

## 研究報告

# 漂流木製造木炭及木醋液之研發與農林作物之栽培利用 (I) 針葉樹漂流木製造木炭與木醋液<sup>1</sup>

陳靜修<sup>2</sup> 盧崑宗<sup>2</sup> 黃莉雯<sup>2</sup> 劉正字<sup>2</sup> 顏江河<sup>2</sup>

**【摘要】**本研究是將針葉樹漂流木以機械窯在炭化升溫速率 15°C/hr，分別升溫至 300、400、500、600、700 及 800°C，並持溫 1 hr，探討不同炭化溫度之木炭與木醋液基本性質。試驗結果得知，木炭之收率及電阻值隨炭化溫度之上升而降低，而碳元素含量、孔隙度及酸鹼值則隨炭化溫度之上升而增加之趨勢。木醋液為茶褐色或紅褐色的液體，含水率約在 86.2-92.86%，比重在 1.010-1.016 之間，溶解焦油含量 0.90-2.68%，pH 值介於 2.65-3.08，有機酸含量則在 4.01-4.87% 之間。不論何種炭化溫度木醋液有機成分之酸性物質、酚類物質與中性物質總含量相當；酸性物質以醋酸與丙酸為主；酚類物質以酚、2-甲氧基酚及 2-甲氧基-4-甲基酚為主；中性物質則以 2-呋喃甲醛、5-甲基-2-呋喃甲醛、1-羥基-2-丙酮及 3-甲基-1,2-環戊二酮為主。

**【關鍵詞】**針葉樹漂流木、木炭、木醋液、炭化溫度

## Research paper

# Manufacture of Wood Charcoals and Wood Vinegars from Floating Wood and Their Utilization on the Culture of Plants (I) Manufacture of Wood Charcoals and Wood Vinegars from Floating Softwood<sup>1</sup>

Ching-Hsiu Chen<sup>2</sup> Kun-Tsung Lu<sup>2</sup> Li-Wen Hung<sup>2</sup> Cheng-Tzu Liu<sup>2</sup> Ching-Her Yen<sup>2</sup>

**【Abstract】**The fundamental properties of wood charcoals and wood vinegars, made from floating softwood using a small-scale steel kiln in our laboratory at a heating rate of charcoalization of 15°C/hr were examined. Charcoalization had been performed at temperatures of 300, 400, 500, 600, 700 and 800°C and holding 1 hr for each temperature, respectively. The results indicated that the yield and electric resistance of wood charcoals decreased with increasing charcoalization temperature. While, the carbon content, porosity and pH value of wood charcoals increased with increasing charcoalization

1.本研究為行政院農業委員會林務局委託研究計畫 (95-00-5-10) 之部分結果，承蒙林務局經費補助，謹此致謝

This project was sponsored by the Forestry Bureau, R.O.C. (95-00-5-10)

2.中興大學森林學系博士班研究生、副教授(通訊作者)、大學生、名譽教授、助理教授

Doctoral student, Associate Professor (Corresponding Author), Undergraduate student, Emeritus Professor, Assistant Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

temperature. The wood vinegars were in dark brown with liquids, water content of 86.2-92.86%, specific gravity of 1.010-1.016, soluble tar content of 0.90-2.68%, pH of 2.65-3.08, and organic acid content of 4.01-4.87%. Whatever charcoalization temperature used, the total amounts of acidic fraction, phenol fraction and neutral fraction of the wood vinegars organic components were to be equivalent. The acetic acid and propanoic acid of the acidic fraction, phenol, 2-methoxy-phenol and 2-methoxy-4-methyl-phenol of phenol fraction, and 2-furancarboxaldehyde, 5-methyl-2-furancarboxaldehyde, 1-hydroxy-2-propanone, and 3-methyl-1,2-cyclopentanedione of neutral fraction were the main components of each fraction.

**【Key words】** floating softwood, wood charcoal, wood vinegar, charcoalization temperature.

## 一、前言

台灣地形主要以山地、丘陵、盆地、臺地、平原為主體，山地、丘陵約占全島總面積的三分之二，森林資源豐富，每當颱風豪雨過後，河岸或海口往往堆積許多由河川上游沖流而下的漂流木，不僅阻礙水流，污染水源，縮短集水設施或水庫使用年限，或影響船隻作業安全，對民生問題為害頗大，甚至衍生諸多治安事件，因此，如何將漂流木轉換成有利民生的資材，是目前亟待解決的問題。

在熱化學轉換技術中，將木材在缺氧環境下行熱分解的炭化技術，國內早期曾利用土窯將相思樹製成木炭，然僅作為燃料用途，炭化所產生的濕煙，未加收集而任其排放，因此，整體製炭產業附加價值不高，木炭始終給人一種低廉又骯髒的感受。但在 921 震災後，行政院重建推動委員會與農委會為促進竹產業永續發展，積極推動「竹產業轉型及振興計畫」，進行新興竹製產品的研發及推廣，尤其竹材經炭化處理後，可獲得各種不同功能性的竹炭與竹醋液，具有高的經濟價值，正受到各界越來越多的關注，國人對於炭材的功能亦逐漸改觀。

依炭化條件的不同，如窯的種類（機械窯或土窯）、木材的種類（針、闊葉樹）、炭化升溫速率、最終炭化溫度等，可得到不同微組織結構與炭化程度的木炭，以因應各式各樣的用途，例如土壤改良用（園藝、水田、旱作、牧場等）、調濕用（地板調濕）、蔬果保鮮

用、淨化材料用（空氣清淨、水質淨化）、料理用（煮飯、開水、油炸等）、除臭用（室內、冰箱、衣櫃等）、食品用（添加劑、動物飼料）、產生遠紅外線（保溫、炭紗）、阻隔電磁波等等用途，可為人類創造優質的生活環境。又炭化過程中所產生的濕煙，經冷凝而得的液體稱為木醋液，其含 80-90% 的水及 10-20% 以醋酸為主的有機成分，此外，尚含有其他甲酸、丙酸等酸性物質（acid components），酚、2,6-二甲氧基酚等酚性物質（phenol components），及醇、醛及酯類等的中性物質（neutral components），約 200 種以上微量成分，可作為促進植物生長、防除雜草、消臭、殺菌、防霉、防蟲、醫藥等環保、農業、醫療等用途（古田貝等人，1991；石原，1996、2002a、2002b；杉浦，1996；岸本，2000）。

本研究目標是將漂流木製成木炭作為劣質土壤，例如底土密實排水不良之青灰岩、海岸之鹽土及礦區之酸性煤礦土等之改良劑，木醋液作為植物生長促進劑，若屬可行，可以提供每年因颱風季節所衍生漂流木諸多困擾的解決途徑之一，進而將漂流木轉變成高附加價值的產品，並回歸改善農林地土壤，不但促進林木與作物之生長，更兼顧國土保安，確保森林與農業經營的永續發展。本試驗首先以針葉樹漂流木為例，分析不同最終炭化溫度之木炭與木醋液基本性質，作為土壤改良之依據。

## 二、材料與方法

## (一) 試驗材料

針葉樹漂流木取自石門水庫，經鑑定結果，樹種以臺灣二葉松 (*Pinus taiwanensis*)、臺灣五葉松 (*Pinus morrisonicola*)、鐵杉 (*Tsuga chinensis*)、柳杉 (*Cryptomeria japonica*)、杉木 (*Cunninghamia lanceolata* var. *lanceolata*)、香杉 (*Cunninghamia lanceolata* var. *konishii*)、台灣杉 (*Taiwania cryptomerioides*)、紅檜 (*Chamaecyparis formosensis*)、臺灣扁柏 (*Chamaecyparis obtusa* var. *formosana*) 等為主。

## (II) 試驗方法

## 1. 炭化設備

本試驗之炭化裝置為電熱式機械窯，此系統由高 1 m 和直徑 1 m 之電熱爐爐體、電控加溫面板設定儀和水冷式冷凝塔組成；電熱爐爐體由容量 0.064 m<sup>3</sup> 內鍋和耐熱級 A1 鎳鉻絲加熱器外爐構成，溫度則由電控加溫面板設定儀控制。

## 2. 木炭與木醋液的製造與收集

將約 10 kg 針葉樹漂流木 (含水率約 11.7-14.3%) 置入電機械窯中，以炭化升溫速率 15°C/hr，分別升溫至 300、400、500、600、700 及 800°C，並分別持溫 1 hr。又當溫度分別上升至 150°C 時，調整機械窯逆止閥使熱解氣體穩定釋出，氣體由罩在排煙口外之不銹鋼蛇管煙斗收集，再經由 30 m 不銹鋼管在水冷式水塔中冷凝，即可取得粗竹醋液。

## 3. 木炭基本性質

(1) 收率：木材炭化後之收率依下式計算之。

$$Y (\%) = \frac{W_2}{W_1} \times 100$$

$W_1$ ：木材炭化前重量(g)

$W_2$ ：木材炭化後重量(g)

(2) 元素分析：使用 Elementar vario EL III Heraeus CHNOS Rapid F002 元素分析儀 (Elemental analyzer)，對試樣進行碳 (C)、氫 (H)、氮 (N)、硫 (S) 重量百分比之分析，並依下式計算試樣氧 (O) 含量的重量百分比。

$$O (\%) = 100 - (C + H + N + S)$$

(3) 精煉度：表示木材炭化程度，依照木炭表面之單位長度電阻值，以 0-9 度之 10 階段表示之。精煉度 0 度者，單位長度電阻值小於 10<sup>0</sup> Ω/cm；精煉度 1 度者，單位長度電阻值介於 10<sup>0</sup> Ω/cm 與未滿 10<sup>1</sup> Ω/cm 之間；精煉度 2 度者，單位長度電阻值介於 10<sup>1</sup> Ω/cm 與未滿 10<sup>2</sup> Ω/cm 之間；精煉度 3 度者，單位長度電阻值介於 10<sup>2</sup> Ω/cm 與未滿 10<sup>3</sup> Ω/cm 之間；精煉度 4 度者，單位長度電阻值介於 10<sup>3</sup> Ω/cm 與未滿 10<sup>4</sup> Ω/cm 之間；精煉度 5 度者，單位長度電阻值介於 10<sup>4</sup> Ω/cm 與未滿 10<sup>5</sup> Ω/cm 之間；精煉度 6 度者，單位長度電阻值介於 10<sup>5</sup> Ω/cm 與未滿 10<sup>6</sup> Ω/cm 之間；精煉度 7 度者，單位長度電阻值介於 10<sup>6</sup> Ω/cm 與未滿 10<sup>7</sup> Ω/cm 之間；精煉度 8 度者，單位長度電阻值介於 10<sup>7</sup> Ω/cm 與未滿 5×10<sup>8</sup> Ω/cm 之間；精煉度 9 度者，單位長度電阻值大於 5×10<sup>8</sup> Ω/cm (農委會，2006)。使用 TES 2730 數位多功能電表 (Digital Multimeter) 將兩電極固定長度為 1 cm，量測木炭橫切面及圓周表面，每塊木炭測定 3 點，同一製造條件木炭共取試樣 20 塊，將所測單位長度電阻值加以平均，再對照精煉度即得。

(4) 密度與孔隙度：參考 CNS11121 (1984) 焦炭真密度、視密度及孔隙度測定法中之視密度量測原理；取適當大小之木炭，秤取其於空氣中的重量 ( $W_{air}$ )，接著再將試樣浸入蒸餾水中，以超音波震盪器震盪 10 sec 去除表面氣泡後取出，秤取其於水中的重量 ( $W_{water}$ )，利用下式求出試樣之視密度 (Apparent density,  $\rho_a$ )。

$$\rho_a = \frac{W_{air}}{W_{air} - W_{water}} \times \rho_0$$

$\rho_a$ ：試樣視密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$W_{air}$ ：試樣在空氣中之重量 (g)

$W_{water}$ ：試樣在水中之重量 (g)

$\rho_0$  : 25°C 水之密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

真密度 (True relative density,  $\rho_s$ ) 之測定係使用 Micromeritics Accupyc1330 真密度測定儀，利用氦氣置換試樣內部孔隙體積，計算出試樣之實質體積，在已知質量的情況下即可求得試樣之實質密度 (Solid density) 值，或稱為真密度。接著利用下式便可計算出試樣之孔隙度 (Porosity,  $\varepsilon$ ) (Guo and Lua, 1998)。

$$\varepsilon = \frac{(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s} \times 100\%$$

$\varepsilon$  : 試樣孔隙度 (%)

$\rho_s$  : 試樣真密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$\rho_a$  : 試樣視密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

(5) 酸鹼值：依據 CNS697 (1965) 工業用活性碳 (粉狀) 及 698 (1965) 工業用活性碳 (粉狀) 檢驗法，測定木炭之酸鹼值，即將試料 1 g 置入圓底燒瓶並加入新煮沸之蒸餾水 30 mL，於瓶上裝置迴流冷凝器，煮沸 5 min，待冷卻靜置澄清，取上部澄清液，以 Suntex SP-701 pH meter 測定之。

(6) 傅立葉紅外線光譜分析：研磨各條件製備之木炭成粉末後，分別與溴化鉀混合均勻後 (重量比=1:100)，以 Mattson Genesis II FT-IRTM Spectrometer 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier transform infrared spectrometer) 行擴散反射 (Diffuse reflectance) 模式分析之，檢測器為 DTGS (Deuterated tri-glycine sulphate)，測定光譜範圍為  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ，解析度  $8 \text{ cm}^{-1}$ ，掃描次數 16 次。

#### 4 木醋液基本性質

(1) 含水率：精秤木醋液 10 g 於 125 mL 的分液漏斗中，再加入約 10 g 之乙酸乙酯進行萃取，取其水層稱重，再將水層置入約 100°C 的烘箱烘乾水分，測定餘重，計算含水率如下：

$$\text{含水率}(\%) = \frac{W_w - W_s}{W_1} \times 100$$

$W_w$  : 水層重 (g)

$W_s$  : 餘重 (g)

$W_1$  : 粗木醋液重 (g)

(2) 顏色：利用 DrLange Lico 100 型之液體比色計測定，採用 Gardner 色值，分為 0~18 級，數值越大表示顏色越深。

(3) 比重：在室溫 (27°C) 下利用比重瓶進行測定。

(4) 溶解焦油含量：取約 1 g 木醋液置於樣品瓶中，以烘箱於溫度 200°C 下加熱 2 hr，將含有殘餘物之樣品瓶置於乾燥皿中冷卻後稱重，依下式計算。

$$\text{溶解焦油含量}(\%) = \frac{T}{S} \times 100$$

T : 加熱 200°C 後殘餘物重量 (g)

S : 試樣木醋液重 (g)

(5) 酸鹼值：以 Suntex SP-701 pH meter 測定之。

(6) 有機酸含量：精秤 1-2 g 木醋液於 250 mL 三角燒瓶中，再以蒸餾水稀釋 100 倍，滴入數滴酚酞指示劑，以 0.1N NaOH 溶液滴定之，並行空白試驗，依下列算式計算有機酸含量。

$$\text{有機酸含量}(\%) = \frac{(A - B) \times N \times 6}{S}$$

A : 滴定木醋液所用 NaOH mL 數

B : 空白試驗滴定 NaOH mL 數

N : NaOH 當量濃

S : 試樣木醋液重 (g)

(7) 有機成分分析：將木醋液以 Nylon 0.45  $\mu\text{m}$  過濾膜過濾，再利用乙醚萃取，取上層乙醚可溶部，以 HP G1800A GCD System 氣相層析質譜儀 (Gas chromatography Mass spectrometer, GC-MS) 分析；首先取 1.0  $\mu\text{L}$  木醋液注入氣相層析儀中，設定注射口溫度為 250°C，分離管柱採用 Stabilwax-DA 毛細管柱 (PEG phase composition, 30 m  $\times$  0.25 mm ID, 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness)，載送氣體為氦

氣，流速為 0.9 mL/min；溫度設定為起始溫度 40°C，持溫 5 min 後，以 2°C/min 之升溫速率，由 40°C 上升至 130°C，之後再以 3°C/min 之升溫速率上升至 250°C，持溫 5 min；偵測器溫度為 280°C，以 40-425 *m/z* 掃描模式進行偵測。所得之木醋液 GC-MS 層析圖譜，以系統中 NKB 75 library search 鑑定波峰加以比對，並參考相關文獻記載加以認定成分。

### 三、結果與討論

#### (一) 木炭基本性質

##### 1. 收率

本試驗在 300、400、500、600、700、及 800°C 等不同炭化溫度下所得之木炭收率分別為 43.69%、33.28%、30.56%、26.43%、28.54% 及 28.06%，顯示木炭收率有隨炭化溫度升高而降低之趨勢。木材主要由纖維素、半纖維素及木質素所構成，其開始熱降解溫度分別約為 180、240 及 280°C (杉浦, 1996)；在熱解過程中，隨著溫度上升，這些成分降解形成一氧化碳、甲烷、甲醛、甲醇和氫氣等 (陳

嘉明, 2000) 散逸量越大，木炭收率隨之降低，本試驗結果與多位學者研究相似 (安部, 1996；石原, 1996；Williams and Besler, 1996)。

##### 2. 元素分析

使用元素分析儀進行不同炭化溫度製備之針葉樹漂流木之木炭元素分析，結果顯示，本試驗之木炭皆不含硫元素，其他元素含量如表 1 所示。由結果可知，碳元素含量隨著炭化溫度升高而增加，而 600°C 以上時則碳元素含量差異不大。氫元素者則有隨最終炭化溫度升高而降低之趨勢，然而氮元素在炭化溫度 600°C 以上時，呈現變動之現象；又經推算之氧含量乃隨炭化溫度上升而降低，但 800°C 者稍微增加，為 6.27%。生物質熱解為一帶狀過程，木材分子在 400°C 以上開始芳香環化形成焦炭層 (洪崇彬, 2002)，而在高溫下此焦炭層成為二次反應的場所，因此部份的異原子 (Heteroatom) 如氧、氫等與炭表面形成鍵結 (László *et al.*, 2001)，故在高溫炭化製備之木炭元素含量稍有變動。

表 1. 不同炭化溫度木炭之元素分析與精煉度

Table 1. Element analysis and degree of refined of wood charcoals manufactured at different charcoalization temperatures.

Charcoalization temperature(°C)	Element analysis (%)				Resistance ( $\Omega/cm$ )	Degree of refined
	C	H	O <sup>1</sup>	N		
300	71.63	3.22	24.21	0.95	$>5 \times 10^8$	9
400	69.61	4.39	25.06	0.95	$>5 \times 10^8$	9
500	87.58	3.66	7.83	0.94	$>5 \times 10^8$	9
600	90.65	3.75	5.34	0.27	$1.30 \times 10^6$	6
700	91.12	3.23	4.87	0.79	$1.39 \times 10^6$	2
800	90.86	2.56	6.27	0.32	2.39	1

<sup>1</sup>by difference

##### 3. 精煉度

不同炭化溫度之木炭電阻值與精煉度如表 1 所示；當炭化溫度較低時，即 300-500°C，木

炭單位電阻極大，均為  $5 \times 10^8 \Omega/cm$  以上，精煉度為 9。炭化溫度升高，木炭單位電阻值降低，例如炭化溫度 600°C 之單位電阻值為 1.30

$\times 10^6 \Omega/\text{cm}$ ，精煉度為 6，而當溫度提高至 700 °C 時，電阻值急速降低至  $1.39 \times 10 \Omega/\text{cm}$ ，精煉度為 2；而炭化溫度 800 °C 者電阻值更低僅  $2.39 \Omega/\text{cm}$ ，精煉度為 1。藤原等人 (2003) 曾指出焦炭導電性與碳元素含量有關，因為炭化溫度越高，木炭之多環芳香族化合物含量越大，使其具有近似石墨結晶結構，其  $\pi$  電子傳遞而賦予木炭具導電性質 (松永等人, 1998; Nishimiya *et al.*, 1998)。

#### 4. 密度與孔隙度

不同炭化溫度木炭之密度與孔隙度，如表 2 所示；木炭視密度隨炭化溫度增加而降低，

炭化溫度 300 °C 時，視密度為  $0.2663 \text{ g/cm}^3$ ，當炭化溫度 800 °C 時，視密度降為  $0.2233 \text{ g/cm}^3$ ；而木炭真密度或稱實質密度則隨炭化溫度之增加而提高，由 300 °C 之  $1.3986$  增至 800 °C 的  $2.0028 \text{ g/cm}^3$ ；由以上結果得知，木炭之內部孔隙體積亦隨炭化溫度之上升而增加。又由表 2 之孔隙度計算結果得知，在 300 °C 炭化之木炭孔隙度僅 81.87%，當炭化溫度上升至 800 °C 時，孔隙度已增加至 88.85%。孔隙體積的大小，甚至孔隙直徑的大小與分佈，均會影響木炭的吸附、調濕與過濾等等特性 (Abe, *et al.*, 2001; Pastor-Villegas *et al.*, 2006)。

表 2. 不同炭化溫度木炭之視密度、真密度與孔隙度

Table 2. Apparent density, solid density and porosity wood charcoals manufactured at different charcoalization temperatures.

Charcoalization temperature (°C)	Apparent density ( $\text{g/cm}^3$ )	Solid density ( $\text{g/cm}^3$ )	Porosity (%)	pH value
300	0.2663	1.3986	81.87	4.73
400	0.2414	1.4191	83.00	5.24
500	0.2383	1.4565	83.64	7.82
600	0.2207	1.6879	86.93	8.49
700	0.2223	1.8789	88.17	7.99
800	0.2233	2.0028	88.85	7.91

#### 5. 酸鹼值

不同炭化溫度之木炭 pH 值如表 2 所示。較低溫炭化的木炭具弱酸性，例如 300 °C 者之 pH 值分別為 4.73，而 400 °C 者為 5.24；溫度 600-800 °C 高溫炭化者則為弱鹼性，其中以 600 °C 較高，pH 值為 8.49，以上結果與藤原等人 (2003) 及 Gundale and DeLuca (2006) 研究木炭之酸鹼值趨勢相似。又 Park 與 Kim (2001) 指出，炭化或活化溫度 800 °C 以下時，炭化物的表面性質較不穩定，容易形成親水性 (Hydrophilic) 的酸性表面官能基，在 800 °C 以上時因較穩定之碳氧共振結構，故發展出表面鹼性官能基；此外，木材中的氮、磷、硫、碳、氧與氫的元素在炭化溫度 800 °C 以下，即開始揮發相互作用，然而鹼金屬元素如鈣、

鉀、鎂等，則是要更高溫才開始作用形成氧化物，此亦為高溫炭化之木炭 pH 值偏鹼原因之一 (Gundale and DeLuca, 2006; Neary *et al.*, 1999)。

#### 6. 傅立葉紅外線光譜分析

圖 1 為不同炭化溫度木炭的 FT-IR 光譜圖；由圖中可看出，隨著炭化溫度增加至 500 °C， $3418 \text{ cm}^{-1}$  代表-OH 伸縮振動、 $2936$  與  $2902 \text{ cm}^{-1}$  代表-C-H 與-CH<sub>2</sub> 伸縮振動等吸收峰強度降低， $950-1200 \text{ cm}^{-1}$  代表木材組成份中 C-O 與 C-OH 之特性吸收及  $1268$ 、 $1511$  及  $1735 \text{ cm}^{-1}$  代表木質素之特定吸收消失，顯示木材成分受熱分解。而木材經炭化後， $3647$  與  $3048 \text{ cm}^{-1}$  處吸收峰明顯，顯示木炭 C-C-H 鍵結為新構型。另外，在  $747$ 、 $818$ 、 $878 \text{ cm}^{-1}$  等處

之吸收峰強度隨著炭化溫度升高而增加，顯示木炭芳香環化程度增加，而位於  $1580\text{cm}^{-1}$  代表醌結構 (Quinone structure) 之吸收 (Sellitti *et al.*, 1990)，其強度隨炭化溫度而增加。然而溫

度大於  $600^{\circ}\text{C}$  以上時，由於偵側光線被木炭吸收，吸收峰強度減弱，甚至無法看出特定的吸收 (Nishimiya *et al.*, 1998)。

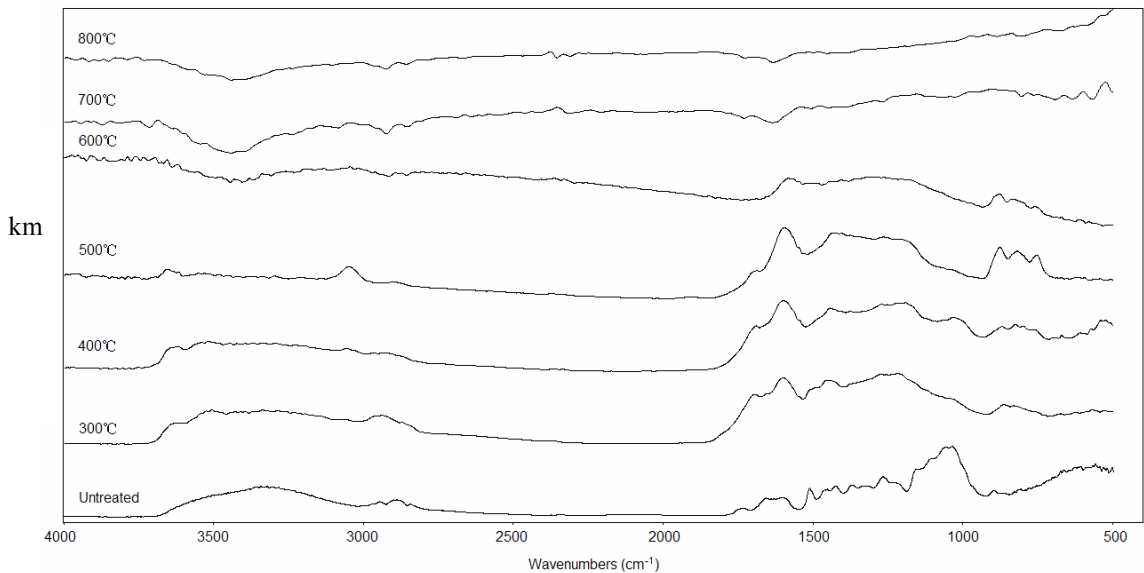


圖 1. 不同炭化溫度製備之木炭紅外線光譜圖

Fig. 1. FT-IR spectra of wood charcoals manufactured at different charcoalization temperatures.

## (二) 木醋液基本性質

### 1. 含水率、顏色及比重

表 3 為不同炭化溫度收集木醋液之含水率、顏色及比重；試驗結果顯示，木醋液含水率隨炭化溫度上升而有減少之趨勢， $300^{\circ}\text{C}$  者含水率最高為 92.86%，而  $600^{\circ}\text{C}$  者最低為 86.20%。本試驗各條件製備之木醋液為茶褐色或紅褐色的液體，其中以  $600^{\circ}\text{C}$  者顏色最深，Gardner 色值為 18.0；而  $500^{\circ}\text{C}$  者顏色最淺，Gardner 色值為 12.0。在比重方面，炭化溫度較低者比重較小，在  $300\text{-}500^{\circ}\text{C}$  間，比重介於 1.010-1.012，而炭化溫度較高時，比重較大，在  $600\text{-}800^{\circ}\text{C}$  間，比重介於 1.015-1.016。炭化溫度增加，木材熱解程度越高，因此有越多的熱解產物釋出 (Williams and Besler, 1996)，而這些可能進一步縮合或聚合形成大分子，故木醋液有機成分與焦油含量增加，顏色因而變深

(劉志坤，2003)，且比重亦隨之增加 (郭嘉雯，2005)。

### 2. 溶解焦油含量、酸鹼值及有機酸含量

表 4 為不同炭化溫度製備之木醋液溶解焦油含量、酸鹼值及有機酸含量；較低炭化溫度時，溶解焦油含量隨炭化溫度升高而降低，例如  $300\text{-}400$  與  $500^{\circ}\text{C}$  者分別為 1.46、1.39 與 0.90%，而  $600^{\circ}\text{C}$  以上時溶解焦油含量倍增，以  $600^{\circ}\text{C}$  者溶解焦油含量最高達 2.68%，在此炭化溫度下木醋液亦有最高的比重與最深的顏色。木醋液乃為酸性物質，不同炭化溫度製備者其 pH 值差異不大，介於 2.65~3.08 間。而有機酸含量與炭化溫度並無明顯的關係，以  $700^{\circ}\text{C}$  者最高為 4.87%，而  $400^{\circ}\text{C}$  者最低為 4.01%，彼此亦差異不大。綜合以上結果可以看出，木醋液有機酸含量與 pH 值高低並無明顯之直接關係，此乃除了酸性物質外，較高濃

度之酚性物質亦會使 pH 值降低 (何姣青等人, 2004)。

表 3. 不同炭化溫度木醋液含水率、顏色及比重

Table 3. Water content, color and specific gravity of wood vinegars manufactured at different charcoalization temperatures.

Charcoalization temperature(°C)	Water content (%)	Color (Gardner)	Specific gravity (27°C)
300	92.86	17.1	1.012
400	92.37	15.7	1.011
500	91.32	12.0	1.010
600	86.20	18.0	1.016
700	86.41	17.6	1.015
800	89.57	16.9	1.015

表 4. 不同炭化溫度木醋液溶解焦油含量、酸鹼值及有機酸含量

Table 4. Soluble tar content, pH value and organic acid content of wood vinegars manufactured at different charcoalization temperatures.

Charcoalization temperature(°C)	Soluble tar content (%)	pH value	Organic acid content (%)
300	1.46	2.86	4.59
400	1.39	2.74	4.01
500	0.90	2.75	4.27
600	2.68	2.80	4.10
700	2.55	2.65	4.87
800	2.43	3.08	4.23

### 3. 有機成分

利用氣相層析質譜儀 (GC-MS) 測定木醋液的有機成分，並將其分為四類，包括酸性物質 (Acidic components)、酚類物質 (Phenolic components)、醇類物質 (Alcoholic components) 及中性物質 (Neutral components)，結果如表 5 所示；由結果得知，不同條件木醋液有機成分之酸性物質、酚類物質與中性物質總含量相當，各佔檢測出成分總含量的 30-40% 左右，醇類物質則較少量，又炭化溫度與各有機成分含量並無明顯的關係，但在 300°C 就發現有大量酚類物質產生。在酸性物質方面，以醋酸與丙酸為主；酚類物質方面，以酚 (Phenol)、2-甲

氧基酚 (2-methoxy-phenol) 及 2-甲氧基-4-甲基酚 (2-methoxy-4-methyl-phenol) 為主；中性物質方面則是以 2-呋喃甲醛 (2-furancarboxaldehyde)、5-甲基-2-呋喃甲醛 (5-methyl-2-furancarboxaldehyde)、1-羥基-2-丙酮 (1-hydroxy-2-propanone) 及 3-甲基-1,2-環戊二酮 (3-methyl-1,2-cyclopentanedione) 為主。本試驗木醋液有機成分中的醇類物質種類與含量最少，以 3-戊醇 (3-pentanol)、2-呋喃甲醇 (2-furanmethanol) 及四氫呋喃甲醇 (tetrahydro-2-furanmethanol) 為主。如與竹醋液相比，木醋液之有機成分種類更多，具相當含量之成分更為複雜。



表 5. 不同碳化溫度製備之木醋液之有機成分含量百分比

Table 5. Percentage of organic components in wood vinegars manufactured at different charcoallization temperatures.

R. T.	Components	Charcoallization temperature (°C)					
		300	400	500	600	700	800
	<b>Acidic compounds*</b>	<b>26.14</b>	<b>40.98</b>	<b>41.29</b>	<b>38.56</b>	<b>23.09</b>	<b>36.76</b>
32.55	acetic acid	10.41	30.41	29.76	27.45	7.62	25.06
37.50	formic acid	1.68	1.21	0.75	0.40	1.27	0.21
38.50	propanoic acid	9.61	5.27	6.62	6.62	8.39	7.68
43.87	butanoic acid	1.57	1.34	1.78	1.76	1.94	1.62
51.87	crotonic acid	0.69	0.63	0.55	0.53	0.73	0.55
56.51	2-methyl-crotonic acid	1.76	1.59	1.35	1.22	1.70	1.14
	<b>Phenolic compounds*</b>	<b>33.19</b>	<b>22.77</b>	<b>29.84</b>	<b>32.14</b>	<b>35.70</b>	<b>24.91</b>
55.71	2-methoxy-phenol	9.52	6.46	8.13	7.44	10.23	7.29
57.90	2,6-dimethyl-phenol	—**	—	0.10	0.14	0.11	0.10
59.53	2-methoxy-4-methyl-phenol	8.00	5.17	5.07	5.14	7.11	5.55
61.56	phenol	6.96	4.95	8.17	10.61	8.65	6.38
62.43	4-ethyl-2-methoxy-phenol	1.79	1.05	1.18	1.15	1.57	1.06
64.01	2-ethyl-phenol	—	—	0.11	0.08	0.05	0.05
64.20	2,4-dimethyl-phenol	—	—	0.23	0.48	0.37	0.32
64.31	4-methyl-phenol	2.58	1.43	1.96	2.34	2.16	1.82
64.56	3-methyl-phenol	1.47	1.56	1.90	2.24	2.28	—
65.17	2-methoxy-4-propyl-phenol	0.23	0.14	0.14	0.16	0.25	0.14
67.10	2-methoxy-4-(2-propenyl)-phenol	0.21	0.25	0.22	0.24	0.28	0.10
68.84	3,4-dimethyl-phenol	—	0.09	0.13	0.14	0.12	0.12
70.19	2,6-dimethoxy-phenol	1.73	0.55	1.85	1.19	1.23	1.05
81.01	4-amino-2,5-dimethyl-phenol	0.61	1.12	0.65	0.69	1.22	0.75
	<b>Alcoholic compounds*</b>	<b>1.89</b>	<b>2.56</b>	<b>2.60</b>	<b>3.92</b>	<b>4.07</b>	<b>3.08</b>
25.94	3-pentanol	0.16	0.11	0.09	0.06	0.12	0.09
45.71	2-furanmethanol	—	0.46	0.10	0.36	0.13	0.31
67.39	tetrahydro-2-furanmethanol	1.73	1.99	2.41	3.50	3.49	2.39
	<b>Neutral compounds*</b>	<b>33.69</b>	<b>27.23</b>	<b>20.96</b>	<b>19.52</b>	<b>32.42</b>	<b>31.30</b>
6.13	3-methyl-2-butanone	0.47	0.47	0.39	0.36	0.49	0.57
15.80	cyclopentanone	0.21	0.22	0.28	0.29	0.34	0.35
22.31	3-hydroxy-2-butanone	0.23	0.17	0.21	0.13	0.23	0.16
23.34	1-hydroxy-2-propanone	3.19	2.54	2.17	2.79	3.32	2.09
26.55	2-cyclopenten-1-one	0.76	0.64	0.71	0.70	0.90	0.81
27.44	2-methyl-2-cyclopenten-1-one	0.55	0.47	0.52	0.46	0.62	0.61
28.06	1-hydroxy-butanone	1.41	1.01	1.14	1.05	1.54	0.97
28.63	methyl $\alpha$ -hydroxybutyrate	0.04	0.09	0.08	0.06	0.10	0.10
29.06	methyl hydroxyacetate	0.11	0.12	0.08	0.11	0.16	0.21
34.05	2-furancarboxaldehyde	12.16	8.13	6.05	2.52	8.76	7.29
34.40	1-(acetyloxy)-2-propanone	1.21	0.98	—	0.67	1.12	0.87
36.20	2,5-Hexanedione	0.22	0.24	0.23	0.20	0.4	0.46
36.39	1-(2-furanyl)-ethanone	0.62	0.46	0.45	0.45	0.38	0.32
38.23	2-methyl-3-pentanone	2.01	1.55	0.81	1.07	1.21	1.57
40.44	5-methyl-2-furancarboxaldehyde	3.42	2.27	1.59	1.18	2.42	2.09
40.89	methyl 2-furoate	0.14	0.09	0.16	0.09	0.18	0.22
43.18	$\gamma$ -butyrolactone	0.57	0.39	0.57	0.65	0.70	0.54
44.51	2,5-dimethyl-2-hexene	0.93	—	—	0.60	0.85	0.68

47.39	linalyl propionate	—	0.42	0.38	—	0.44	0.99
48.26	3-methyl-2(5H)-furanone	0.61	0.52	0.5	0.51	0.65	0.52
52.55	3,5-dimethyl-cyclopentane-1,2-dione	0.46	0.39	0.37	0.37	0.47	0.39
54.13	3-methyl-1,2-cyclopentanedione	3.84	3.89	3.21	4.09	5.04	3.74
76.96	5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde	0.53	0.86	0.36	0.47	0.82	0.61
78.56	4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde	—	0.74	0.40	0.30	0.62	0.40
80.52	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone	—	0.57	0.30	0.30	0.53	0.37
<b>Total</b>		<b>94.91</b>	<b>93.54</b>	<b>92.09</b>	<b>94.14</b>	<b>95.28</b>	<b>96.05</b>

\*Figures in rows are sum of percentage of components

\*\* “—” represents a trace of components can't be detected.

#### 四、結論

本研究是將針葉樹漂流木以機械窯在炭化升溫速率 15°C/hr，分別升溫至 300、400、500、600、700 及 800°C，並分別持溫 1 hr，探討不同最終炭化溫度之木炭與木醋液基本性質，以作為劣土壤改良之依據，試驗結果獲得以下 4 點結論。

- (一) 木炭之收率及電阻值隨炭化溫度之上升而降低，炭化溫度 800°C 者收率約 28%，單位長度電阻值為 2.39 Ω/cm，精煉度為 1 等級。
- (二) 木炭之碳元素、孔隙度及酸鹼值均有隨炭化溫度之上升而增加之趨勢，最高炭元素含量可達 91%，孔隙度可達 88.85%，而酸鹼值以 600°C 之 pH 8.49 最具鹼性。又經 FTIR 分析結果，隨著炭化溫度升高，木炭芳香環化程度亦隨之增加。
- (三) 木醋液為茶褐色或紅褐色的液體，含水率約在 86.2~92.86%有隨炭化溫度上升而減少之趨勢；比重在 1.010~1.016 之間，炭化溫度較高者，比重較大。溶解焦油以 600°C 以上炭化者含量最多，可達 2.68%；酸鹼值與機酸含量在不同炭化溫度間差異不大，pH 值介於 2.65~3.08，有機酸含量則在 4.01~4.87% 之間。
- (四) 不論何種炭化溫度木醋液有機成分之酸性物質、酚類物質與中性物質總含量相當，醇類物質含量較少；其中酸性物質以醋酸與丙酸為主；酚類物質以酚、2-甲氧基酚及

2-甲氧基-4-甲基酚為主；中性物質則以 2-呋喃甲醛、5-甲基-2-呋喃甲醛、1-羥基-2-丙酮及 3-甲基-1,2-環戊二酮為主。

#### 五、參考文獻

- 何姣青、曹賢坤、巫中安、沈倩如 (2004) 竹醋液成份分析與抗菌應用研究。工業材料 205：93-96。
- 洪崇彬 (2002) 木質廢棄物製造之碳化材的基本性質與利用。國立台灣大學森林學研究所博士論文。135 頁。
- 陳嘉明 (2000) 生物質木材膠合劑。國立編譯館。第 309-325 頁。
- 郭嘉雯 (2005) 竹醋液基本性質及其抗植物病原細菌之探討。國立中興大學森林系碩士論文。76 頁。
- 農委會 (2006) CAS 優良林產品標誌一般用途木炭認定評審標準。
- 劉志坤 (2003) 竹材加工剩餘綜合利用研究 (一)。竹子研究匯刊 22 (1)：55-59。
- 古田貝光克、山家義人、雲林院源治 (1991) 簡易炭化法と炭化生產物新しい利用。林業科学技術振興所。東京。第 43-54 頁。
- 古田貝光克、雲林院源治 (1987) 炭化副産物に関する研究(第 3 報)木酢液の植物種子に対する発芽・生長促進作用。木材学会誌 33 (6)：521-529。
- 石原茂久 (1996) 木質系炭素材料素材開発の新しい展開。木材学会誌 42 (8)：717-

- 723。
- 石原茂久 (2002a) 新しい機能性炭素材料素材としての木炭の利用 (I)。木材工業 57(1) : 2-7。
- 石原茂久 (2002b) 新しい機能性炭素材料素材としての木炭の利用 (II)。木材工業 57(2) : 48-50。
- 安部郁夫 (1996) 炭化材吸着剤の製造と利用。木材工業 51 (7) : 294-300。
- 岸本定吉 (2000) 木酢・炭で減農薬 使い方と作り方。農山漁村文化協会編集部。
- 杉浦銀治 編著 (1996) 木酢液の不思議。全国林業改良普及協会。東京。174 頁。
- 松永一彦、新村孝善、西和枝、國生徹郎 (1998) 竹炭の電気的物性と電磁波シールド効果に関する研究。鹿児島県工業技術センター研究報告 12 : 47-52。
- 藤原敏、嶋一徹、千葉喬三 (2003) 竹炭の基本的特性と調湿能。木材学会誌 49 (5) : 333-341。
- Abe, I., T. Fukuhara, J. Maruyama H. Tatsumoto and S. Iwasaki (2001) Preparation of carbonaceous adsorbents for removal of chloroform from drinking water. Carbon 39:1069-1073.
- Gundale, M. J. and T. H. DeLuca (2006) Temperature and source material influence ecological attributes of ponderosa pine and Douglas-fir charcoal. For. Eco. Manage. 231: 86-93.
- Guo, J. and A. C. Lua (1998) Characterization of chars pyrolyzed from oil palm stones for the preparation of activated carbons. J. Anal. Appl. Pyrolysis 46(2): 113-125.
- László, K., K. Josepovits and E. Tombácz (2001) Analysis of active sites on synthetic carbon surfaces by various methods. Analytical Sciences 17: 1741-1744.
- Neary, D. G., C. C. Klopatek, L. F. DeBano and P. F. Ffolliott (1999) Fire effects on belowground sustainability: a review and synthesis. For. Eco. Manage. 122: 51-71.
- Nishimiya, K., T. Hata, Y. Imamura and S. Ishihara (1998) Analysis of chemical structure of wood charcoal by X-ray photoelectron spectroscopy. J. Wood Sci. 44: 56-61.
- Park, S. J. and K. D. Kim (2001) Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites. Carbon 39(11): 1741-1746.
- Pastor-Villegas, J., J. F. Pastor-Valle, J. M. Meneses Rodríguez and M. García (2006) Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents. J. Anal. Appl. Pyrolysis 76:10.-108.
- Sellitti, C., J. L. Koenig and H. Ishida (1990) Surface characterization of graphitized carbon fibers by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy. Carbon 28(1): 221-228.
- Williams P. T. and S. Besler (1996) The influence of temperatures and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. Renew. Energy 7(3): 233-250.

