加造成木材表面酸化，而導致 pH 值明顯降低 (Debyshire *et al.*, 1981; Hon *et al.*, 1986)。

Hon *et al.*, (1992) 利用傅立葉轉換紅外

表 5. 風化材之重量損失及熱水抽出物

Table 5. Weight loss and hot water extractives of weathered wood.

Specimens	Weight loss (%)	Hot water extractives	
		Content (%)	pH
C	—	6.8	5.47
S	1.3	23.9	2.96
SR	3.1	9.3	4.04
SRA	5.7	10.2	4.65
SRS	2.1	14.24	5.58

線光譜分析南方松 (*Pinus spp.*, Southern pine) 經過光照射後，於 1100~1200 (纖維素 C-O-C 鍵)、1510~1610 (木質素芳香族)、1720 cm^{-1} (羰基) 吸收區域明顯產生改變 (Hon *et al.*, 1992)，木質素含量均明顯降低，同時隨著光氧化作用的進行，羰基和羧基含量亦明顯增加。SR 和 SRA 試體抽出物含量差異不大，然而 SRA 試體的重量損失明顯高於 SR 試體，這顯示試體明顯被劣化，再加上雨量充足，將這些劣化層洗去，在木材表面形成較少量的劣化層。SRS 試體抽出物含量偏高的原因，乃木材表面含有的鹽類屬中性物質，具有緩衝 pH 值下降的作用，視濾液之 pH 值變化，可見其端倪。

奚三彩教授 (1993) 曾提出文物破壞的因素中，其中則談及了(1)木材隨著空氣相對濕度的變化而脹縮，進而產生破壞應力；(2)空氣中的二氧化硫和二氧化氮易與水分產生酸性液體，對各種文物皆有破壞作用 (奚三彩，1999)。水分對木材的破壞不僅為吸脫濕現象所產生的應力，酸性成分更促進了木材劣化。另外一方面，太陽光中的紫外光易造成木材的光劣化，間接形成羰基 (張上鎮，1983；張上鎮，1995；Hon *et al.*, 1992)，此為木材氧化之重要特徵，同時分析木材中的 O/C 比例，可了解木材的光劣化程度 (張上鎮，1995)。此外短 UV 光波長照射木材較長波長者更易在木材

表面形成大量的羰基。

2. 紅外線光譜

選用位於 1375 cm^{-1} 之 CH 吸收峰做為內參考峰 (張上鎮等，1997；夏滄琪，2000)，分別計算各吸收峰之相對強度。表 3 為試體之傅立葉轉換紅外線光譜吸收峰對 1375 cm^{-1} 吸收峰之相對強度比值，由表中可以清楚看出，羧基和羰基 (1740 cm^{-1}) 明顯增加，這說明木材表面受到紫外光的照射而大量產生其裂解物，由於玻璃的遮蓋，S 試體的劣化層不受天雨的影響而完整保留住，因此所偵測到的訊號也特別的強烈，其結果與文獻所談者相同 (張上鎮 1983；張上鎮 1995；Hon *et al.*, 1992)。1510 和 1270 cm^{-1} 分別為木質素苯環上共軛雙鍵的 C-C、和癒創木基型 (guaiacyl) 木質素的特定吸收，含量亦明顯減少，顯示木材受光劣化後木質素明顯降解，此時產生大量含有 C=O 官能基之劣化衍生物反應在 1740 cm^{-1} 的吸收峰強度上。而代表多醣類特定吸收位置 1171 和 1131 cm^{-1} 吸收強度則增強，其中以 SRA 試體吸收峰相對強度值最高，這表示木質素劣化後，多醣類亦受光影響而破壞，分子鏈被切斷，分子鏈長度減短並產生 C-O 或 C-OH 之官能基。

代表纖維素 C-O-C 特定吸收峰的 1100 cm^{-1} 區域相對強度，經風化處理後相對強度值明顯降低，其中以 SRA 材數值最低，顯示纖維素

受到酸水解而造成分子鏈的破壞，藉由雨水的淋溶而從表面移除。898 和 810 cm^{-1} 分別代表多醣類及葡萄甘露糖 (glucomannan) 之吸收峰 (Hon *et al.*, 1992)，SRA 試體相對強度由原本的 0.94 和 0.96，分別降為 0.80 (SRA) 和 0.81 (SRA)，SRS 試體也由原本的 0.94 和 0.96 降至 0.83 和 0.80，顯示多醣類受風化的影響被破壞而逐漸消失。受鹽份侵蝕的木材由於含有 Cl^- 離子，也扮演了劣化及重要的角色。

從以上的結果可以發現經過酸雨和鹽分處理的木材，多醣類及纖維素明顯降解，多醣類受光與酸雨的雙重作用，產生大量的 C-O 或 C-OH 之官能基 (SRA 高於 SRS)。一般而言，纖維素和半纖維素的水解劣化，木質素的苯基丙烷的木質素磺酸化，為酸性條件劣化的主要機制 (Williams, 1991；Spence, 1993)。

3. 元素分析

經由分析羰基和羧基含量或由木材中的氧和碳的比例，可了解木材劣化程度 (張上鎮, 1995)。表 6 為試體的元素組成分布，由表可以明顯看出試體 H 元素含量變化不大，進一步可藉由 O/H 比來觀察 O 元素的變化；經風化處理之試體，S 元素則高於 C 試體，主要是試體暴露在室外環境下，雨水

中含有的硫酸根離子沉積在試體表面所導致 (陳淨修, 1993；王秋雪, 1999)。所有試體中以 SRS 試體元素組成變化最為顯著，C 元素明顯降低，而 O 元素則增加，試體之 O/C 比 (1.46) 較 C 試體為高 (0.99)，O/H 比也從 7.16 增大為 9.18。這顯示木材受鹽分侵蝕後，元素組成明顯改變，其原因為木材表面被覆有氯化鈉結晶，長年累月的太陽光照射，鹽類結晶在木材細胞內反覆的熱脹與收縮，結晶化作用擠壓細胞壁，造成細胞壁破壞，再加上 Cl^- 離子在光線的伴隨下，促進了劣化 (日高 眞吾, 1997)。

除 SRS 試體之外，元素組成改變最多者依序為 SRA、SR、S，從 O/C 和 O/H 比中可以發現，比值越大顯示 O 元素含量增多、C 元素則下降，顯示木材明顯受到光、水分及酸性物質的三重危害，木材降解劣化成許多帶有羰基和羧基的衍生物。水分存在會加速木材的劣化，尤其當水分中含有鹽類或酸性成分時木材劣化的速度更為急劇 (Williams, 1987；Hon, 1994)。

(五) 膠合強度

影響木材塗裝或膠合的環境因子包括有紫外光、水分以及酸雨，這些誘因會造成木材表面劣化與腐蝕，直接影響其膠合性能 (Spence, 1993；Williams, 1991)。木材暴露在

表 6. 風化材之元素組成

Table 6. Elemental compositions of weathered wood.

Conditions	Elemental compositions						
	N	C	S	H	O	O/C	O/H
C	0.78	46.63	0.24	6.41	45.93	0.99	7.16
S	0.41	43.76	0.31	5.71	49.80	1.14	8.63
SR	0.57	41.88	0.59	6.06	50.91	1.22	8.40
SRA	0.49	40.22	0.36	6.03	52.90	1.32	8.77
SRS	0.40	37.85	0.61	6.01	55.14	1.46	9.18

酸性溶液中一年，拉伸強度 (tensile strength) 損失與溶液的 pH 值有關，且造成強度損失的原因主要為半纖維素的水解劣化 (hydrolytic degradation) 以及木質素的磺酸化反應所導致 (Spence, 1993)。同時以掃描式電子顯微鏡觀察 (scanning electron microscopy, SEM) 富含木質素的中薄層，亦會受到酸性溶液的影響而產生破壞 (Evans *et al.*, 1988)。風化後的木材表面由於組織差異常形成凹凸不平的波浪表面，特別是春材或秋材明顯的木材。

經風化處理後之試體膠合強度變化，如表 7 所示。整體而言經風化處理後之試體膠合強度皆明顯下降，使用 Epoxy 膠合劑膠合試體所計算的膠合強度，S (38.2 kgf/cm²) 和 SRA (31.1 kgf/cm²) 試體膠合強度最低，兩者間無顯著性差異。SRA 之變異係數 (coefficient of variation) 為 17.4，為 Epoxy 膠合試體中最小者，顯示膠合試體個別間差異較小；變異係數最高者為 SRS 試體 (98.8)，這說明了膠合後的試體膠合強度差異變大。

SRA 試體受酸水解劣化造成木材表面龜裂，及形成凹凸不平表面；S 試體劣化層的乾縮現象，皆是造成膠合強度下降的主要原因，這與 Williams (1991) 所談到的受酸性物質影響的木材表面，若施以膠合處理時，木材的膠合性能則會受到影響的結果不謀而合，酸性物質在天候劣化中扮演著加速及促進的要因 (Williams, 1991)。值得一提的是，SRS 試體表面含有部分的鹽類結晶，在塗抹膠合劑時，即發現佈膠較為困難，而阻礙了膠合塗膜，因此由其木破率 25% 可看出其端倪。

另外一方面，以 PVAc 膠合劑膠合試體時，各試體之間皆呈顯著性差異，表示經風化處理後膠合強度顯著下降。其中以 SRA 和 SRS 試體膠合強度下降的幅度最大，顯示天候環境中若受到酸性成分及鹽分的影響，將嚴重影響膠合強度，尤其當木材表面受到鹽分侵蝕時，膠合劑會與鹽類形成白色沉澱物，皆會破

壞膠合劑的膠合塗佈及膠合能力 (如前所述)。由其變異係數觀之，SRS 試體最低，顯示試體間的膠合強度分散性不大。

風化後之木材表面大都呈現不規則狀，選擇 Epoxy 膠合劑檢驗 SR 試體膠合強度是不受影響的，然而使用 PVAc 膠合劑時，膠合強度則明顯下降，這說明了風化材的膠合強度受限於膠合劑本身的強度及被膠材表面的特性，且由變異係數觀之風化材之膠合強度變異性較未處理材為高。整體而言 Epoxy 較 PVAc 膠合劑有較佳的強度保留率 (表 7)。

四、結論

經由以上的實驗可以發現，從物理和化學的角度評估酸雨及鹽分對木材性質的影響及其受害材之保存性如下所示：

1. SRA 試體受到酸雨的影響，顏色變化最為顯著。SRS 在高濕的環境下易吸濕，主要是表面鹽分潮解所導致，所有風化材之含水率及徑向厚度膨潤皆明顯高於為處理材。SRA 試體表面明顯微細開裂，水分易從開裂處滲入而增大吸水率。經浸漬水分後，SRS 和 SRA 試體顏色變化最少。
2. S 試體從 FTIR 吸收光譜 1740 cm⁻¹ 處可以發現表面有大量的羧基和羰基被偵測出來，木材的熱水抽出物明顯最高，表面酸化導致 pH 值明顯降低。SRA 試體從 FTIR 光譜 1510 和 1270 cm⁻¹ 的吸收峰轉弱中，可見其木質素含量明顯降低。SRA 試體 1131 / 1375 cm⁻¹、1171 / 1375 cm⁻¹ 相對強度比值偏高，顯示多醣類分子被切斷產生大量的 C-O 或 C-OH 之官能基。
3. SRS 試體的 O / C(1.46) 及 O / H(9.18) 元素比均高於其他處理材，顯示木材受鹽害後 O 元素大量增加；其次為 SRA、SR 試體，元素組成變化最小者為 S 試體。
4. SRA 和 SRS 均會影響 Epoxy 和 PVAc 膠合劑的膠合性能；木材表面含有鹽分時會顯著

表 7. 風化材之膠合強度

Table 7. The bonding strengths of weathered wood.

Adhesives	Conditions	Bonding strength	Wood failure
		(kgf/cm ²)	(%)
Epoxy	C	75.3 ^a	100
		[35.1]	
	S	38.2 ^c	100
		[22.1]	
	SR	75.1 ^a	100
	[39.5]		
SRA	31.1 ^c	80	
	[17.4]		
SRS	58.3 ^b	25	
	[98.8]		
PVAc	C	67.6 ^a	90
		[69.7]	
	S	42.9 ^b	40
		[25.8]	
	SR	32.3 ^c	40
	[47.4]		
SRA	24.0 ^d	30	
	[33.2]		
SRS	14.8 ^e	0	
	[11.4]		

同一欄中相同英文字母者表示差異不顯著(P=0.05)

[] : 變異係數

阻礙 PVAc 膠合強度，而 SRA 膠合強度主要受到木材表面劣化之影響。

五、參考文獻

王秋雪 (1999) 模擬酸雨對杉木和樟木苗木之影響。國立中興大學森林學研究所碩士論文。

奚三彩 (1999) 文物的保護技術與材料。國

立台南藝術學院出版。36-49頁。

周寶中 (1997) 金屬藏品的維護。中小型博物館營運管理研習會－文物的庫存與維護 行政院文化建設委員會出版。237-244 頁。

林仁政、洪國榮、彭秀鳳 (2000) 食鹽對木質文物保存之影響。2000年森林學術論文集 331-354頁。

- 林維明 (1995) 耐久環境及現有建築物建材劣化調查。塗料與塗裝技術 (2) : 70-76。
- 林曄理 (1994) 模擬酸雨與鹽霧對木麻黃苗木之危害。國立台灣大學森林學研究所碩士論文。
- 夏滄琪 (2000) 紙質文物著生褐斑之探討與移除。國立中興大學森林學研究所博士論文。
- 張上鎮 (1983) 談木材之天候劣化。林產工業 2(1) : 82-84。
- 張上鎮 (1989) 硝化纖維素塗料劣化後之表面化學性質分析。林業試驗所研究報告季刊 4(3) : 123-136。
- 張上鎮 (1995) 木材之醚化處理及其對木材性質之影響。中華林學季刊 28(1) : 157-170。
- 張上鎮、張惠婷、吳季玲、王升陽 (1997) 反射式傅立葉轉換紅外線光譜分析劣化纖維質材料之化學特性。民俗文物及古蹟生物腐蝕與防治。165-181頁。
- 張婉真 (1997) 保存與維護定義。古物保存・維護簡易手冊。國立歷史博物館出版。4-5頁。
- 陳允適、李武 (1995) 古建築與木質文物維護指南—木結構防腐及化學加固。中國林業出版社出版。中國北京。1-3頁。
- 陳淨修 (1993) 酸雨形成機制及模式之研究。國立中央大學博士論文。
- 陳德鈞、季延安、林肇信 (1993) 大氣污染化學。科技圖書股份有限公司出版。2-3頁。
- 蔡宜中 (1996) 黏著劑應用於木構材黏結強度之研究。國立成功大學建築研究所碩士論文。
- 三輪嘉六 (2000) 文化資產危機管理的基本課題。一九九九台灣集集大地震古蹟文物震災修復技術諮詢服務報告書。147-149頁。
- 青木繁夫 (2000) 文化資產修復論 一九九九台灣集集大地震古蹟文物震災修復技術諮詢服務報告書。155-157頁。
- 武井利之、濱島正士、神庭信幸 (1997) FT-IR法 法隆寺古材 劣化 解析。木材學會誌 43(3) : 285-294。
- 日高真吾 (1997) 鹽分 起因 木部 劣化 保存方法 研究。元興寺文化財研究所創立三十週年紀念誌 186-187頁。
- 朽津信明、段修業 (1993) 敦煌莫高窟 鹽類 結晶 壁畫 劣化。保存科學 32 : 28-30。
- Choong E. T. (1969) Effect of extractives on shrinkage and other hygroscopic properties of ten southern pine woods. Wood and Fiber Science 1 : 124-133.
- Debyshire H., and E. R. Miller. (1981) The photodegradation of wood during solar irradiation. Holz als Roh-und Werkstoff (39) : 341-350.
- Evans P.D., and W. B. Bank. (1988) Degradation of wood surface by water, Changes in mechanical properties of thin wood strips. Holz als Roh-und Werkstoff (46) : 427-435.
- Evans P.D., and W. B. Banks. (1990) Degradation of wood surfaces by water. Losses and changes in ultrastructural and chemical composition. Holz als Roh-und Werkstoff (48) : 159-163.
- Evans P.D., A. J. Michell, and K. J. Schmalzl (1992) Studies of the degradation and protection of wood surface. Wood Science and Technology (26) : 151-163.
- Hon D. N.-S. (1994) Degradative effects of ultraviolet and acid rain on wood surface quality. Wood and Fiber Science 26(2) : 185-191.
- Hon D. N.-S., and W. C. Feist (1992)

-
- Hydroperoxidation in photo irradiated wood surfaces. *Wood and Fiber Science* 24(4) : 448-455.
- Hon D. N.-S., S. C. Clemson, and Feist W. C. (1986) Weathering characteristics of hardwood surface. *Wood Science and Technology* (20) : 169-183.
- Kalnins M. A., and W. C. Feist (1993) Increase in wettability of wood with weathering. *Forest P. J.* 43(2) : 55-57.
- Raczkowski, J. (1980) Seasonal effects on the atmospheric corrosion of spruce micro-section. *Holz als Roh-und Werkstoff* (38) : 231-234.
- Spence J. W., and T. J. Lemmons (1993) Effects of acidic deposition on paint : A chamber study. *Journal of Coatings Technology* 65(812) : 47-55.
- Williams R. S. (1991) Effects of acidic deposition on painted wood : A review. *Journal of Coatings Technology* 63(800) : 53-73.
- Williams, R. S. (1987) Acid effect on accelerated wood weathering. *Forest Products Journal* 37(2) : 37-38.