

國立臺灣大學生物資源暨農學院森林環境暨資源學系

碩士論文

School of Forestry and Resource Conservation

College of Bioresources and Agriculture

National Taiwan University

Master Thesis

抽出成分對木材光劣化的影响

Effect of Extracts on Wood Photodegradation



Tzu-Cheng Chang

指導教授：張上鎮 教授

Advisor : Shang-Tzen Chang, Ph. D.

中華民國 99 年 11 月

November, 2010

抽出成分對木材光劣化的影響

Effect of Extracts on Wood Photodegradation

本論文係 張資正 君(學號 R95625043)於國立臺灣大學森林環境暨資源學研究所所完成之碩士論文，於民國九十七年六月一十九日經下列考試委員審查通過及口試及格。

指導教授：臺灣大學森林環境暨資源學研究所教授
張上鎮 博士

張上鎮

考試委員：臺灣大學森林環境暨資源學研究所教授
王松永 博士

王松永

中興大學森林學研究所教授
蘇裕昌 博士

蘇裕昌

中興大學森林學研究所副教授
王升陽 博士

王升陽

臺灣大學森林環境暨資源學研究所助理教授
張惠婷 博士

張惠婷

森林環境暨資源學研究所所長：

洪佳漢 強

National Taiwan University
School of Forestry and Resource Conservation

June, 2008

We hereby recommend that the dissertation by

Tzu-Cheng Chang

Entitled: Effect of Extracts on Wood Photodegradation

Be accepted in partial fulfillment of the requirement for the
degree of Master of Philosophy

Dr. Shang-Tzen Chang

Shang - Tzen Chang
Advisor of dissertation research

Dr. Hann-Chung Lo

H C Lo

Director of School

Committee on final examination

Dr. Song-Yung Wang

Song-Yung Wang

Dr. Yu-Chang Su

Yu-chang Su

Dr. Sheng-Yang Wang

Sheng-Yang Wang

Dr. Hui-Ting Chang

Hui-Ting Chang

謝 誌

終於，在慶祝中華民國建國 100 年的前夕，得以一如所願，把論文交予學校，完成求學階段中的一段歷程。提筆寫下謝誌的這一刻等了好久好久，心中百感交集，而細數這一段研究生活，雖然有許多的辛酸血淚，但也不乏許多的歡笑和快樂，這一切的一切都是值得的。

首先，要特別感謝指導教授一張上鎮老師，承蒙您的細心指導以及敦敦教誨，讓學生在學術研究的範疇中獲益良多，也學得許多待人處世的方法，一生受用無盡。感謝口試委員蘇裕昌老師、王升陽老師、王松永老師與張惠婷老師，在百忙之中對論文細心斧正，讓這本論文更加的完善充實，學生由衷地感謝。在此，也非常感謝張惠婷老師在研究過程中的指導與協助，讓學生在徬徨困惑之時得以霧散雲開。另要感謝黃俊傑老師、富蘭學姊、盛豐學長還有曹師傅在試材製備上的協助。

謝謝給予我許多寶貴意見並細心指導我的季玲學姊、森松學長與鈺棠學姊，謝謝在我遭遇瓶頸時不吝給予協助與鼓勵的師母、葉汀峰老師、林法勤老師、閔傑學長以及程阿姨。也謝謝一同努力奮鬥的 Maggie、梁小姐、羅猛博士、昆源學長、若鑒學姊、煥祐學長、鈺雯學姊、佩曼學姊、佳哲學長、克恭學長、志煜學長、如芸學姊、輝仁學長、雅青學姊、明桐學長、盈如學姊、漢中學長、群雅學長、修賢學長、喬云學姊、為君學姊、惠菁、佩翎、文馨、藍婷、品昇、慶餘、育涵、啟元、信甫、乃瑜、秉和、于庭、莞蓉、懋如、心慈、怡秀、仁華和 Muthu。謝謝不時陪我打鬧亂聊的穎麗、正翔、紹宇、彥佑、宛妮、佩鈺、惠今、子賢、品叡、璧庭、立昇、政喬、子萱。還有，謝謝在低潮時聽我訴苦，在開心時一同分享的紹宏、紹倫、冠宇、婉柔、朝群。還要謝謝在英文大作戰裡的 Sophia、Tammy、Milly、QC。謝謝你們在這些日子以來的鼓勵與照顧，也謝謝你們大家帶給我精采、充實、豐富又歡樂的碩士班生活與回憶。

最後謹以此論文獻給在天上的奶奶還有最親愛的爺爺、老爸、老媽、乾爹、乾媽、老哥以及親友們，謝謝你們一直以來的包容、陪伴、關心和支持，也謝謝你們在我最失意、難過、無助時不斷的激勵我，讓我有繼續前進的動力。

張資正 謹致

中華民國 99 年 11 月 22 日

于生物材料化學與改質研究室



目 錄

頁次

目錄	I
----------	---

表目錄	III
-----------	-----

圖目錄	V
-----------	---

摘要	XIII
----------	------

Abstract	XIV
----------------	-----

壹、前言	1
------------	---

貳、文獻回顧	3
--------------	---

一、木材的光劣化	3
----------------	---

(一) 纖維素的光氧化反應機制	4
-----------------------	---

(二) 半纖維素的光氧化反應機制	5
------------------------	---

(三) 木質素的光劣化反應機制	6
-----------------------	---

二、光劣化後木材表面化學性質變化	9
------------------------	---

三、抑制木材光劣化之方法	18
--------------------	----

四、木材抽出成分的抗氧化機制	19
----------------------	----

(一) 抽出成分的種類	19
-------------------	----

(二) 抽出成分對木材光變色的影響	22
-------------------------	----

(三) 抽出成分之光氧化反應機制	28
------------------------	----

參、材料與方法	31
---------------	----

一、試驗材料	31
--------------	----

二、試驗方法	31
--------------	----

(一) 加速耐光試驗	31
------------------	----

(二) 淋洗試驗	31
三、性質分析.....	32
(一) 表面顏色變化分析	32
(二) 散反射傅立葉轉換紅外線光譜分析	32
(三) 紫外光/可見光光譜分析	33
(四) 光電子能譜分析	33
肆、結果與討論	34
一、柳杉心材表面照光後之變化.....	34
(一) 顏色變化	34
(二) 傅立葉轉換紅外線光譜分析	38
(三) 紫外光/可見光散反射光譜分析	44
(四) 光電子能譜分析	46
(五) 水溶性劣化衍生物分析	50
(六) 試材表面結晶指數變化	55
二、相思樹心材照光後變化.....	56
(一) 顏色變化	56
(二) 傅立葉轉換紅外線光譜分析	61
(三) 紫外光/可見光散反射光譜分析	66
(四) 光電子能譜分析	69
(五) 水溶性劣化衍生物分析	73
(六) 試材表面結晶指數變化	79
伍、結論	81
陸、參考文獻	83

表 目 錄

頁 次

表 1 有機化合物的鍵結能

Table 1 Bonding energy of organic compounds 4

表 2 不同照光時間之黃楊與白楊結晶指數與結晶度變化

Table 2 Changes in crystallinity index (CrI) and crystallinity on *Buxus sempervirens*

and *Populus tremula* after irradiation 13

表 3 木材中主要之聚酚類

Table 3 Polyphenols in wood 19

表 4 柳杉心材抽出成分含浸濾紙在植物燈中照光 72 天後的顏色變化

Table 4 Color variations of paper impregnated with various soluble fractions of

MeOH extractives of *Cryptomeria japonica* reddish heartwood with plant
lamps for 72 days 24

表 5 由木材分離出之顏色成分

Table 5 Color components isolated from woods 27

表 6 受光照射而變色之抽出成分

Table 6 Extractives discolored by light irradiation 28

表 7 柳杉心材經加速耐光試驗後之顏色變化

Table 7 Changes in color parameters of *Cryptomeria japonica* heartwood after UV
lightfastness test 36

表 8 柳杉心材之傅立葉轉換紅外線光譜各官能基吸收特性

Table 8 FTIR peak assignments of *Cryptomeria japonica* heartwood 39

表 9 柳杉心材照光後傅立葉轉換紅外線光譜特性吸收峰相對強度比值之變化

Table 9 Changes in the relative intensity ratio of the absorption peaks in the FTIR
spectra of *Cryptomeria japonica* heartwood after UV lightfastness test 41

表 10 經光電子能譜分析之照光後柳杉心材表面 O/C 比值與 C1s 相對比例變化

Table 10 Changes in O/C ratio and relative ratio of C1s on *Cryptomeria japonica*

heartwood surface by XPS analysis.....47

表 11 柳杉心材經照光後之相對結晶指數之變化

Table 11 Changes in relative crystallinity index (CrI) of *Cryptomeria japonica*

heartwood after UV lightfastness test.....55

表 12 相思樹心材經加速耐光試驗後之顏色變化

Table 12 Changes in color parameters of *Acacia confusa* heartwood after UV

lightfastness test.....59

表 13 相思樹心材之傅立葉轉換紅外線光譜各官能基吸收特性

Table 13 FTIR peak assignments of *Acacia confusa* heartwood.....62

表 14 相思樹心材照光後傅立葉轉換紅外線光譜特性吸收峰相對強度比值之變化

Table 14 Changes in the relative peak height ratio of the absorption peaks in the FTIR

spectra of *Acacia confusa* heartwood after UV lightfastness test.....65

表 15 經光電子能譜分析之照光後相思樹心材表面 O/C 比值與 C1s 相對比例變化

Table 15 Changes in O/C ratio and relative ratio of C1s on *Acacia confusa* heartwood

surface by XPS analysis70

表 16 相思樹心材經照光後之 CrI 值變化

Table 16 Changes in relative crystallinity index (CrI) of *Acacia confusa* heartwood

after UV lightfastness test.....80

圖 目 錄

頁次

圖 1 纖維素的光劣化機制

Fig. 1 Scheme of photodegradation of cellulose 5

圖 2 木質素的光劣化途徑 I

Fig. 2 Scheme I of photodegradation of lignin 6

圖 3 木質素的光劣化途徑 II

Fig. 3 Scheme II of photodegradation of lignin 7

圖 4 木質素的光劣化途徑 III

Fig. 4 Scheme III of photodegradation of lignin 7

圖 5 木質素的光劣化途徑 IV

Fig. 5 Scheme IV of photodegradation of lignin 8

圖 6 歐洲赤松經不同照光時間之橫切面

(a)未照光；(b) 照光 35 days；(c) 照光 100 days

Fig. 6 Changes in the transection of *Pinus sylvestris* var. *mongolica* after irradiation

(a) 0 hr; (b) 35 days and (c) 100 days 9

圖 7 經不同光源照射之(a)日本扁柏與(b)日本山毛櫟 DRIFT 紅外線差異圖譜

Fig. 7 DRIFT difference spectra of (a) *Chamaecyparis obtusa* and (b) *Fagus crenata*

after different light sources irradiation 10

圖 8 紅外線縱深分佈分析試材的製備方法

Fig. 8 Method used to prepare and section wood for IR depth profile analysis 11

圖 9 不同波長之紫外光所能透射木材表面之深度

Fig. 9 Percentage transmission of monochromatic light with different wavelengths
through sections of varying thickness of wood (semi-logarithmic scale) 11

圖 10 不同波長照射對試材縱深化學結構之 FTIR 圖譜變化	
Fig. 10 FTIR depth profile spectra of wood irradiated with UV radiation at different wavelengths	12
圖 11 不同照光時間之木質素強度比值變化 (◆) 黃楊 ; (▲) 白楊	
Fig. 11 Changes in the peak height ratio of the lignin absorption peaks of (◆) <i>Buxus sempervirens</i> ; (▲) <i>Populus tremula</i> after irradiation.....	12
圖 12 不同照光時間之 Cellulose I 含量變化 (◆) 黃楊 ; (▲) 白楊	
Fig. 12 Changes in the cellulose I content of (◆) <i>Buxus sempervirens</i> ; (▲) <i>Populus tremula</i> after irradiation	13
圖 13 羅氏松與巴西橡膠心材經過不同照光時間之(a)木質素與(b)羰基衍生物強度比值	
Fig. 13 Changes in the peak height ratio of the (a) lignin and (b) carbonyl derivatives absorption peaks in the FTIR spectra of <i>Pinus roxburghii</i> and <i>Hevea brasiliensis</i> after irradiation	14
圖 14 (a)羅氏松螢光強度與照光時間之關係 ;(b)照光後羅氏松螢光強度與羰基衍生物生成量之關係	
Fig. 14 Changes in the fluorescence intensity versus irradiation time (a) and plot of fluorescence intensity versus carbonyl formation (b) for <i>Pinus roxburghii</i>	15
圖 15 照光後歐洲雲杉之 ATR-FTIR 圖譜(a)以及木質素與羰基衍生物之經時變化圖(b) ($\lambda > 280$ nm)	
Fig. 15 ATR-FTIR spectrum (a) and decay of lignin functionality (b) at 1510 cm^{-1} (○) and formation of carbonyl derivatives at 1730 cm^{-1} (●) as a function of irradiation time of irradiated <i>Picea excelsa</i> ($\lambda > 280$ nm)	16

圖 16 歐洲雲杉經不同波長照射後木質素相對吸收強度比值變化與色差值之關係 (a) $\lambda > 280$ nm ; (b) $300 < \lambda < 800$ nm

Fig. 16 Changes in the ΔE value versus relative peak area ratio of the lignin absorption peaks of *Picea excelsa* after irradiation with $\lambda > 280$ nm (a) and $300 < \lambda < 800$ nm (b) 16

圖 17 歐洲雲杉經不同波長照射後羰基衍生物相對吸收強度比值與色差值之關係變化 (a) $\lambda > 280$ nm ; (b) $300 < \lambda < 800$ nm

Fig. 17 Changes in the ΔE value versus relative peak area ratio of the carbonyl derivatives absorption peaks of *Picea excelsa* after irradiation with $\lambda > 280$ nm (a) and $300 < \lambda < 800$ nm (b) 17

圖 18 光安定劑對木材光劣化之抑制途徑

Fig. 18 Inhibited pathway of wood photodegradation with light stabilizer 18

圖 19 木材中之醌類 (a) Benzoquinone, (b) Naphthoquinone, (c) Anthraquinone

Fig. 19 Quinones in wood, (a) Benzoquinone, (b) Naphthoquinone, and (c) Anthraquinone 20

圖 20 木材中之木酚素結構的骨架 (a) Open ring type, (b) (α - α) Cyclized type, (c) (γ - γ) Cyclized type, (d) (α - γ) Cyclized type, (e) (α - γ) Double cyclized type, (f) (α -Ar) Condensed type 以及 (g) (α -Ar) Condensed (γ - γ) cyclized type

Fig. 20 Chemical structures of lignans in wood, (a) Open ring type, (b) (α - α) Cyclized type, (c) (γ - γ) Cyclized type, (d) (α - γ) Cyclized type, (e) (α - γ) Double cyclized type, (f) (α -Ar) Condensed type and (g) (α -Ar) Condensed (γ - γ) cyclized type .21

圖 21 柳杉心材顏色物質形成之可能機制

Fig. 21 Proposed mechanism of coloring component formation in the heartwood of *Cryptomeria japonica* 23

圖 22 水分對柳杉紅色心材變色之影響	
Fig. 22 Effects of moisture on the discoloration of <i>Cryptomeria japonica</i> redish heartwood	24
圖 23 由台灣杉心材中分離出之顏色成分。(a) Taiwanin A, (b) Savinin, (c) Helioxanthin, (d) Pluviatolide, (e) Taiwanin I, (f) Ferruginol, (g) T-Cadinol 及 (h) Secoabietane dialdehyde	
Fig. 23 Color compounds that isolated from <i>Taiwania cryptomerioides</i> heartwood. (a) Taiwanin A, (b) Savinin, (c) Helioxanthin, (d) Pluviatolide, (e) Taiwanin I, (f) Ferruginol, (g) T-Cadinol, and (h) Secoabietane dialdehyde.....	26
圖 24 抽出成分之光氧化反應機制。A. 酚類化合物之變色；B. Chalcones 之變色	
Fig. 24 Photooxidation mechanism of extractives. A, coloring of phenolic compounds, and B, coloring of Chalcones.....	29
圖 25 Taiwanin A 轉化成 Taiwanin C 和 Taiwanin E 之機制	
Fig. 25 Conversion mechanisms of taiwanin A into taiwanin C and taiwanin E (Chang et al., 1999)	30
圖 26 柳杉心材經加速耐光試驗後之顏色變化	
Fig. 26 Color changes of <i>Cryptomeria japonica</i> heartwood after UV lightfastness test.34	
圖 27 柳杉心材經加速耐光試驗後之色調變化	
Fig. 27 Changes in color difference of <i>Cryptomeria japonica</i> heartwood after UV lightfastness test.....	35
圖 28 柳杉心材經加速耐光試驗後之色調變化	
Fig. 28 Changes in chromaticness of <i>Cryptomeria japonica</i> heartwood after UV lightfastness test.....	36
圖 29 柳杉心材萃取前後之傅立葉轉換紅外線光譜差異	
Fig. 29 Difference of FTIR spectra of non-extracted and extracted <i>Cryptomeria japonica</i> heartwood	38

圖 30 已萃取柳杉心材照光後之傅立葉轉換紅外線光譜變化	
a：未照光；b：照光 48 hr；c：照光 384 hr	
Fig. 30 Changes in FTIR spectra of extracted <i>Cryptomeria japonica</i> heartwood after UV lightfastness test. a, control; b, after 48 hr of irradiation; c, after 384 hr of irradiation.....	40
圖 31 未萃取柳杉心材照光後之傅立葉轉換紅外線光譜變化	
a：未照光；b：照光 48 hr；c：照光 384 hr	
Fig. 31 Changes in FTIR spectra of non-extracted <i>Cryptomeria japonica</i> heartwood after UV lightfastness test. a, control; b, after 48 hr of irradiation; c, after 384 hr of irradiation	40
圖 32 Sequirin-C 的氧化機制	
Fig. 32 Oxidative mechanism of sequirin-C.....	42
圖 33 光劣化後已萃取與未萃取柳杉心材木質素與羰基衍生物相對強度值之關係	
Fig. 33 Correlation between relative intensity ratio of carbonyl groups and lignin with extracted and non-extracted <i>Cryptomeria japonica</i> heartwood during photodegradation	43
圖 34 柳杉心材萃取前後之紫外光/可見光散反射光譜變化	
Fig. 34 Changes in diffuse reflectance UV-vis spectra of extracted and non-extracted <i>Cryptomeria japonica</i> heartwood	44
圖 35 柳杉心材照光後之紫外光/可見光散反射差異光譜	
Fig. 35 Diffuse reflectance UV-vis difference spectra of <i>Cryptomeria japonica</i> heartwood after UV lightfastness test.....	45
圖 36 柳杉心材照光 384 hr 後之 XPS 粗勘圖譜	
Fig. 36 XPS survey spectra of <i>Cryptomeria japonica</i> heartwood after 384 hr irradiation.....	47

圖 37 已萃取 (A) 與未萃取 (B) 柳杉心材照光 384 hr 後之 C1s 圖譜

Fig. 37 C1s spectra of extracted (A) and non-extracted (B) *Cryptomeria japonica*

heartwood after 384 hr irradiation 48

圖 38 柳杉心材照光後水萃液之紫外光/可見光吸收圖譜

Fig. 38 UV absorption spectra of water-soluble extractives of *Cryptomeria japonica*

heartwood after UV lightfastness test 51

圖 39 照光 384 hr 後柳杉試材經淋洗試驗後之 FTIR 圖譜

Fig. 39 FTIR spectra of irradiated *Cryptomeria japonica* specimens after leaching test 52

圖 40 柳杉試材經加速耐光與淋洗試驗後羰基化合物 (A) 與木質素 (B) 之 FTIR
相對強度比值變化

Fig. 40 Changes in FTIR relative intensity ratio of carbonyl groups (A) and lignin (B)

of *Cryptomeria japonica* heartwood after lightfastness and leaching test 53

圖 41 已萃取 (A) 與未萃取 (B) 柳杉試材經加速耐光與淋洗試驗後之 XPS 相
對比例變化

Fig. 41 Changes in XPS relative ratio of extracted (A) and non-extracted (B)

Cryptomeria japonica specimens after lightfastness and leaching test 54

圖 42 相思樹心材經加速耐光試驗後之顏色變化

Fig. 42 Color changes of *Acacia confusa* heartwood after UV lightfastness test 57

圖 43 經加速耐光試驗後相思樹心材色差值變化

Fig. 43 Changes in color difference of *Acacia confusa* heartwood after UV

lightfastness test 57

圖 44 相思樹心材經加速耐光試驗後之色調變化

Fig. 44 Changes in chromaticness of *Acacia confusa* heartwood after UV lightfastness

test 59

圖 45 相思樹心材萃取前後之傅立葉轉換紅外線光譜變化

Fig. 45 Changes in FTIR spectra of non-extracted and extracted *Acacia confusa*

heartwood 61

圖 46 已萃取相思樹心材照光照光後的傅立葉轉換紅外線光譜變化

a：未照光；b：照光 48 hr；c：照光 384 hr

Fig. 46 Changes in FTIR spectra of extracted *Acacia confusa* heartwood after UV

lightfastness test. a, control; b, after 48 hr of irradiation; c, after 384 hr of
irradiation 63

圖 47 未萃取相思樹心材照光照光後的傅立葉轉換紅外線光譜變化

a：未照光；b：照光 48 hr；c：照光 384 hr

Fig. 47 Changes in FTIR spectra of non-extracted *Acacia confusa* heartwood after UV

lightfastness test. a, control; b, after 48 hr of irradiation; c, after 384 hr of
irradiation 63

圖 48 相思樹萃取前後之紫外光/可見光散反射光譜變化

Fig. 48 Changes in diffuse reflectance UV-vis spectra of non-extracted and extracted

Acacia confusa 66

圖 49 相思樹心材照光後之紫外光/可見光散反射差異圖譜

Fig. 49 Diffuse reflectance UV-vis difference spectra of *Acacia confusa* heartwood

after UV lightfastness test 68

圖 50 相思樹心材照光 384 hr 後之 XPS 粗勘圖譜

Fig. 50 XPS survey spectra of *Acacia confusa* heartwood after 384 hr irradiation 69

圖 51 已萃取（A）與未萃取（B）相思樹心材照光 384 hr 後之 C1s 圖譜

Fig. 51 C1s spectra of extracted (A) and non-extracted (B) *Acacia confusa* heartwood

after 384 hr irradiation 71

圖 52 相思樹心材照光後水萃液之紫外光/可見光吸收圖譜

Fig. 52 UV absorption spectra of water-soluble extractives of *Acacia confusa*

heartwood after UV lightfastness test 74

圖 53 照光 384 hr 後相思樹試材經由淋洗試驗後之 FTIR 圖譜

Fig. 53 FTIR spectra of irradiated *Acacia confusa* specimen after leaching test 75

圖 54 相思樹試材經加速耐光與淋洗試驗後羰基化合物（A）與木質素（B）之

FTIR 相對強度比值變化

Fig. 54 Changes in FTIR relative intensity ratio of carbonyl groups (A) and lignin (B)

of *Acacia confusa* heartwood after lightfastness and leaching test 76

圖 55 已萃取（A）與未萃取（B）相思樹試材經加速耐光與淋洗試驗後之 XPS

相對比例變化

Fig. 55 Changes in XPS relative ratio of extracted (A) and non-extracted (B) *Acacia*

confusa specimens after lightfastness and leaching test 78

圖 56 相思樹心材抽出成分對木材光劣化的安定機制

Fig. 56 Proposed mechanisms for stabilizing effect of extractives on the

photo-oxidation of *Acacia confusa* heartwood during UV irradiation 78

摘要

本研究利用傅立葉轉換紅外線光譜、紫外光/可見光光譜與光電子能譜儀分析已萃取與未萃取柳杉與相思樹心材經加速耐光試驗與淋洗試驗後表面之顏色與化學結構變化，探討抽出成分對木材光劣化的影響，以了解抽出成分在木材光劣化過程中所扮演的角色。由表面顏色變化可知不含抽出成分之柳杉與相思樹的心材照光後皆會產生黃化的現象。然而含有抽出成分之柳杉心材，其原本之紅色會因照光而逐漸褪色，材色亦會因此而逐漸黃化，但色差值增大之幅度較不含抽出成分之柳杉為低；含有抽出成分之相思樹心材，其原本之材色會更加深，雖然色差值變化較大，但經長時間照光後，其變化趨勢則較不含有抽出成分之試材緩和。由化學結構變化分析結果可知抽出成分會吸收部份光能而先行氧化或劣解，進而產生羥基、羰基以及羧酸基等有色劣化衍生物，因此緩和木質素的劣化，並減緩了水溶性羰基與醣類等劣化衍生物的產生。此外，由於木質素結構之差異，相思樹木質素之劣化程度會較柳杉大。柳杉與相思樹心材纖維素之結晶度皆因照光而降低，然而柳杉抽出成分能減緩心材結晶度下降的程度，但相思樹抽出成分卻會加速心材結晶度的下降；此外，無抽出成分相思樹之纖維素有較好之結晶強度，因此照光後之結晶度降低程度較小。綜合上述結果可知，抽出成分之存在確實能減緩木材的光劣化，並減少水溶性劣解物的形成，但因抽出成分之差異，僅只有柳杉抽出成分能減緩心材照光後纖維素結晶度的降低。

【關鍵詞】相思樹、柳杉、結晶度、抽出成分、木質素、光劣化

Abstract

The main purposes of this study were to investigate the effects of extractives on wood photodegradation and to clarify their roles during the process by observing the changes in surface color and chemical structures of extracted and non-extracted *Cryptomeria japonica* and *Acacia confusa* heartwoods. Results from the measurement of color changes showed that yellowing induced by light occurred on extracted *C. japonica* and *A. confusa* specimens' surface. Although the red color of non-extracted *C. japonica* was faded and followed by turning into yellow gradually after irradiation, the ΔE^* value of non-extracted *C. japonica* specimen increased less than that of extracted specimen. While the color of non-extracted *A. confusa* specimen became dark and the ΔE^* value of non-extracted specimen increased more than that of extracted one after irradiation. Nevertheless, the ΔE^* value of non-extracted *A. confusa* specimen changed lesser than that of extracted one, after long term irradiation. The changes of chemical structures indicated that the extractives would be oxidized or degraded after absorbing light, thus the hydroxyl, carbonyl and carboxylic colored derivatives produced. For this reason, the degradation rate of lignin slowed down and the water soluble carbonyl and quinoid derivatives produced lesser. Additionally, the different lignin types lead to the higher degradation degree in *A. confusa* than that in *C. japonica* lignin. In the bargain, all *C. japonica* and *A. confusa* cellulose crystallinity index were downscaled by light. Howbeit, the crystallinity index was decreased less when *C. japonica* extractives exist, the opposite result showed in *A. confusa*. This result also exhibited the crystalline intensity of *A. confusa* cellulose was much better than that in *C. japonica* extracted specimen. In conclusion, extractives play an essential role in retarding the photodegradation of wood and the rate of wood degradation was decreased by the presence of extractives, but only *C. japonica* extractives can protect the crystalline cellulose against light.

【Keywords】 *Acacia confusa*, *Cryptomeria japonica*, Crystallinity index, Extractive, Lignin, Photodegradation

壹、前言

木材具有質輕強韌、加工容易、紋理優美多變以及能調節環境溫溼度等特性，自古以來便受到人類喜愛，舉凡建築、室內裝潢、家具及工藝品等，皆能見其蹤影。人類應用木材已有數千年之久，自上古時代，便已知利用木材製作棍棒、叉等工具做為狩獵及防禦之用，爾後，更利用木材構築建物、製作器具，甚至藉由木材的加工，呈現當代的風俗民情，傳承悠久歷史與文化。

周禮【考工記】曾述：「天有時，地有氣，材有美，工有巧，合此四者，然後可以維良」，可知除了工巧與材美以外，天時和地氣皆要顧及，才能維持工藝品或歷史文物之原有風貌。台灣許多古蹟建築與文物，諸如鹿港龍山寺、台北孔廟、三峽祖師爺廟、板橋林家花園以及數以萬計的重要歷史文獻，大多以木質材料為主，且具有文化、人文藝術與技藝工法傳承之價值。

但是任何的材料都會因歲月的流逝，而逐漸衰敗。而且木質材料是由纖維素、半纖維素及木質素所構成的天然材料，除了會受白蟻、蠹蟲或黴菌等生物因子危害而產生腐朽、劣化以外，亦對大氣中的自然因子相當敏感，尤其是太陽光線中的紫外光。當木材長期受到紫外光照射後，會產生自由基反應，甚至與大氣中之氧氣結合，產生光氧化反應 (Photooxidation)，導致木材劣化，使木材組織鬆散、脆化以及降低機械性質 (Evans *et al.*, 2000; Heitner, 1993; Kuo and Hu, 1991; Chang *et al.*, 1982)，劣化過程除了改變木材的化學和物理特性，亦會使木材表面產生明顯褪色及劣解，以致降低木質材料的價值。

木質材料的組成分中，以木質素最為容易受光線影響而劣解，約有 80~95% 之紫外光被其吸收，亦為參與光氧化反應的主要成分，此乃因其含有許多如雙鍵、羰基等發色團 (Chromophores) (Heitner, 1993; 張上鎮, 1985)。然而，除了木質素會引起木材光氧化與光變色外，賦予木材多變色澤的抽出成分 (Extractives) 亦會因光線照射而產生顏色變化 (鄭森松, 2000; Chang *et al.*, 1999; 張上鎮等, 1998; 王升陽, 1994; Abe *et al.*, 1994; Shibata *et al.*, 1963; Funaoka *et al.*, 1963)。木材抽出成分種類繁多，依化學結構之不同可分成聚酚類 (Polyphenols)、萜類 (Terpenoids) 及其他化合物三大類 (Kai, 1991)。其中，聚酚類大量分布於心材及樹皮中，與木

材之光變色息息相關，其化學結構受到光照後會產生不同的變化（善本知孝，1983）。

至今，木材中木質素的光劣化以及抽出成分本身的變色機制雖然已有相當多的研究成果，但是這些研究皆僅是單獨探討各自的光化學變化，針對賦予木材豐富且多變色澤的抽出成分之存在對木材光劣化影響的探討幾無著墨，且這些含有良好抗氧化活性的酚類化合物之心材抽出成分 (Wu *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2003) 是否對木材光氧化反應具有抑制的效果，實值得加以探討。因此本研究將探討抽出成分對木材光劣化的影響，期盼能瞭解抽出成分在木材光化學反應中所扮演的角色，減低光線對木質文物造成的影響。



貳、文獻回顧

一般而言，使木材劣化之氣候因子主要有紫外光、氧氣與溫濕度的變化。木材為碳、氫、氧所組成的有機高分子，能吸收光能，為良好的光能吸收體，紫外光之能量一旦被木材吸收後，會使木材內之主成分產生一系列的光化學連鎖反應（Photochemical chain reactions），並引起木材中各化學組成分破壞導致光劣化（Photodegradation）。假若光線與氧同時存在，便容易產生光氧化反應（Photooxidation），加速木材劣化。又木材為一良好的吸濕材料，在光化學連鎖反應中，這些大氣中的水分會參與反應，水解木材中較不穩定的化學鍵；此外，溫濕度的變化亦會導致木材的收縮膨脹，由此所引發的應力會加速且加劇木材的天候劣化。

一、木材的光劣化



氣環境因子中，紫外光為促使木材劣化最主要的因子。太陽之光線所釋放的輻射波長範圍涵蓋 X-Ray 至遠紅外線區，然而，地球大氣層中有臭氧層的存在，會吸收波長短於 280 nm 的輻射能，故到達地球表面之太陽光線實際為 UVA 以上之波長範圍。且有機分子能吸收的光波長亦大都落在其中之紫外光範圍 (280 nm ~ 400 nm)，如 C-H、C-C 和 C-O 鍵結分別可吸收 292 nm、354 nm 與 363 nm 的光波長（表 1）(張上鎮，1984)。

雖然紫外光波長範圍僅佔總輻射光約 1~6%，但其能量卻足以使許多有機化合物中穩定的化學鍵引發反應，因此當木材受到紫外光照射後，結構會產生改變造成木材的光劣化。而比較木材三種主成分於紫外光照射下之化學變化情形，主要參與光氧化反應的成分為木質素（張上鎮，1985），其主要吸收光能的發色基團主要為芳香 α -羰基類（Aromatic α -carbonyl groups）、共軛環碳碳雙鍵（Ring-conjugated carbon-carbon double bonds）以及駢苯類（Biphenyl structures）三種。木質素吸收光能後即引起化學反應，若長期受到紫外光照射並與氧氣結合，

木材表面會產生光氧化作用，使其化學組成分產生劣解反應，同時也改變了木材表面的化學以及物理特性，導致木材表面顏色的變化及性質的劣化，其硬度也隨之減少，降低木質材料的價值。

表 1 有機化合物的鍵結能（張上鎮，1984）

Table 1 Bonding energy of organic compounds

鍵結方式	鍵結能 (Kcal/mol)	波長 (nm)
C-H	98	292
N-H	96	308
C-C	81	354
C-O	79	363
C-Cl	77	372
C-N	62	462
N-N	36	792
O-O	33	868

被木材吸收之紫外光中，約有 80~95%是由木質素所吸收，5~20%由全纖維素吸收，而抽出成分僅吸收 2~3% (Heitner, 1993)，木材各組成分之光氧化機制如下。

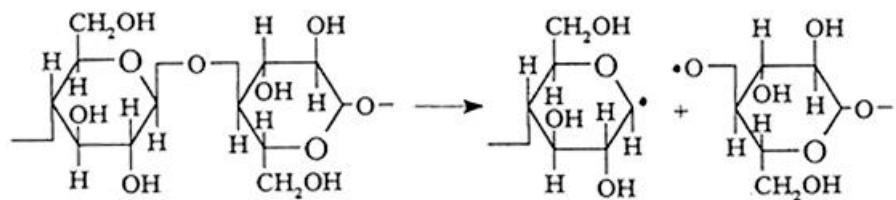
(一) 纖維素的光氧化反應機制

在氧氣存在的情況下，纖維素經光線照射後會產生自由基反應 (Free radical reactions) 而降解，然而纖維素之鍵結皆為飽和之 σ 鍵，光劣化反應較慢，但是當纖維素在某些金屬離子或敏化劑 (Sensitizer) 催化後，會吸收 340 nm 波長之光線，使光劣化之速率加快，其配醣鍵 (Glycosidic linkage) 會被切斷 (圖 1)，使聚合度降低，並在 C1 及 C4 位置產生自由基，隨後自由基接上氧分子而形成過氧化氫 (Hydroperoxide)，同時在 C1 及 C5 位置發生脫氫作用 (Dehydrogenation)；另外，波長 254 nm 以上之光線照射纖維素後，會產生去甲醇基反應 (Dehydroxymethylation)，並脫去甲醇基 (Methylol group)。

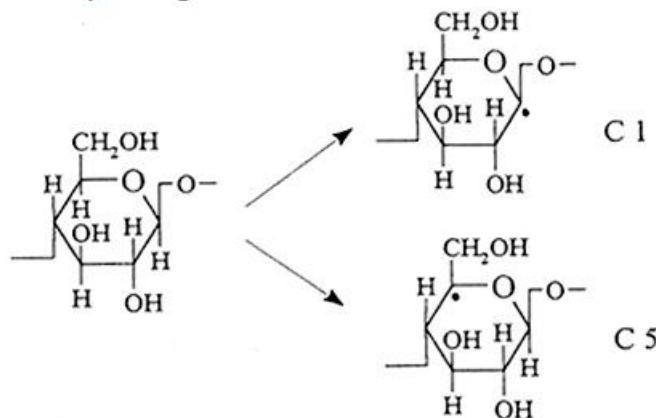
(二) 半纖維素的光氧化反應機制

半纖維素之光劣化反應與纖維素相似，但因分子結構中含有側鏈以及葡萄糖以外之單糖（甘露糖、半乳糖、木糖...），其聚合度與結晶性皆較纖維素低，故耐光性較纖維素差。

Glycosidic linkage scission



Dehydrogenation



Dehydroxymethylation

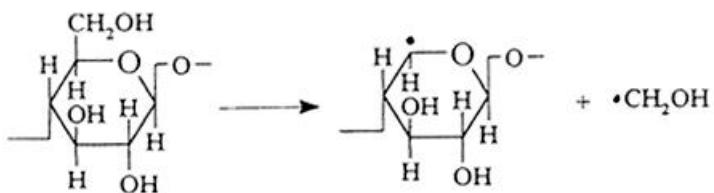


圖 1 纖維素的光劣化機制

Fig. 1 Scheme of photodegradation of cellulose (Heitner, 1993)

(三) 木質素的光劣化反應機制

木質素是一良好的光吸收體，主要是因為含有許多如雙鍵、羰基等發色團(Chromophores)，在波長 280 nm 處有明顯吸收峰，其吸收光線的範圍可延伸至 600 nm 處。如圖 2、圖 3、圖 4 與圖 5 之光劣化機制，當木質素中的共軛酚基結構(Conjugated phenolic group)、苯環上 α 位置的羰基結構(Aromatic carbonyl group)以及非酚基的酚醯基- α -苯醚結構(Non-phenolic phenacyl- α -O-arylether)與紫外光作用後會產生羰自由基(Ketyl free radical)、酚醯自由基(Phenacyl free radical)、過氧化自由基(Peroxyxyl free radical)以及酚氧化自由基(Phenoxyxyl free radical)，若繼續和其他衍生的自由基進行連鎖反應，並與空氣中的氧氣進行氧化作用(Oxidation)，並產生去甲基反應(Demethylation)而形成有色的鄰醌類衍生物(*o*-Quinone)(Heitner, 1993)。

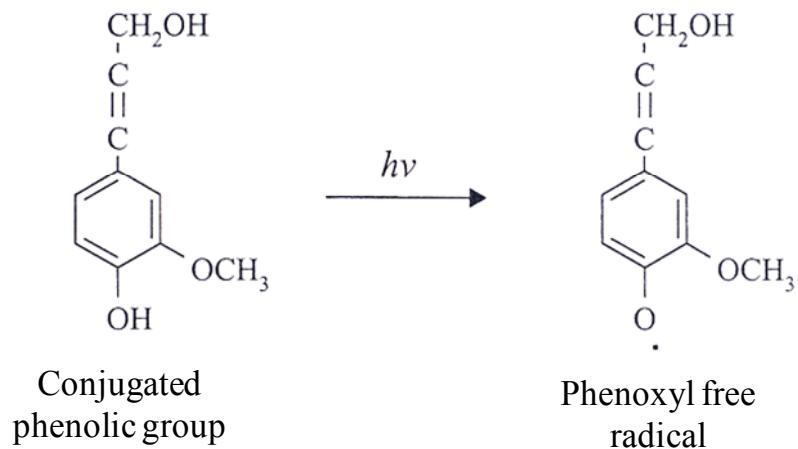
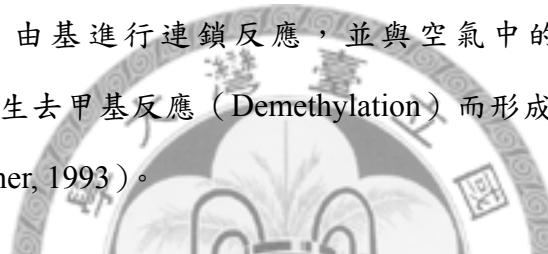


圖 2 木質素的光劣化途徑 I

Fig. 2 Scheme I of photodegradation of lignin (Heitner, 1993)

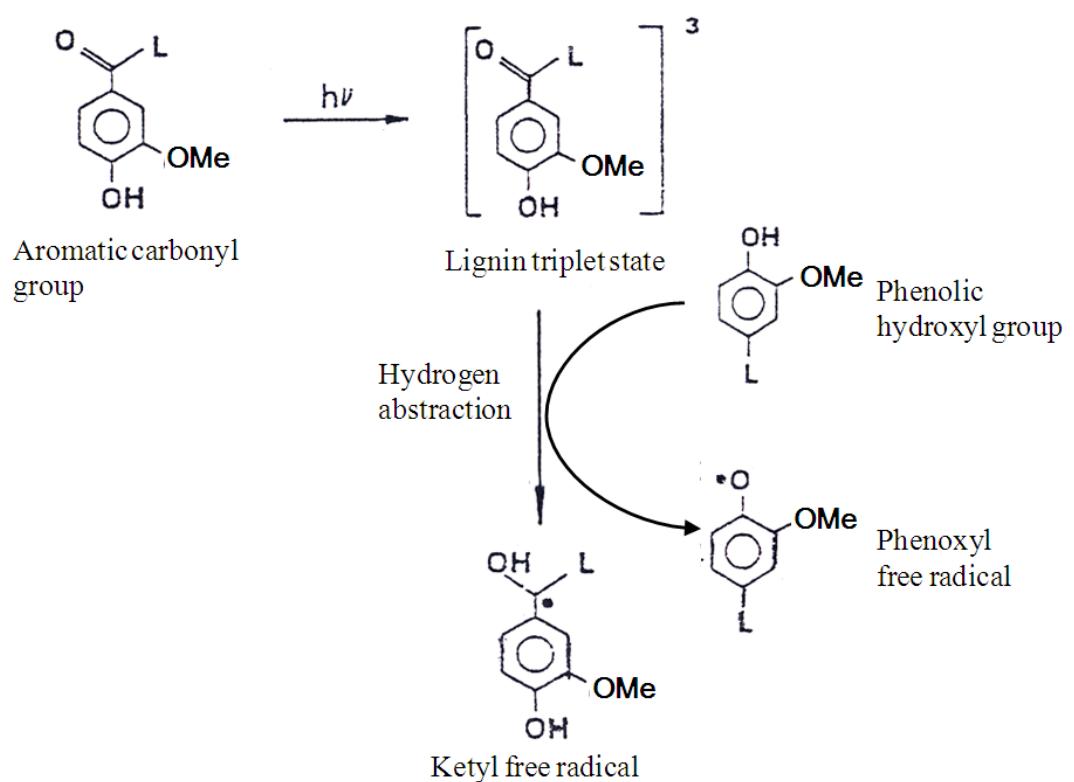


圖 3 木質素的光劣化途徑 II

Fig. 3 Scheme II of photodegradation of lignin (Heitner, 1993)

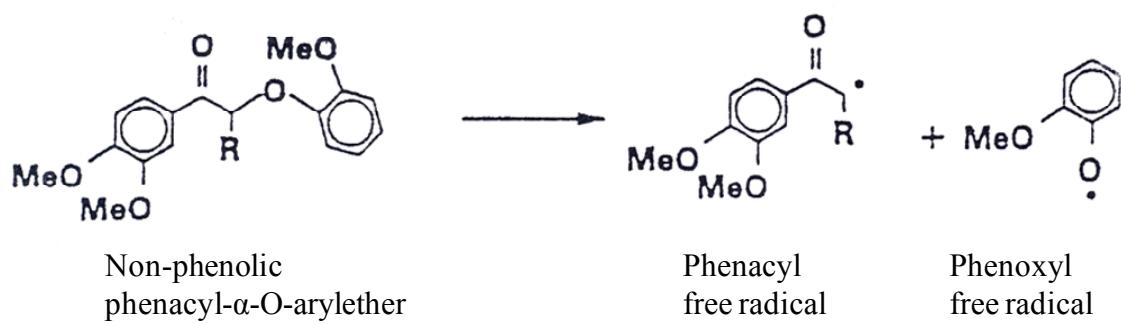


圖 4 木質素的光劣化途徑 III

Fig. 4 Scheme III of photodegradation of lignin (Heitner, 1993)

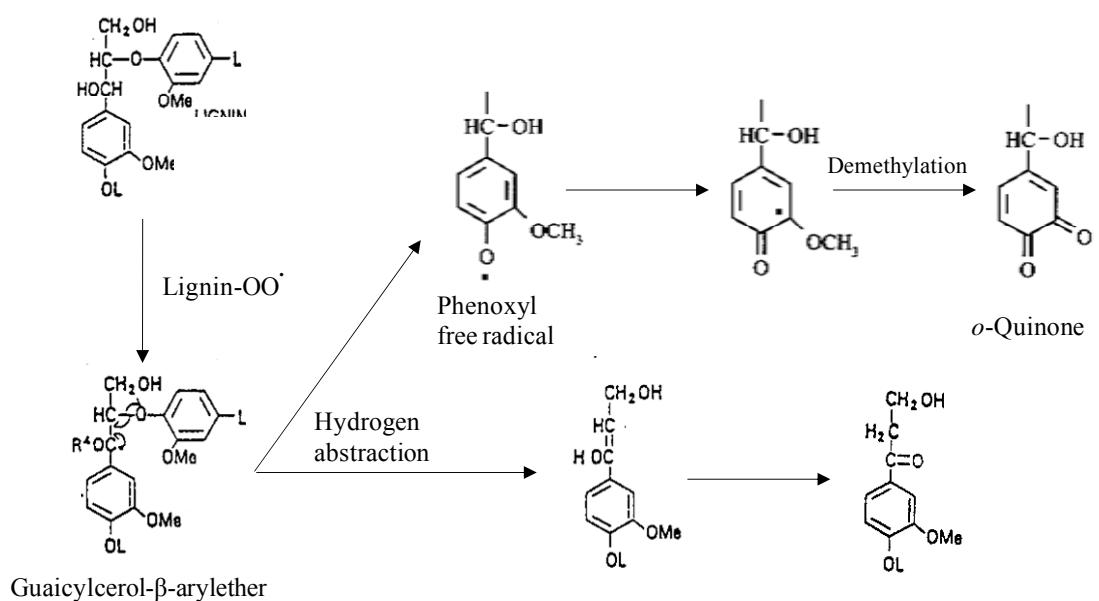


圖 5 木質素的光劣化途徑 IV

Fig. 5 Scheme IV of photodegradation of lignin (Heitner, 1993)



二、光劣化後木材表面化學性質變化

Chang 等人 (1982) 以掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) 觀察經加速耐光試驗之南方松 (*Pinus spp.*) 試材橫切面，在紫外光照射 500 hr 後，其細胞間層 (Middle lamella) 出現空隙，使細胞分離，細胞壁進而變形且厚度變薄，類似的結果亦在 Evans 等人 (2000) 對歐洲赤松 (*Pinus sylvestris* var. *mongolica*) 之研究中發現 (圖 6)。此外，Kuo 和 Hu (1991) 探討紅松 (*Pinus resinosa*) 橫切面經紫外光照射 3 天後的變化中指出，因徑向細胞間層的木質素含量高於弦向細胞間層，故徑向細胞間層的光劣化速率會大於弦向的細胞間層，其耐光性較差，會先產生破壞。而經過 30 天的紫外光照射後，在徑切面細胞壁中的後生壁之 S3 層會被破壞，顯現出剝落的 S2 層。

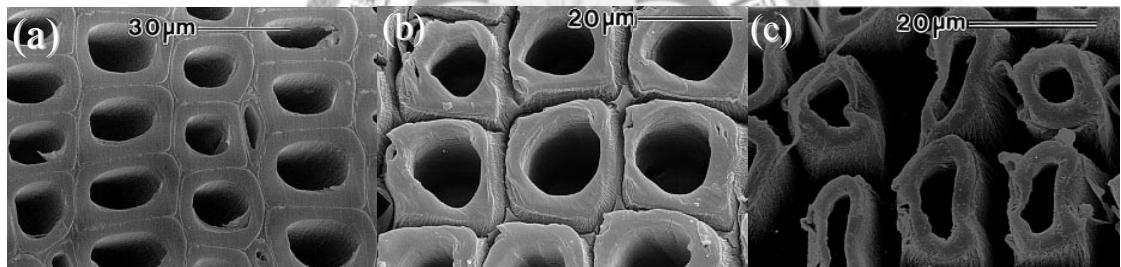


圖 6 歐洲赤松經不同照光時間之橫切面。

(a)未照光；(b) 照光 35 days；(c) 照光 100 days

Fig. 6 Changes in the transection of *Pinus sylvestris* var. *mongolica* after irradiation

(a) 0 hr; (b) 35 days and (c) 100 days (Evans *et al.*, 2000)

Tolvaj 和 Mitsui (2005) 以散反射傅立葉紅外線 (DRIFT) 光譜儀分析日本扁柏 (*Chamaecyparis obtusa*) 及日本山毛櫟 (*Fagus crenata*) 心材薄板經太陽光以及氳弧燈 (180 W/m^2) 與水銀燈 (320 W/m^2) 兩種紫外光燈源的照射後，木材表面結構的光劣化差異。由圖 7 可知，日本扁柏與山毛櫟分別經氳弧燈源與太陽光照射後的結果相似；而水銀燈屬於能量較強之紫外光燈源，所以經其照射後之試材表面化學結構變化最為劇烈。

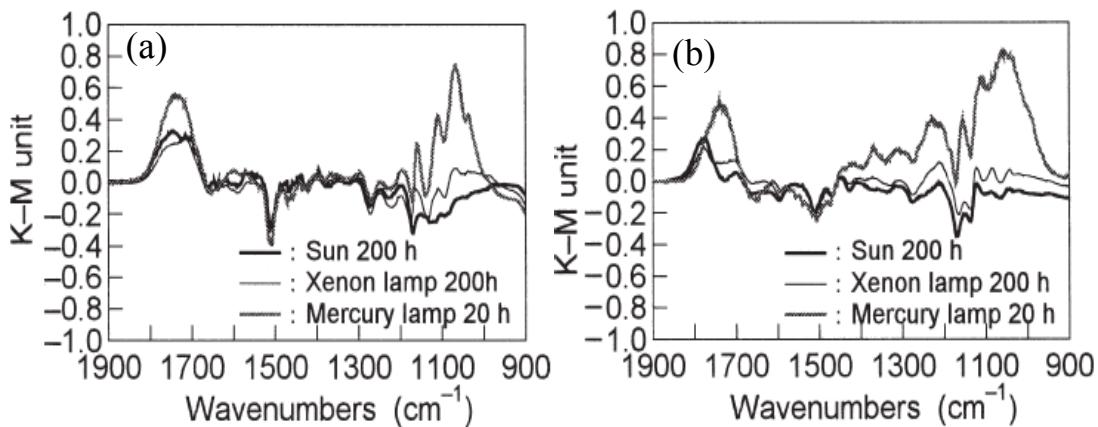


圖 7 經不同光源照射之(a)日本扁柏與(b)日本山毛櫟 DRIFT 紅外線差異圖譜

Fig. 7 DRIFT difference spectra of (a) *Chamaecyparis obtusa* and (b) *Fagus crenata* after different light sources irradiation (Tolvaj and Mitsui, 2005)

另一方面，在不同波長的紫外光照射下，木材亦會產生不同程度的劣化。Kataoka 等人（2007）以顯微傅立葉紅外線光譜儀研究不同波長的紫外光對木材縱深光劣化之影響，其試驗方法如圖 8 所示。結果顯示，隨著紫外光波長的增加，穿入木材表面的深度亦隨之增加（圖 9），再以 FTIR 分析不同波長的紫外光照射後，試材在不同深度之化學結構變化（圖 10），得知各別經過 341 nm、372 nm 與 403 nm 三種波長的紫外光照射後，以 341 nm 波長的紫外光照射之試材，表面（50 ~ 100 μm）的木質素特性吸收（ 1510 cm^{-1} ）強度最低，而屬於羧基衍生物的特性吸收（ 1730 cm^{-1} ）強度最高，亦即較短波長的紫外光是引起木材表面劣化最主要的因素。此外，以 372 nm 波長的紫外光照射試材，僅在試材表面（0 ~ 150 μm）產生化學結構的改變，而以 403 nm 波長的紫外光照射試材，其化學結構變化的深度較大（0 ~ 300 μm），由此可知在不同波長的紫外光光源照射下，木材的光劣化速率及程度亦有所不同。

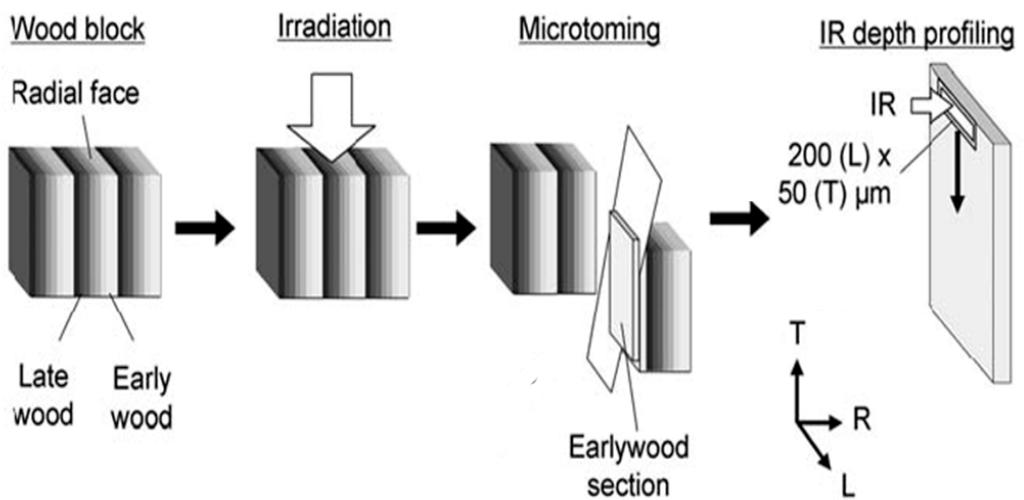


圖 8 紅外線縱深分佈分析試材的製備方法

Fig. 8 Method used to prepare and section wood for IR depth profile analysis (Kataoka et al., 2007)

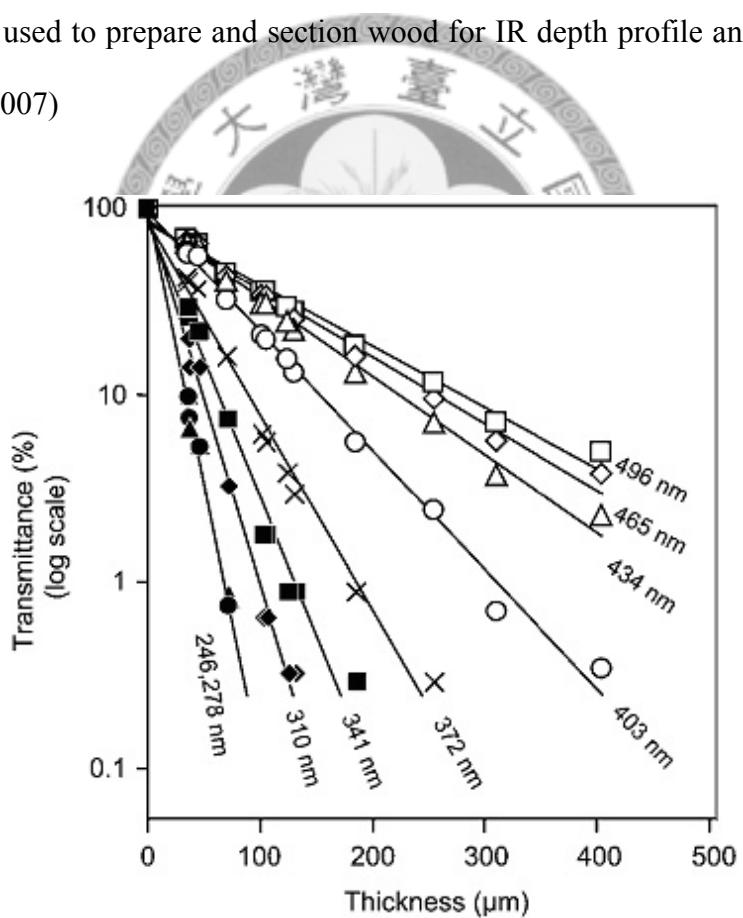


圖 9 不同波長之紫外光所能透射木材表面之深度

Fig. 9 Percentage transmission of monochromatic light with different wavelengths through sections of varying thickness of wood (semi-logarithmic scale) (Kataoka et al., 2007)

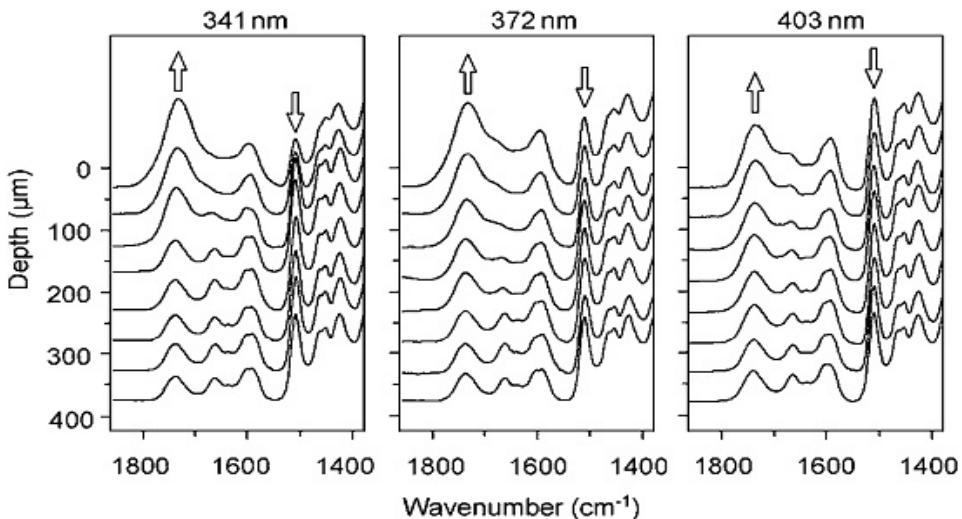


圖 10 不同波長照射對試材縱深化學結構之 FTIR 圖譜變化

Fig. 10 FTIR depth profile spectra of wood irradiated with UV radiation at different wavelengths (Kataoka *et al.*, 2007)

Colom 等人(2003)以 DRIFT 分析黃楊(*Buxus sempervirens*)及白楊(*Populus tremula*)受到紫外光照射後的表面性質變化，結果顯示黃楊與白楊的木質素皆會快速的劣解(圖 11)，且證實 Cellulose I (Native cellulose) 結晶區對非結晶區的比值(I_{1335}/I_{1316})亦會隨照光時間增加而降低(圖 12)。

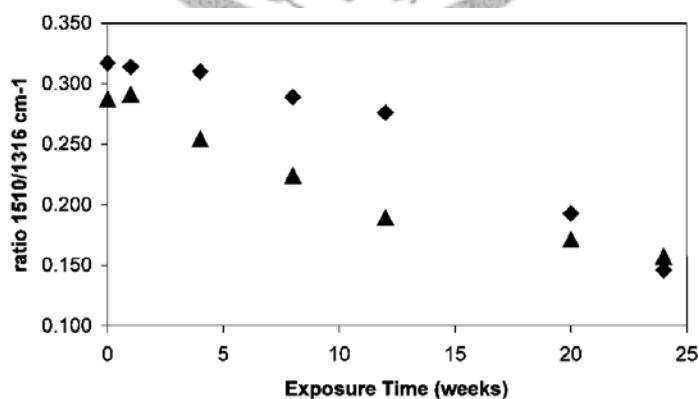


圖 11 不同照光時間之木質素強度比值變化 (◆) 黃楊；(▲) 白楊

Fig. 11 Changes in the peak height ratio of the lignin absorption peaks of (◆) *Buxus sempervirens*; (▲) *Populus tremula* after irradiation (Colom *et al.*, 2003)

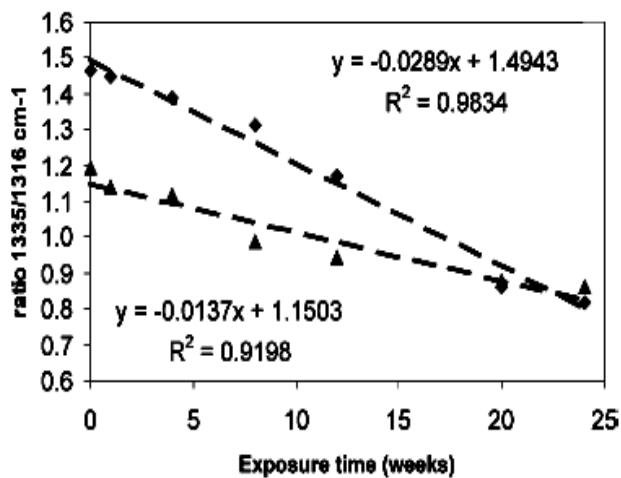


圖 12 不同照光時間之 Cellulose I 含量變化 (◆) 黃楊；(▲) 白楊

Fig. 12 Changes in the cellulose I content of (◆) *Buxus sempervirens*; (▲) *Populus tremula* after irradiation (Colom *et al.*, 2003)

纖維素結晶度 (Crystallinity) 的降低會使木材的機械強度降低。Nelson 和 O'connor (1964) 利用紅外線光譜分析纖維素特性吸收峰 1430 cm^{-1} 及 898 cm^{-1} 之比值 (I_{1430}/I_{898})，推算出結晶指數 (Crystallinity index, CrI)。Colom 等人 (2003) 指出照光後木材之纖維素結晶度會降低 (表 2)，且不論由傅立葉轉換紅外線光譜分析所得之結晶指數或 X 光繞射儀所量測結晶度之趨勢皆相同。

表 2 不同照光時間之黃楊與白楊結晶指數與結晶度變化

Table 2 Changes in crystallininy index (CrI) and crystallinity on *Buxus sempervirens* and *Populus tremula* after irradiation (Colom *et al.*, 2003)

Irradiation time (Weeks)	<i>Buxus sempervirens</i>		<i>Populus tremula</i>	
	CrI	Crystallinity	CrI	Crystallinity
0	2.21	44.1	2.27	45.7
1	2.14	40.7	2.16	41.0
4	2.01	37.3	2.07	38.0
8	2.04	37.8	2.04	37.8
12	2.07	38.0	2.00	37.4
20	1.88	32.8	1.86	32.1
24	1.93	34.3	1.71	30.2

Pandey (2005) 探討羅氏松 (*Pinus roxburghii*) 及巴西橡膠 (*Hevea brasiliensis*) 的木材光劣化，研究結果亦指出，木質素在光線照射後會劣解形成羧基化合物以及醜類化合物，且木質素的劣化程度以巴西橡膠較嚴重（圖 13a），但是羧基化合物的增加，則是以羅氏松較多（圖 13b）。此外，以螢光光譜分析儀分析照光後的羅氏松螢光強度可發現隨著照光時間增加，螢光強度值便隨之減少（圖 14a），若進一步將螢光強度值與羧基衍生物做一比較（圖 14b），可發現羧基衍生物越多，螢光強度越低，此主要由於木質素中如 Coniferyl alcohol、Phenyl coumaran 及 Stilbene structure 等螢光基團減少，進而生成羧基衍生物所致。

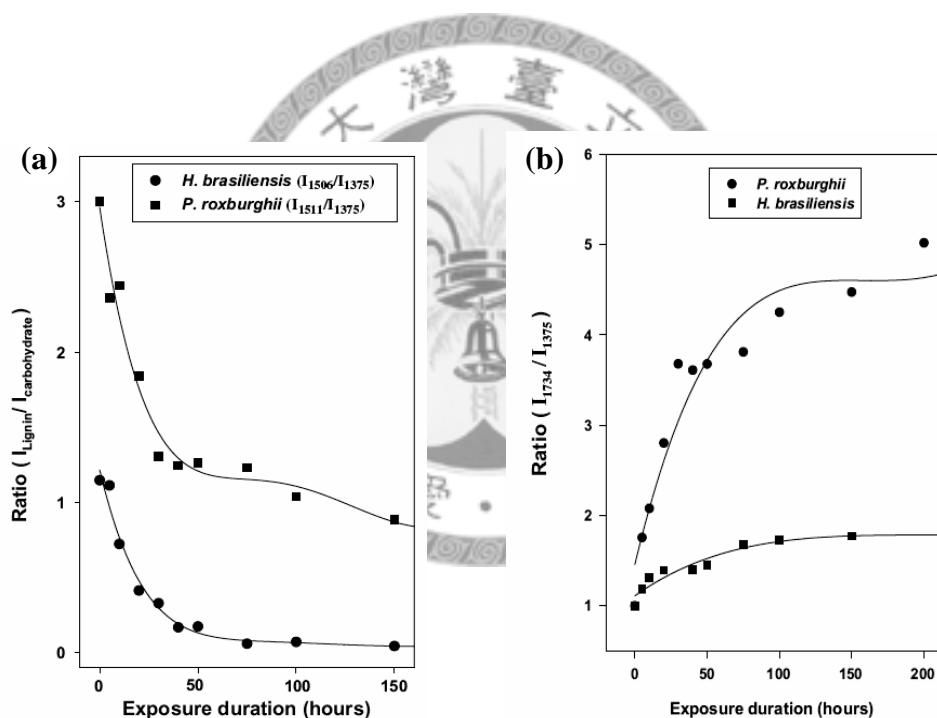


圖 13 羅氏松與巴西橡膠心材經過不同照光時間之(a)木質素與(b)羧基衍生物強度比值

Fig. 13 Changes in the peak height ratio of the (a) lignin and (b) carbonyl derivatives absorption peaks in the FTIR spectra of *Pinus roxburghii* and *Hevea brasiliensis* after irradiation (Pandey, 2005)

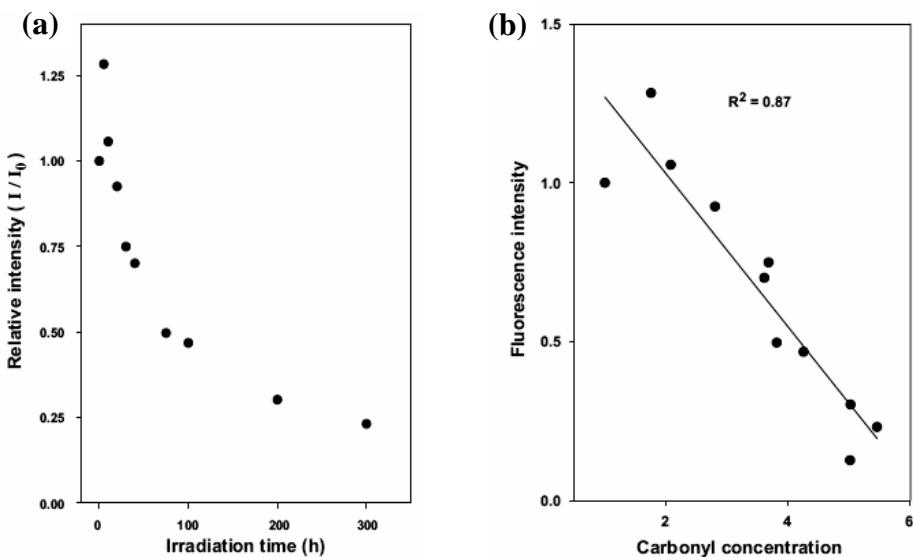


圖 14 (a)羅氏松螢光強度與照光時間之關係；(b)照光後羅氏松螢光強度與羰基衍生物生成量之關係

Fig. 14 Changes in the fluorescence intensity versus irradiation time (a) and plot of fluorescence intensity versus carbonyl formation (b) for *Pinus roxburghii* (Pandey, 2005)

誠如前述，木質素的氧化通常會使醣類等羰基化合物的生成，而這些氧化衍生物會使木材之顏色改變(Heitner, 1993)。Müller 等人(2003)研究歐洲雲杉(*Picea excelsa*)經紫外光照射後木材表面性質的差異，由 ATR-FTIR 圖譜(圖 15)的結果顯示，照光後歐洲雲杉試材表面的木質素特性吸收(1510 cm^{-1})減少，羰基衍生物的特性吸收(1730 cm^{-1})增加。而且經過紫外光($\lambda > 280\text{ nm}$)以及模擬太陽光源($300 < \lambda < 800\text{ nm}$)照射後之試材，其木質素(1510 cm^{-1})的留存與色差值(ΔE)的變化呈現負相關，但羰基衍生物的產生(1730 cm^{-1})與色差值的變化呈現正相關，由此亦顯示木材劣化後之木質素的劣解以及羰基衍生物的生成均與色差值的變化有非常密切的關係(圖 16 和圖 17)。

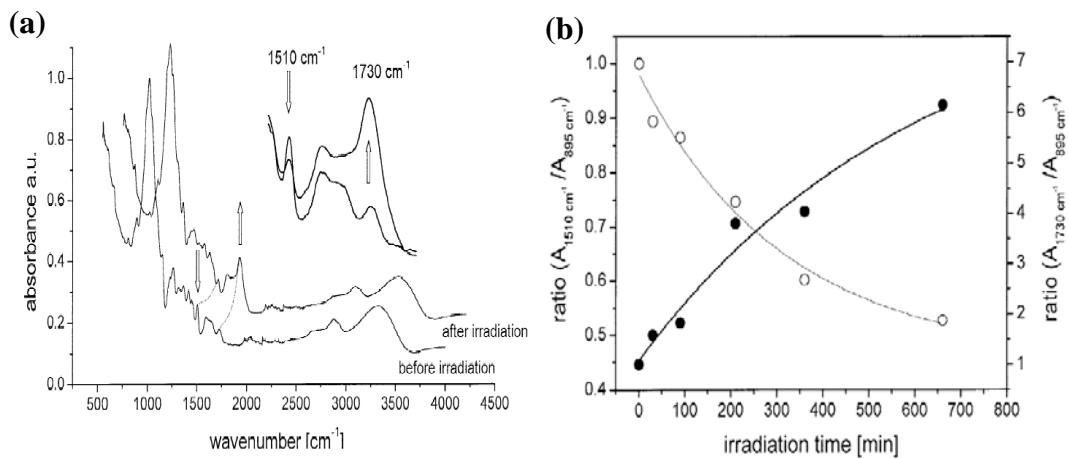


圖 15 照光後歐洲雲杉之 ATR-FTIR 圖譜(a)以及木質素與羰基衍生物之經時變化圖

(b) ($\lambda > 280 \text{ nm}$)

Fig. 15 ATR-FTIR spectrum (a) and decay of lignin functionality (b) at 1510 cm^{-1} (○) and formation of carbonyl derivatives at 1730 cm^{-1} (●) as a function of irradiation time of irradiated *Picea excelsa* ($\lambda > 280 \text{ nm}$) (Müller *et al.*, 2003)

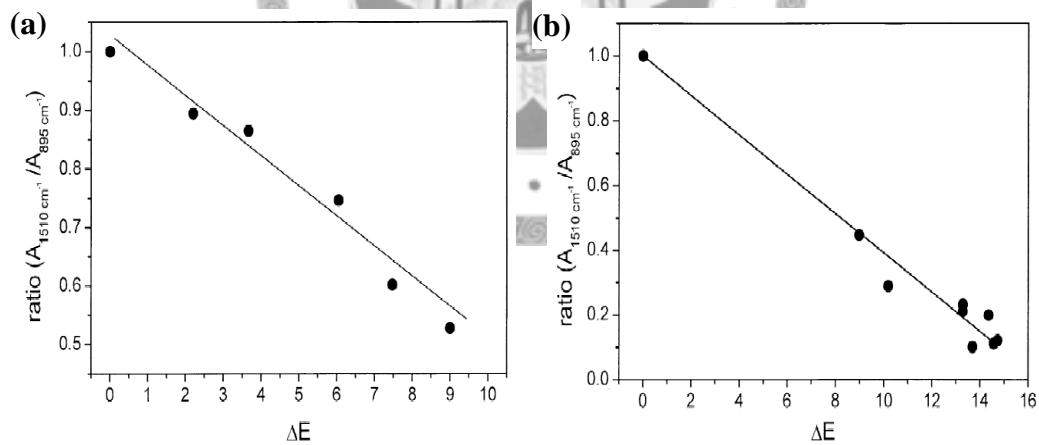


圖 16 歐洲雲杉經不同波長照射後木質素相對吸收強度比值變化與色差值之關係

(a) $\lambda > 280 \text{ nm}$; (b) $300 < \lambda < 800 \text{ nm}$

Fig. 16 Changes in the ΔE value versus relative peak area ratio of the lignin absorption peaks of *Picea excelsa* after irradiation with $\lambda > 280 \text{ nm}$ (a) and $300 < \lambda < 800 \text{ nm}$ (b) (Müller *et al.*, 2003)

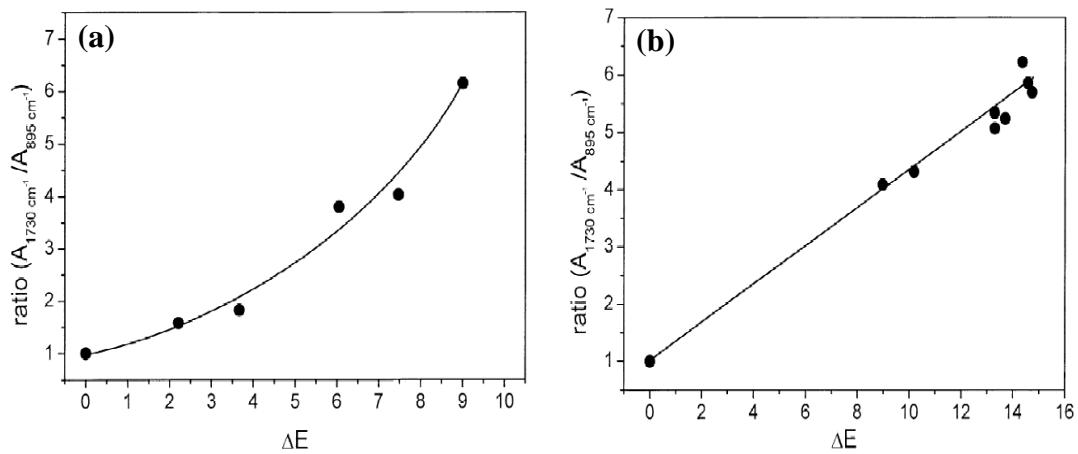
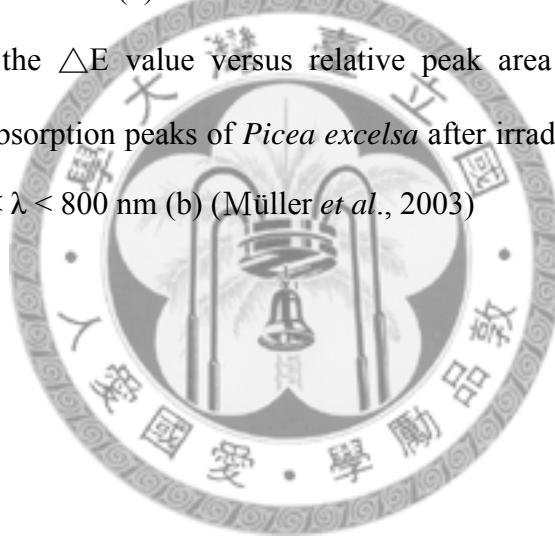


圖 17 歐洲雲杉經不同波長照射後羰基衍生物相對吸收強度比值與色差值之關係
 變化 (a) $\lambda > 280 \text{ nm}$; (b) $300 < \lambda < 800 \text{ nm}$

Fig. 17 Changes in the ΔE value versus relative peak area ratio of the carbonyl derivatives absorption peaks of *Picea excelsa* after irradiation with $\lambda > 280 \text{ nm}$ (a) and $300 < \lambda < 800 \text{ nm}$ (b) (Müller *et al.*, 2003)



三、抑制木材光劣化之方法

當木質素受到光照而劣解之後，裸露在外的纖維素便更容易受各種大氣環境因子影響而劣化。為了避免或減緩木材因光線照射而劣化，一般常會進行木材化學改質（Chemical modification）或是在塗料中添加能減少木材吸收光能之物質，以隔離或降低木材與紫外光直接接觸。

木材化學改質通常是利用化學藥劑與木材組成分反應，形成化學鍵結。經過化學改質後的木材，藉由引入組成分中不同的官能基，達到防止木材劣化的成效（張惠婷，2000）。而木材表面塗裝則是較簡單的方法，且可以避免木材不受外力的破壞。然而以人工合成的高分子塗膜雖然可提供不錯的保護效果，但是與木材等天然聚合物一樣，高分子塗膜仍會因自然因子的影響而產生劣化（Andrady *et al.*, 1998）。假若欲藉著塗裝增加木材之耐久性，可在塗膜中添加阻斷木材中酚氧自由基生成的物質，這些添加劑通常稱為光安定劑，依其作用可分為（1）紫外光吸收劑、（2）自由基捕捉劑、（3）激發態氧捕捉劑、（4）抗氧化劑與（5）單峰氧捕捉劑五類，其中，紫外光吸收劑與自由基捕捉劑（如Hydroxybenzotriazole或Hindered amine light stabilizer, HALS）是近年來廣泛被利用之光安定劑（周佰隆，2002），這些光安定劑之添加主要是在吸收光線的能量或阻斷塗裝木材的劣化途徑（圖18），以改善光線對塗裝木材的影響（Hayoz *et al.*, 2003）。

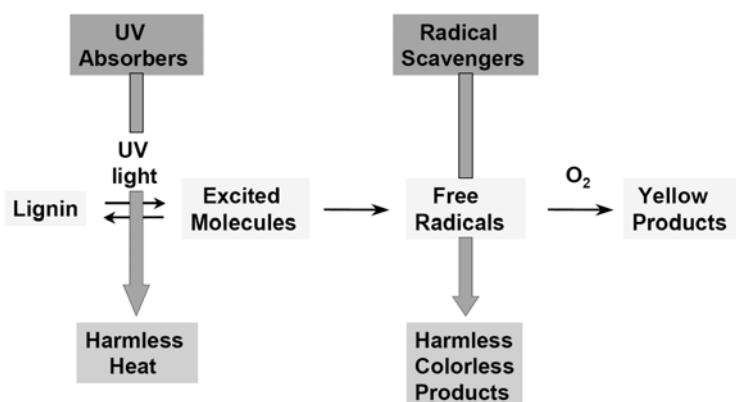


圖 18 光安定劑對木材光劣化之抑制途徑

Fig. 18 Inhibited pathway of wood photodegradation with light stabilizer (Hayoz *et al.*, 2003)

四、木材抽出成分的抗氧化機制

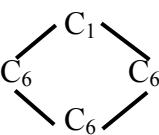
除了纖維素、半纖維素與木質素三主要組成外，木材還含有抽出成分(Extractives)及無機鹽類。在木材的組成中，纖維素與半纖維素並不具有顏色，木質素也只呈現淡黃色，實際賦予木材豐富而多變色澤的物質，大多屬於木材的抽出成分。抽出成分主要是因植物之生理代謝作用或外力刺激所產生之物質，多存在於木材的細胞腔、細胞壁、中膠層和導管中，其含量約佔木材重量之5-10%。一般而言，抽出成分會因樹種的不同而有很大的差異，除了影響木材的色澤之外，亦與木材之特性如：氣味、耐久性、加工性質...等有著相當密切的關係。

(一) 抽出成分的種類

木材抽出成分種類繁多，可以由化學結構或生合成路徑加以分類，然而實際應用上常依化學結構予以分類。Kai (1991) 依化學結構之不同，將抽出成分劃分為聚酚類(Polyphenols)、萜類(Terpenoids)及其他化合物三大類。其中，聚酚類大量分佈於心材及樹皮中，與木材之天然耐腐朽性及抗白蟻性有密切關係，亦是影響木材顏色的主要化合物。表3為木材中主要之聚酚類，聚酚類依結構又可分為如下(王升陽等，1997)：

表3 木材中主要之聚酚類(王升陽等，1997)

Table 3 Polyphenols in wood

碳數	基本骨架	類別
6	C ₆	Benzoquinones
10	C ₆ -C ₄	Naphthoquinones
14		Anthraquinones
14	C ₆ -C ₂ -C ₆	Stilbenes
15	C ₆ -C ₃ -C ₆	Flavonoids
17	C ₆ -C ₃ -C ₂ -C ₆	Norlignans
18	(C ₆ -C ₃) ₂	Lignans
n	(C ₆ -C ₃ -C ₆) _n	Condensed tannins

1. 醣類 (Quinones)

醣類的基本結構為 $C_6H_4O_2$ ，與木材之材色、耐腐朽性及抗蟻性有密切關係。

常見之醣類有三大類 (Ikan, 1991)：Benzoquinones (圖 19a)、Naphthoquinones (圖 19b) 及 Anthraquinones (圖 19c)。

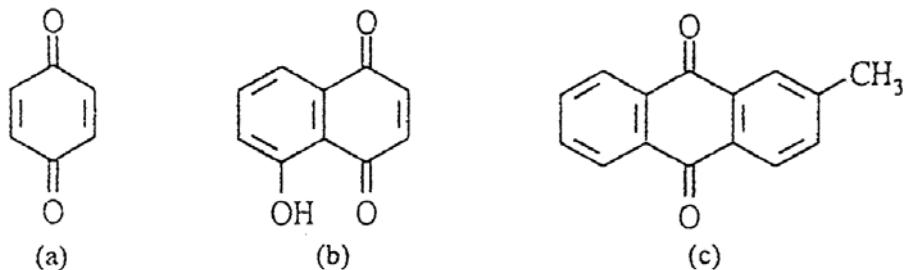


圖 19 木材中之醣類 (a) Benzoquinone, (b) Naphthoquinone, (c) Anthraquinone
(王升陽等, 1997)

Fig. 19 Quinones in wood, (a) Benzoquinone, (b) Naphthoquinone, and (c) Anthraquinone

2. 二苯乙烯類 (Stilbenes)

二苯乙烯類的主要結構是以 α, β -Diphenylethylene 為骨架之化合物，由於具有共軛雙鍵，反應性強。此類化合物與木材之抗蟻活性有密切關係 (張上鎮、王升陽, 1995)。

3. 木酚素 (Lignans)

木酚素與木質素都是由 Phenylpropane (C_6-C_3) 為骨架所形成的主要結構，但不同的是木酚素為兩個 C_6-C_3 單元彼此在 β 位置鍵結所形成之化合物。又依兩個 C_6-C_3 之鍵結情形，木酚素可分成七類：Open ring type (圖 20a), ($\alpha-\alpha$) Cyclized type (圖 21b), ($\gamma-\gamma$) Cyclized type (圖 20c), ($\alpha-\gamma$) Cyclized type (圖 20d), ($\alpha-\gamma$) Double cyclized type (圖 20e), ($\alpha-Ar$) Condensed type (圖 21f) 以及 ($\alpha-Ar$) Condensed ($\gamma-\gamma$) cyclized type (圖 20g)

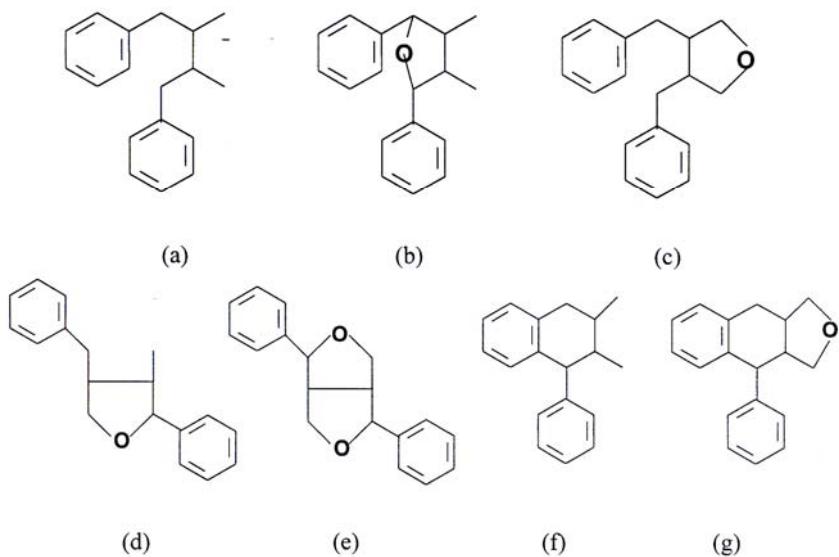


圖 20 木材中之木酚素結構的骨架 (a)Open ring type, (b)(α - α)Cyclized type, (c) (γ - γ) Cyclized type, (d) (α - γ) Cyclized type, (e) (α - γ) Double cyclized type, (f) (α -Ar) Condensed type 以及 (g) (α -Ar) Condensed (γ - γ) cyclized type (王升陽等, 1997)

Fig. 20 Chemical structures of lignans in wood, (a) Open ring type, (b) (α - α)Cyclized type, (c) (γ - γ) Cyclized type, (d) (α - γ) Cyclized type, (e) (α - γ) Double cyclized type, (f) (α -Ar) Condensed type and (g) (α -Ar) Condensed (γ - γ) cyclized type

4. 黃酮類 (Flavonoids)

黃酮類之主要結構是以二苯基丙烷 (Diphenylpropane, C₆-C₃-C₆) 為骨架所構成之聚酚類黃色化合物，廣泛分布在木本及草本植物中。木材中之黃酮類又依連接兩個苯環之 C₃ 單元上養化程度之不同分成 Chalcone, Flavanones, Flavan-3-ol, Flavones, Isoflavones, Flavonols, Anthocyanin (Taylor and Grotewold, 2000) 7 類。黃酮類早期為重要天然染料之原料，亦與木材耐腐朽性有密切關係，亦具有良好的抗氧化能力。

5. 單寧 (Tannins)

單寧為微酸、溶於水、具收斂性、遇到蛋白質及生物鹼會沉澱之物質，依鍵結單元可分為：(1) 加水分解型單寧 (Hydrolyzable tannins)：由 Tannin acids 以酯鍵與單糖連結而成；(2) 縮合型單寧 (Condensed tannins)：由 5-8 個黃酮類單體連接而成，可作為酚膠之原料。

(二) 抽出成分對木材光變色的影響

木材之所以能呈現多樣化的顏色，主要是因為含有抽出成分而造成，其顏色因其組成成分比例不同而有不同的變化。大多數木材之邊材都呈現白色或淡黃色，如雲杉屬 (*Picea*) 及冷杉屬 (*Abies*) 之木材，但心材顏色往往因樹種的不同而有很大的差異性。如柳杉 (*Cryptomeria japonica*) 之材色會隨產地不同而有所不同，而且柳杉的品系相當多種，因此造成材色多變化 (Abe *et al.*, 1994)。

然而在抽出成分之中，有些顏色物質化學結構受到光照後會產生不同的特徵，許多研究成果證明，木材顏色的改變與官能基 (C=C、C=O)、氧的存在以及自由基的生成等有密切關係。如今抽出成分對木材顏色及變色之相關研究已有相當的成果，諸如柳杉、台灣杉 (*Taiwania cryptomerioides*)、北美側柏 (*Thuja plicata*) 及花旗松 (*Pseudotsuga menziesii*) 等被世界各國研究人員做過一系列的研究且皆具其代表性。以下便以柳杉及台灣杉為例，做一簡單介紹。

1. 柳杉

柳杉之心材顏色差異性大，易發生嚴重的光變色，在 1960 年代即曾對柳杉顏色變化作一系列相關的研究 (Funakoshi *et al.*, 1963; Shibata *et al.*, 1963; Kai, 1965; Kai and Shimizu, 1968; Kai *et al.*, 1972; Kai and Teratani, 1977)。

Kai 等人（1972）對柳杉心材顏色物質的形成提出假說：心材中之 Hydroxysugiresinol 為形成心材顏色之主要前驅物質，經酚氧化酶（Phenol oxidase）氧化後可形成與柳杉心材顏色相似的鄰醌類（*o*-Quinone）化合物 -Dehydrohydroxysugiresinol，最後可能聚合成共軛骨架的顏色物質（圖 21），其轉變為顏色物質的氧化反應和木質化（Lignification）極為相似。

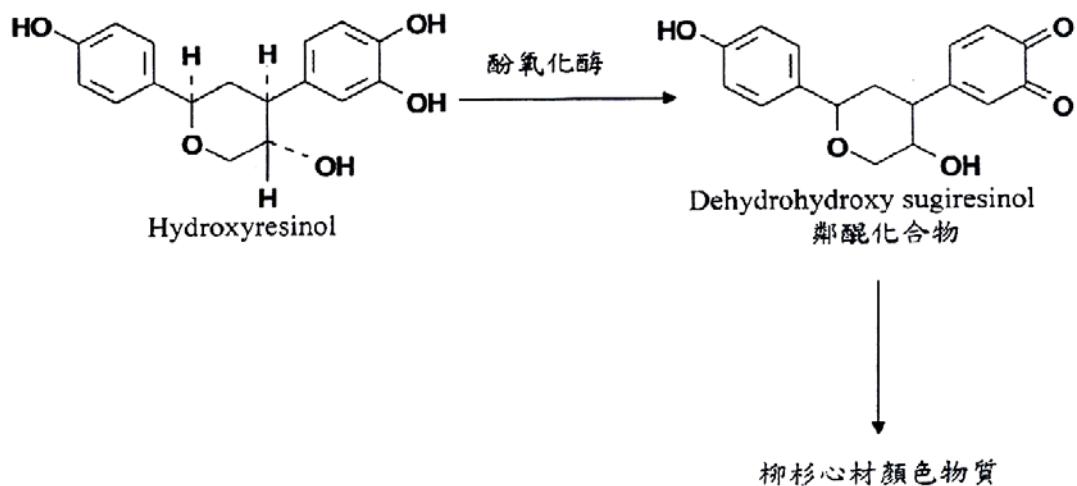


圖 21 柳杉心材顏色物質形成之可能機制

Fig. 21 Proposed mechanism of coloring component formation in the heartwood of *Cryptomeria japonica* (Kai, 1991)

鄭森松（2000）研究發現，柳杉材部在高含水率的條件下照光時，柳杉紅色及黃色心材之材色會變深（圖 22）。然而僅有氧氣存在時，心材顏色並不會發生改變，必須要和光線同時存在才會產生顏色改變。進一步探討柳杉甲醇抽出成分中易變色的可溶部，結果顯示，各可溶部照光後皆會發生顏色改變，其中，以乙酸乙酯可溶部的顏色變化最大（表 4）。

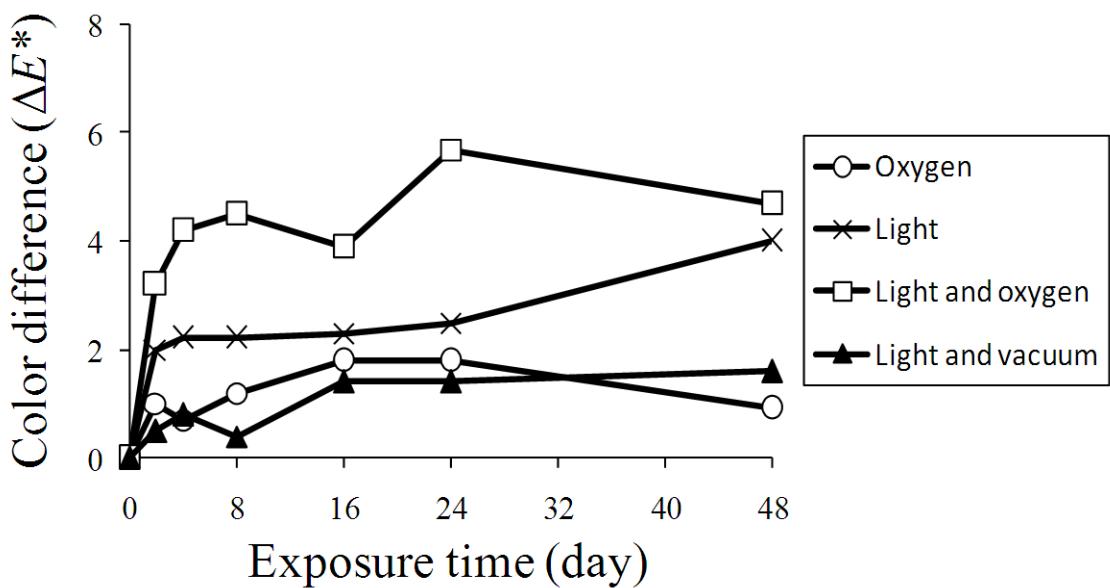


圖 22 水分對柳杉紅色心材變色之影響（鄭森松，2000）

Fig. 22 Effects of moisture on the discoloration of *Cryptomeria japonica* reddish heartwood

表 4 柳杉心材抽出成分含浸濾紙在植物燈中照光 72 天後的顏色變化（鄭森松，2000）

Table 4 Color variations of paper impregnated with various soluble fractions of MeOH extractives of *Cryptomeria japonica* reddish heartwood with plant lamps for 72 days

抽出成分	照光前			照光後			ΔE^*
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
甲醇抽出物	79.2	5.1	19.5	81.5	7.0	21.0	3.3
甲醇可溶部	58.6	18.8	24.8	43.4	21.3	18.9	14.7
乙酸乙酯可溶部	73.0	11.2	17.0	50.5	25.5	21.8	27.1
氯仿可溶部	68.1	15.0	20.3	70.5	14.4	24.7	5.0
正己烷可溶部	75.3	8.1	27.5	80.8	5.7	30.2	6.6

2. 台灣杉

台灣杉為台灣本土樹種，其心材具有十分特殊且美麗的黃紅色紋理，根據王升陽等人（1994）的研究結果顯示，造成台灣杉心材變色的主要因子為光線、氧氣及水分，其中，水分的存在使照光後的台灣杉的明度下降，顏色變深；氧氣單獨存在並不會對台灣杉心材顏色造成改變，若和光線一起作用，其心材會由黃紅色朝藍綠色趨勢改變。此外，台灣杉心材甲醇抽出物中之各分離部，受光線照射後會產生顏色變化，其中又以正己烷可溶部及甲醇可溶部顏色變化最大，且與木材顏色變化趨勢相同。

過去對台灣杉抽出成分的研究亦曾分離出數個屬於 Royleanone type 的二萜類化合物（Diterpenoids）(Kuo *et al.*, 1979; Kuo *et al.*, 1987)，並指出這些 Royleanone type 的二萜類可能和台灣杉心材顏色有密切關係。至今，張上鎮與王升陽（2002）也成功分離並鑑定出和心材有密切關係的顏色物質，包括 Taiwanin A, Savinin, Helioxanthin, Pluviatolide, Taiwanin I, Ferruginol, T-Cadinol 及 Secoabietane dialdehyde（圖 23）。

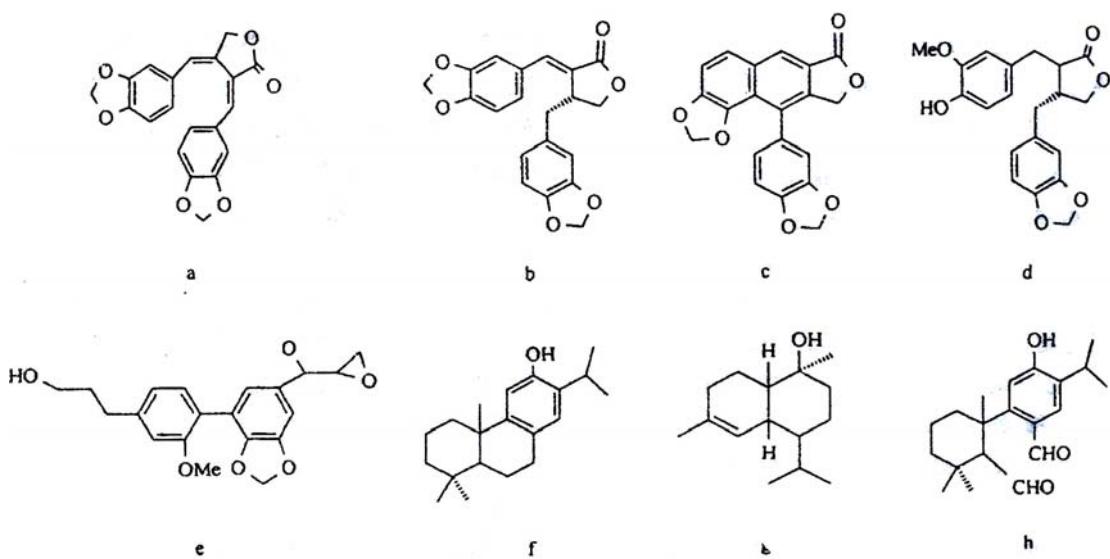


圖 23 由台灣杉心材中分離出之顏色成分。(a) Taiwanin A, (b) Savinin, (c) Helioxanthin, (d) Pluviatolide, (e) Taiwanin I, (f) Ferruginol, (g) T-Cadinol 及 (h) Secoabietane dialdehyde (張上鎮、王升陽, 2002)

Fig. 23 Color compounds that isolated from *Taiwania cryptomerioides* heartwood. (a) Taiwanin A, (b) Savinin, (c) Helioxanthin, (d) Pluviatolide, (e) Taiwanin I, (f) Ferruginol, (g) T-Cadinol, and (h) Secoabietane dialdehyde

3. 其他樹種

此外，還有一些具特殊材色之木材如：美國鐵杉 (*Tsuga heterophylla*)、黑檀木 (*Diospyros* spp.)、黃檀 (*Dalbergia* spp.)、柚木 (*Tectona grandis*) ...等，亦曾被分離出具顏色的抽出成分。表 5 為其他具有特殊材色的木材。

表 5. 由木材分離出之顏色成分

Table 5 Color components isolated from woods

樹種	顏色成分	文獻
<i>Tsuga heterophylla</i>	Leucocyanidin	Barton, 1968
<i>Pterocarpus santalinus</i>	Santal-A, Santalin-B	Gurudutt and Seshadri, 1974
<i>Rhus continuus</i>	2-Benzylidene-6,3',4'-trihydroxycoumaran-3-one	King and White, 1961
<i>Diospyros</i> spp.	Maegaki-quinone, Macassar II	Brown <i>et al.</i> , 1965
<i>Tectona grandis</i>	Tectoquinone, Lapachol	Imamura, 1989
<i>Aniba rosaedora</i>	4-Methoxydalbergione	Imamura, 1989
<i>Ulmus rubra</i>	7-Hydroxycadalenal	Fracheboud <i>et al.</i> , 1968
<i>Mansonia altissima</i>	Mansonone C, Mansonone F	Tanaka <i>et al.</i> , 1966
<i>Thuja plicata</i>	Plicatic acid, Plicatin, Plicatinaphthol, Thujaplicatin, Plicatinaphthalene	Kai and Swan, 1990
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	[5,5']-Bisdihydroquercatin Dihydroquercetin, Dihydroquercetin, Dihydroquercetin-3'-O-glucoside, Quercetin-3'-O-glucoside, Dihydrokaempferol, Pinocembrin, Pinoresinol, 2,3-Dihydro-2-(4'-O-β-glucopyranosyl-3'-methoxyphenyl)-3-hydroxy-methy-5-(3-hydroxypropyl)-7-methoxybenzofuran	Dellus <i>et al.</i> , 1997a; 1997b
<i>Taiwania cryptomerioides</i>	Ferruginol, Helioxanthin, Pluviatolide, Savinin, Secoabietane dialdehyde, Taiwanin A, Taiwanin I, T-Cadinol	張上鎮、王升陽，2002

(三) 抽出成分之光氧化反應機制

木材中特殊的抽出成分受到光線照射後會有明顯的顏色改變（表 6），有些顏色物質化學結構受到光照射後會產生不同的變化。木材抽出成分之光氧化反應機制實為複雜，但仍可將其簡單歸納成酚類化合物之結合與分子內官能基結構之變化（圖 24）（王升陽，1994）。

在台灣杉抽出成分中，黃色的 Taiwanin A 受光線的照射後，會經由環化作用（Ring formation）、結構互變作用（Tautomerization）、烯反應（Ene reaction）、1,4 脫去反應（1,4-Elimination）或脫水反應（Water elimination）等反應而轉成白色的 Taiwanin C（[a]路徑）及淡黃色的 Taiwanin E（[b]路徑）（圖 25）（Chang *et al.*, 1999）

表 6 受光照射而變色之抽出成分

Table 6 Extractives discolored by light irradiation

樹種	抽出成分	文獻
<i>Acacia mearnsii</i>	Leucorobinetinidin	Roux and Drew, 1965
<i>Afrotemosia elata</i>	2,3',4,5'-Tetrahydroxy-stilbene	Morgan and Orsler, 1968
<i>Baikiarea plurijuga</i>	Anhydroleucofietinidin	Morgan and Orsler, 1967
<i>Chlorophora rigita</i>	2,6',4,5'- Tetrahydroxy-stilbene, Chlorophorin	Morgan and Orsler, 1968
<i>Chlorophora excelsa</i>	2,6',4,5'- Tetrahydroxy-stilbene, Chlorophorin	Morgan and Orsler, 1968
<i>Melanorrhoea</i> sp.	Rengasin	Yoshimoto and Samejima, 1977
<i>Sequoia</i> sp.	Sequirin-C	Balogh and Anderson, 1965
<i>Tsuga heterophylla</i>	Hydroxymatairesinol	Kawamura <i>et al.</i> , 1998
<i>Taiwania cryptomerioides</i>	Taiwanin A	Chang <i>et al.</i> , 1999

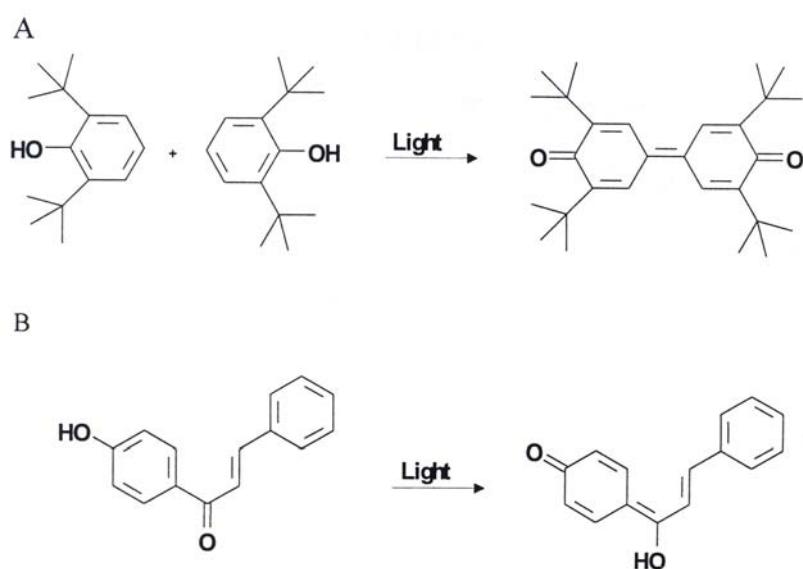


圖 24 抽出成分之光氧化反應機制。A. 酚類化合物之變色；B. Chalcones 之變色
(善本知孝, 1983)

Fig. 24 Photooxidation mechanism of extractives. A, coloring of phenolic compounds, and B, coloring of Chalcones



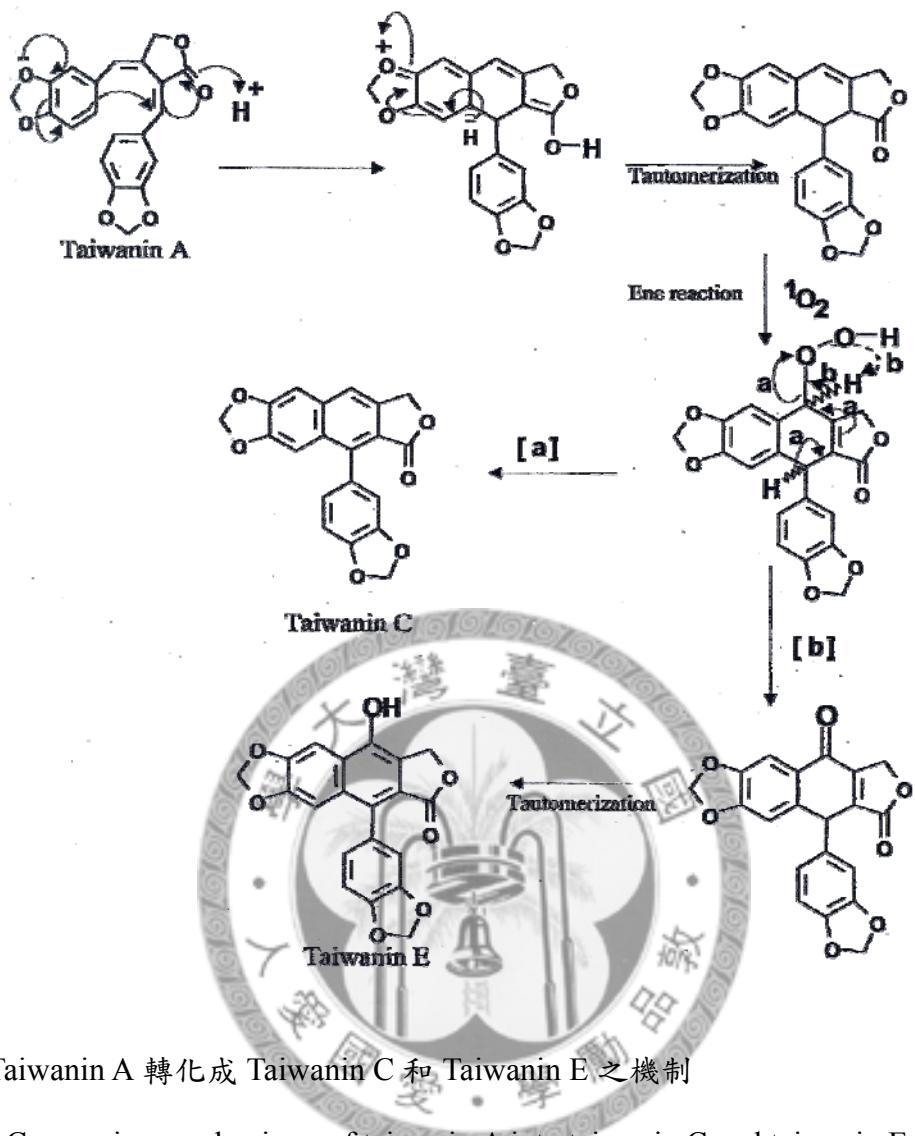


圖 25 Taiwanin A 轉化成 Taiwanin C 和 Taiwanin E 之機制

Fig. 25 Conversion mechanisms of taiwanin A into taiwanin C and taiwanin E (Chang *et al.*, 1999)

參、材料與方法

一、試驗材料

本試驗使用之試材為柳杉 (*Cryptomeria japonica*) 與相思樹 (*Acacia confusa*) 心材徑切面 (Radical section)，以滑走式切片機裁製成 20 mm (L) × 20 mm (R) × 0.2 mm (T) 之薄片並將其分為未萃取 (Non-extracted) 及已萃取 (Extracted) 二組試材。已萃取試材在索氏萃取器 (Soxhlet extractor) 中以乙醇—甲苯 (1/2, v/v) 萃取 24 hr，使抽出物完全被萃取分離。為了防止試材在乾燥過程中產生翹曲，先將試材放置於兩片玻璃片中固定，然後置於 60 ± 2°C 烘箱中，乾燥後再將試材置於避光之乾燥皿中保存，以供加速耐光及淋洗試驗使用。

二、試驗方法

(一) 加速耐光試驗

將處理完成之試材放入加速耐光試驗機 (Q-Panel QUV accelerated lightfastness tester) 進行試驗。燈源採用 UVA-351 的太陽燈管，模擬室內之自然光源，照光時間分別為 0、4、12、24、48、192、384 與 600 hr，照光時的溫度控制為 60 ± 2°C。為避免照光後試材與環境因子接觸後產生副反應，俾將其放置在避光之乾燥皿中保存，以供表面分析與淋洗試驗使用。

(二) 淋洗試驗

本試驗採用靜態淋洗試驗，即將加速耐光試驗 384 hr 後之試材，浸泡在蒸餾水中 24 hr 後，再以蒸餾水沖洗試材表面。為了防止試材在乾燥過程中產生翹曲，先將試材放置於兩片玻璃片中固定，再置於 60 ± 2°C 烘箱中乾燥。最後將乾燥完成之試材置於避光之乾燥皿中保存，以供表面分析使用。

三、性質分析

(一) 表面顏色變化分析

試材表面之顏色是由以紫外光/可見光光譜儀(Jasco V-550)配合積分球(Model ISV-469)測量可見光區的反射曲線，並轉換為X、Y、Z三刺激值，採用國際照明協會(1976)CIE LAB色彩體系(各數值定義如下)，光源為D₆₅光源，觀測角10°，測試窗直徑10 mm。照光後試材的表面顏色以L*、a*、b*、三個色彩參數表示，而加速耐光試驗前後顏色變化程度則以△E*值表示以供比較。

$$L^* = 116 \times (Y/100)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500 \times [(X/94.81)^{1/3} - (Y/100)^{1/3}]$$

$$b^* = 200 \times [(Y/100)^{1/3} - (Z/107.34)^{1/3}]$$

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

L*：明度值，全白為100，全黑為0。

a*：紅綠軸值，正值為偏紅，負值為偏綠。

b*：黃藍軸值，正值為偏黃，負值為偏藍。

△E*：色差值，數值愈大表示顏色變化愈大。

(二) 散反射傅立葉轉換紅外線光譜分析

以Bio-Rad FTS-40傅立葉轉換紅外光譜儀(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)分析試材表面照光與淋洗後之化學官能基變化，檢測器為DTGS(Deuterated triglycine sulphate)，解析度為4 cm⁻¹，掃描次數為64次，波長

掃描範圍為 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。所配合之散反射裝置為 Graseby Specac 製造之”Selector” 散反射附件 (Diffuse reflectance accessory)。

(三) 紫外光/可見光光譜分析

1. 水溶性抽出物之紫外光吸收光譜分析

取 5 mg 試材浸於 10 ml 蒸餾水中，室溫下靜置 1 天，以濾膜過濾後，取其水溶液以紫外光-可見光光譜儀 (Jasco V-550) 分析，測量試材水溶性抽出物的紫外光吸收光譜。相思樹試材水萃液以蒸餾水-水萃液 (1/1, v/v) 稀釋，而柳杉試材水萃液則不稀釋。

2. 散反射光譜曲線分析

以紫外光/可見光光譜儀 (Jasco V-550) 配合積分球 (Model ISV-469) 分析試材的反射曲線，再將反射曲線轉換為散反射光譜曲線 (K/M)。反射曲線分析是將試材置於積分球測試窗上，以白板 (材質為 Spectralon, Thermoplastic resin) 為參考標準，分析波長範圍為 200~800 nm。

(四) 光電子能譜分析

使用 American Physical Electronics Inc. PHI 1600 之光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectrometer, XPS)，分析試材表面化學組成變化。分析時之真空度為 $5 \times 10^{-9} \text{ torr}$ ，以 15 kV Mg 鈀之 X-ray 光電子照射，XPS 粗勘掃描 (Survey scanning) 以 117.4 eV 穿越能分析，而細勘掃描 (Detail scanning) 則以 11.75 eV 穿越能分析。使用 Unifit 2006 電腦軟體程式進行 XPS 曲線擬合 (Curve fitting)。分析前將試材裁製成長、寬、厚為 5 mm × 5 mm × 0.2 mm 之大小，並放置在乾燥皿中 24 hr，以去除水分。

肆、結果與討論

一、柳杉心材表面照光後之變化

(一) 顏色變化

圖 26 為柳杉心材照光後實際顏色之變化，由圖中可看出已萃取柳杉心材照光 48 hr 後，其表面顏色轉為黃色，由柳杉試材加速耐光試驗 384 hr 後之色差值(ΔE^*)變化圖(圖 27)，可知已萃取柳杉心材在照光 48 hr 期間之 ΔE^* 值變化最為明顯，照光 48 hr 後之 ΔE^* 值為 10.24；持續照光至 384 hr 後，表面顏色會變成褐色(圖 26)，其 ΔE^* 值(7.24)稍微降低，且色差值變化之幅度已較照光 48 hr 時趨於緩和。而未萃取柳杉心材照光 48 hr 後，其表面顏色為深褐色(圖 26)，觀察柳杉心材照光後色差值變化(圖 27)，可知未萃取柳杉照光 48 hr 之 ΔE^* 值變化程度較其他照光時間明顯，其值上升至 8.29；然而持續照光至 384 hr 後，其顏色會轉變成較照光 48 hr 還淡之褐色， ΔE^* 值緩慢降低至 6.97。比較兩者色差值變化之程度，可明顯得知已萃取柳杉之色差值變化較未萃取柳杉為大，其變化趨勢亦較未萃取柳杉明顯，由此可知，柳杉抽出成分之存在可以減緩心材照光後之色差變化。

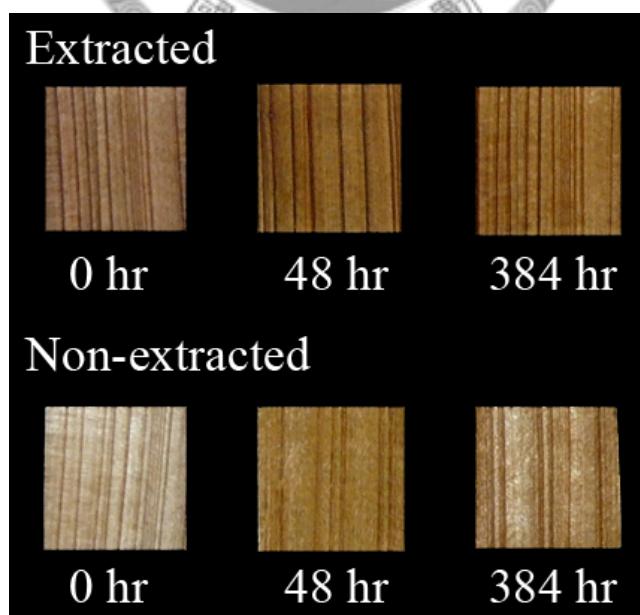


圖 26 柳杉心材經加速耐光試驗後之顏色變化

Fig. 26 Color changes of *Cryptomeria japonica* heartwood after UV lightfastness test

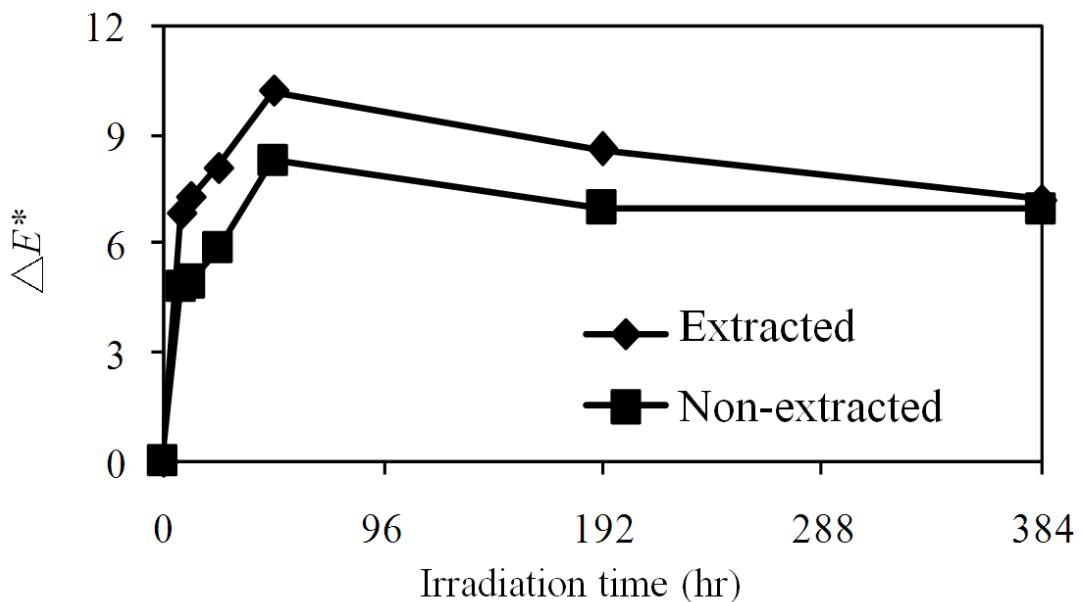


圖 27 經加速耐光試驗後之柳杉心材色差值變化

Fig. 27 Changes in color difference of *Cryptomeria japonica* heartwood after UV lightfastness test

雖然由柳杉心材照光後之色差變化可知顏色變化之程度，但若要觀察其色彩之變化，仍須以明暗值 (L^*)、紅綠值 (a^*) 及黃藍值 (b^*) 進行色彩分析。由表 7 之柳杉心材經加速耐光試驗後之色彩變化可知，已萃取柳杉心材照光 48 hr 時， L^* 值由原來的 59.57 稍微上升至 60.16， a^* 值亦僅由原來的 10.42 稍微上升至 10.92，其變化皆不大，而 b^* 值則由原來的 16.94 上升至 27.14，可知已萃取柳杉心材經過照光 48 hr 後，其顏色變化主要為黃色化（圖 28）；而持續照光 384 hr 後，其 L^* 值由照光 48 hr 之 60.16 降低至 58.56， b^* 值由照光 48 hr 之 27.14 降低至 24.04，此結果顯示持續照光後，已萃取柳杉心材之黃色調褪去（圖 28），此與圖 26 之已萃取柳杉心材實際顏色變化結果相符合。未萃取柳杉心材照光 48 hr 後 L^* 值由原來的 45.90 上升至 49.80， b^* 值由原來的 15.50 上升至 22.79，而 a^* 值僅由原來的 13.97 稍稍降低至 13.41，由此可知，當未萃取柳杉心材照光後，紅色會褪去，並轉變為黃色調（圖 28）；而持續照光至 384 hr 後， L^* 值由照光 48 hr 之 49.80 下降為 48.31， b^* 值則由照光 48 hr 之 22.79 稍微下降為 21.99， a^* 值由照光 48 hr 之 13.41 亦僅只稍稍下降為 13.25，其 a^* 值與 b^* 值變化雖不甚明顯，卻顯示出經過長時間

照光後之未萃取柳杉心材顏色會慢慢地褪去（圖 28），此亦與圖 26 未萃取柳杉心材照光後實際顏色變化相符。

表 7 柳杉心材經加速耐光試驗後之顏色變化

Table 7 Changes in color parameters of *Cryptomeria japonica* heartwood after UV lightfastness test

Irradiation time (hr)	Extracted				Non-extracted			
	L*	a*	b*	△E*	L*	a*	b*	△E*
0	59.57	10.42	16.94	0.00	45.90	13.97	15.50	0.00
4	60.12	10.31	21.53	4.65	47.31	14.09	18.26	3.10
8	60.33	10.08	23.74	6.85	48.29	13.54	19.65	4.81
12	60.10	10.06	24.21	7.31	48.11	13.26	19.86	4.95
24	59.86	10.07	25.08	8.15	48.39	12.97	20.72	5.88
48	60.16	10.92	27.14	10.24	49.80	13.41	22.79	8.29
192	58.44	11.05	25.44	8.61	47.94	13.00	22.12	7.00
384	58.56	11.36	24.04	7.24	48.31	13.25	21.99	6.97

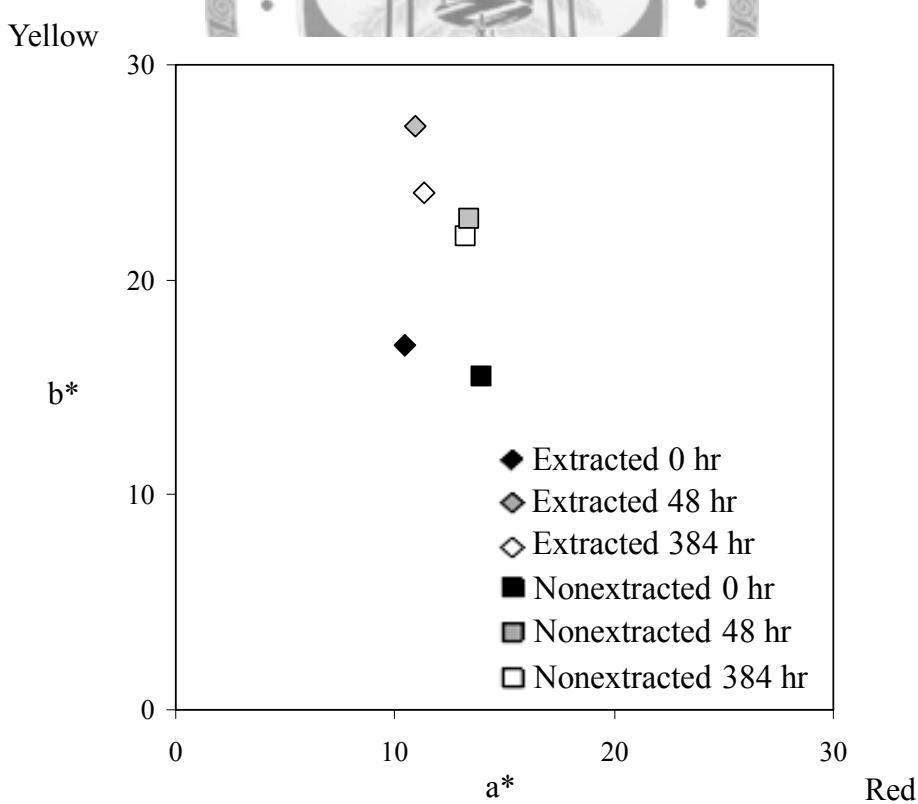


圖 28 柳杉心材經加速耐光試驗後之色調變化

Fig. 28 Changes in chromaticness of *Cryptomeria japonica* heartwood after UV

lightfastness test

Heiter (1993) 指出木質素在大氣中經紫外光照射後，會產生黃化現象。因此，可推斷已萃取柳杉心材經照光後，其木質素因照光後氧化，促使試材產生黃化現象，然而經長時間照光後，其黃色調會降低，紅色調稍稍增加，此可能是因為木質素經氧化後而產生的黃色化學物質劣化或轉換為紅色化學物質所致。而未萃取柳杉心材經過 48 hr 照光後，其色調雖然亦往黃色調方向增加，但變化之程度卻較已萃取柳杉心材小，且長時間照光後，其紅色調與黃色調皆只有稍微的降低，色調變化亦較已萃取柳杉心材穩定。綜合上述結果可知，當柳杉心材抽出成分存在時，能減緩木材中木質素因紫外光照射而產生之黃化。



(二) 傳立葉轉換紅外線光譜分析

以傳立葉轉換紅外線光譜分析柳杉心材萃取前後化學官能基之變化如圖 29 所示，而官能基吸收特性整理如表 8。由圖 29 可發現萃取後試材的特性官能基吸收峰會稍微的改變，主要原因可能為柳杉心材抽出成分經過醇甲苯萃取移除所致。

比較加速耐光試驗後柳杉的紅外線光譜圖差異（圖 30 與圖 31），發現照光後之試材在 1740 cm^{-1} 之羰基 ($-\text{C=O}$) 吸收強度皆有明顯增加，而 1510 cm^{-1} 、 1273 cm^{-1} 、 1462 cm^{-1} 與 1231 cm^{-1} 等木質素特性吸收強度則降低，顯示木材照光後化學結構改變，即木質素降解產生羰基及醌類之劣化衍生物。Pandey (2005) 探討羅氏松 (*Pinus roxburghii*) 和巴西橡膠 (*Hevea brasiliensis*) 木材的光劣化與 Müller 等人 (2003) 研究歐洲雲杉 (*Picea excelsa*) 經紫外光照射後木材表面性質差異之研究亦發現相同變化趨勢。

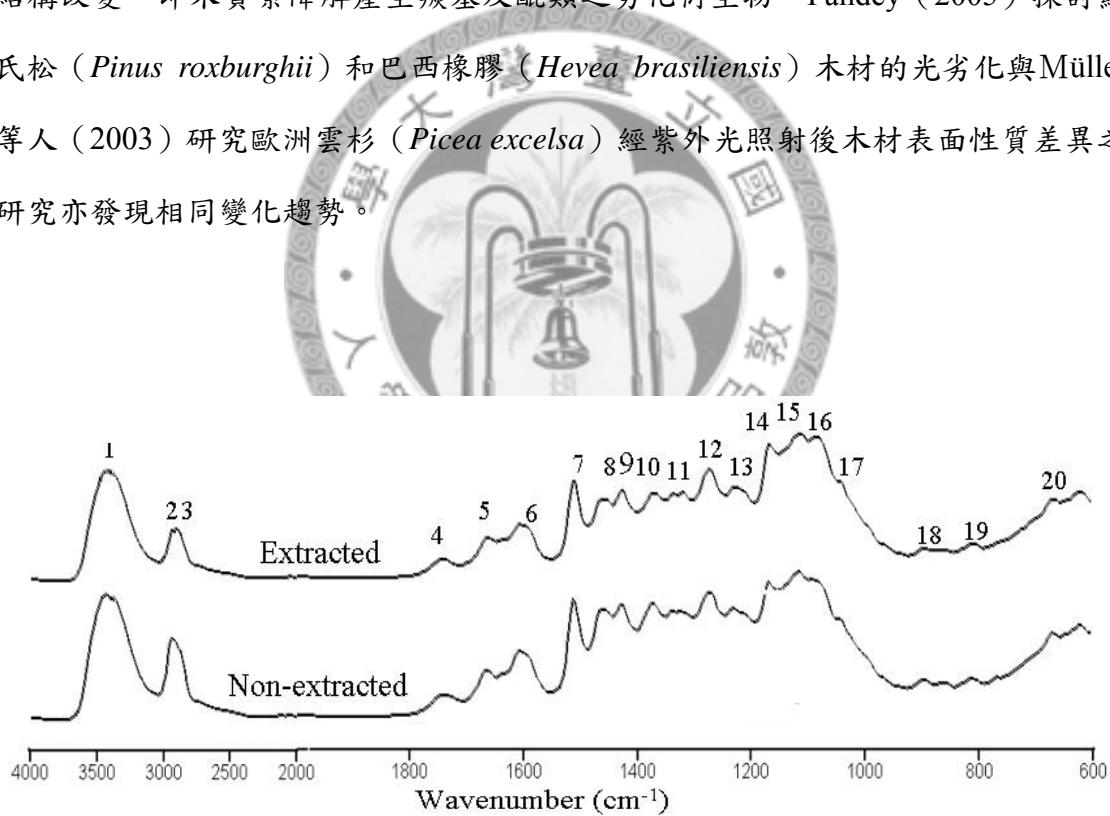


圖 29 柳杉心材萃取前後之傳立葉轉換紅外線光譜差異

Fig. 29 Difference of FTIR spectra of non-extracted and extracted *Cryptomeria japonica* heartwood

表 8 柳杉心材之傅立葉轉換紅外線光譜各官能基吸收特性

Table 8 FTIR peak assignments of *Cryptomeria japonica* heartwood

Peak No.	Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
1	3405	O-H stretching
2	2938	C-H and CH ₂ stretching (asymmetric)
3	2882	C-H and CH ₂ stretching (symmetric)
4	1740	C=O stretching in acetyl or carboxyl groups
5	1656	C=O stretching in unconjugation to the aromatic ring (aryl ketone)
6	1603	C=C stretching of the aromatic ring
7	1512	C=C stretching of the aromatic ring
8	1462	C-H deformation (asymmetric)
9	1430	C-H in-plane deformation & aromatic skeletal vibrations
10	1370	C-H deformation (symmetric)
11	1327	CH ₂ wagging
12	1273	Guaiacyl ring breathing with C-O stretching
13	1231	Guaiacyl ring breathing with C-O stretching
14	1171	C-O-C antisymmetric bridge stretching vibration
15	1124	C-O-C symmetric stretching & guaiacyl ring aromatic C-H in-plane deformation & glucose ring vibration
16	1090	C-O and O-H association bands
17	1040	C-O stretching
18	898	C1-H deformation (β -anomeric linkage)
19	810	Glucomannan & aromatic C-H
20	676	C-OH out-of-plane bending

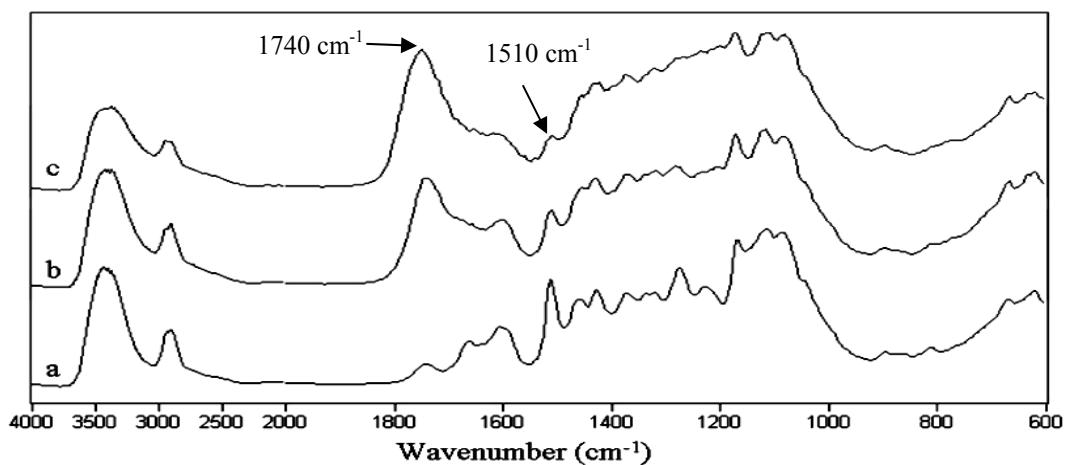


圖 30 已萃取柳杉心材照光後之傅立葉轉換紅外線光譜變化

a：未照光；b：照光 48 hr；c：照光 384 hr

Fig. 30 Changes in FTIR spectra of extracted *Cryptomeria japonica* heartwood after UV lightfastness test. a, control; b, after 48 hr of irradiation; c, after 384 hr of irradiation

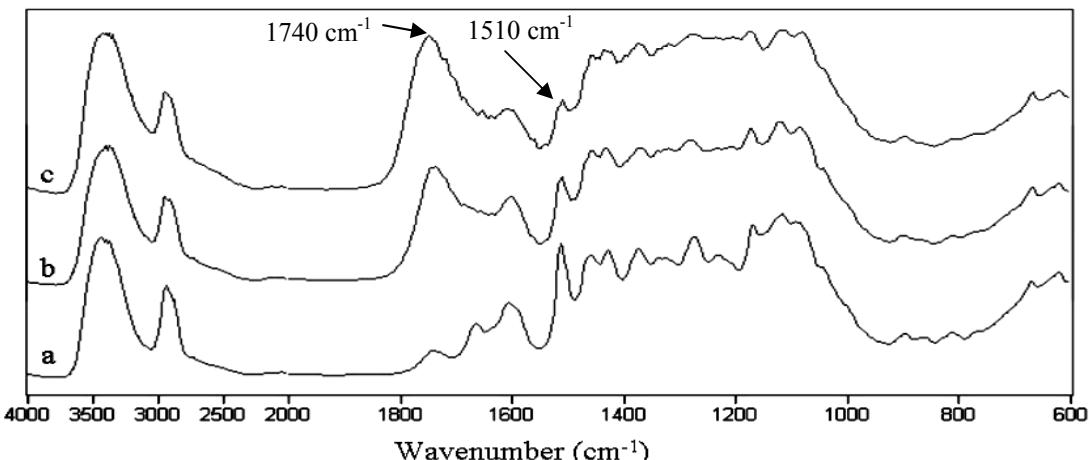


圖 31 未萃取柳杉心材照光後之傅立葉轉換紅外線光譜變化

a：未照光；b：照光 48 hr；c：照光 384 hr

Fig. 31 Changes in FTIR spectra of non-extracted *Cryptomeria japonica* heartwood after UV lightfastness test. a, control; b, after 48 hr of irradiation; c, after 384 hr of irradiation

為了進一步比較柳杉抽出成分之存在對木材光劣化的影響，將吸收強度變化較明顯之吸收峰： 1510 cm^{-1} （木質素苯環特性吸收峰）以及 1740 cm^{-1} （羰基化合物的特性吸收峰），分別對 1370 cm^{-1} （全纖維素特性吸收峰）計算相對強度比值，其結果如表 9 所示，木質素相對強度值 (I_{1510}/I_{1370}) 隨照光時間增長而下降，照光 384 hr 後，已萃取柳杉木質素相對強度值為 0.25，而未萃取柳杉為 0.48，即已萃取柳杉之木質素相對強度值下降較多，顯示含有抽出成分之柳杉，其木質素較不易受光線影響而劣解。至於羰基化合物相對強度值 (I_{1740}/I_{1370})，則隨照光時間增長而增大，已萃取柳杉在照光 48 hr 後之羰基化合物相對強度值為 6.72，較未萃取柳杉之羰基化合物相對強度值 (8.98) 低，但經過照光 192 hr 後，已萃取柳杉之羰基化合物相對強度值增大為 12.32，未萃取柳杉之值增大為 10.22，由此顯示在 48 hr 短時間照光後，未萃取試材表面所產生的羰基劣化衍生物較多，而經過較長時間照光後，已萃取試材表面所產生的羰基劣化衍生物反而較多。

表 9 柳杉心材照光後傅立葉轉換紅外線光譜特性吸收峰相對強度比值之變化

Table 9 Changes in the relative intensity ratio of the absorption peaks in the FTIR spectra of *Cryptomeria japonica* heartwood after UV lightfastness test

Irradiation time (hr)	Lignin (I_{1510}/I_{1370})		Carbonyl group (I_{1740}/I_{1370})	
	Extracted	Non-extract	Extracted	Non-extract
0	1.00	1.00	1.00	1.00
4	0.87	1.02	2.11	2.19
8	0.71	0.99	2.65	3.29
12	0.71	0.93	3.42	4.97
24	0.57	0.84	5.66	7.04
48	0.48	0.84	6.72	8.98
192	0.41	0.58	12.32	10.22
384	0.25	0.48	13.60	12.16

由上述結果可發現，柳杉心材之木質素照光後會氧化並產生羧基衍生物，理論上，當木質素氧化的程度越大，羧基衍生物之生成量應該增加越多。但是在短時間照光（如 48 hr）時，未萃取柳杉心材之木質素氧化的程度雖較已萃取柳杉心材低，但羧基衍生物生成的量卻比已萃取柳杉心材來的多，此可能是因為柳杉心材抽出成分主要為酚類化合物的類木酚素（Imai *et al.*, 2005b），具有自由基捕捉能力（Suzuki *et al.*, 2008），例如 Sequirin-C 會與空氣中的氧氣產生氧化反應，形成鄰醌類化合物—Dehydrosequirin-C（圖 32）（Maruyama *et al.*, 2001; Takahashi and Mori, 2006）；然而在長時間照光下，此類化合物之氧化反應已逐漸趨緩，使得羧基化合物之生成因而緩和。相對的，已萃取試材因無抽出成分之保護作用，在長時間的照光下，木質素持續的進行光氧化反應，使得羧基衍生物持續增加。

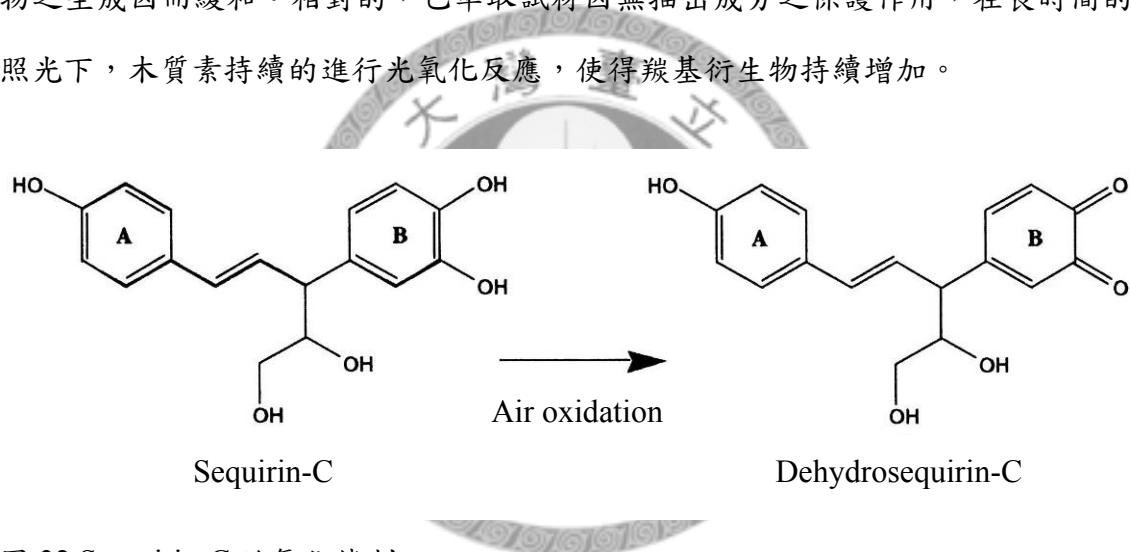


圖 32 Sequirin-C 的氧化機制

Fig. 32 Oxidative mechanism of sequirin-C (Takahashi and Mori, 2006)

圖 33 為已萃取與未萃取心材經不同時間照光後木質素與羧基劣化衍生物相對強度比值之關係，由此結果得知，照光後，已萃取試材木質素劣解與羧基劣化衍生物的生成為對數關係，且當木質素劣化的程度增加，羧基劣化衍生物的生成亦隨之增加。然而觀察未萃取試材木質素與羧基劣化衍生物的關係，可將其分為兩階段，在短時間之照光 (≤ 48 hr)，未萃取試材木質素劣化與羧基劣化衍生物生成為線性關係，由於抽出成分之存在，雖然羧基劣化衍生物含量增加，但木質素只產生輕微的劣化；而長時間照光 (≥ 192 hr) 後，木質素劣化與羧基劣化衍生物的

生成則呈指數關係，且木質素劣化的程度較短時間照光為大，顯示短時間之照光，羰基劣化衍生物的生成主要來自抽出成分的氧化，而當抽出成分被氧化後，喪失了保護作用，木質素便會被氧化。由此可知柳杉心材照光時，抽出成分會受空氣中氧氣之影響而先產生光氧化反應，因而減緩木質素之降解，亦即抽出成分會保護木材，進而延緩光劣化。

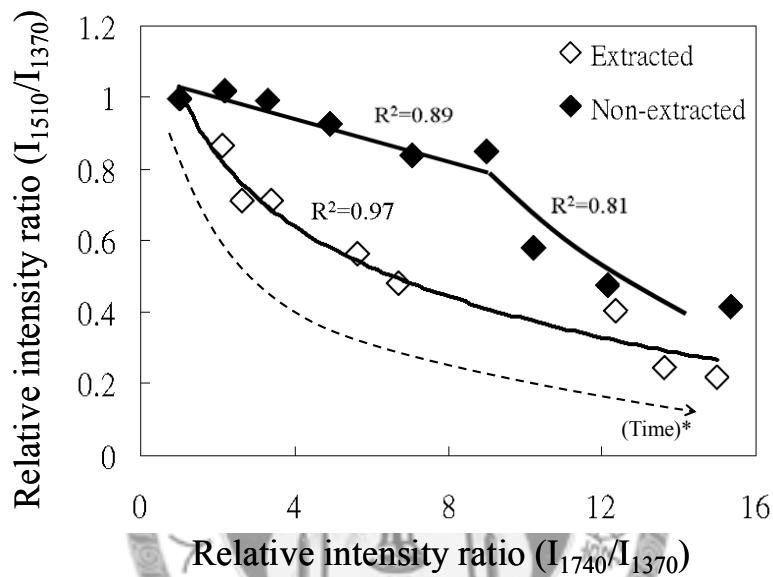


圖 33 光劣化後已萃取與未萃取柳杉心材木質素與羰基衍生物相對強度值之關係

Fig. 33 Correlation between relative intensity ratio of carbonyl groups and lignin with extracted and non-extracted *Cryptomeria japonica* heartwood during photodegradation

(Time)*：箭頭方向為不同照光時間：依序為 0、4、8、12、24、48、192、384、600 hr。

(三) 紫外光/可見光散反射光譜分析

柳杉萃取前後之紫外光/可見光散反射光譜吸收特性變化如圖 34 所示，萃取後於波長範圍 300 - 800 nm 會明顯下降，而此波長範圍之吸收主要為聯苯 (Biphenyl, C₆H₅-C₆H₅)、苯環上共軛 C=C、C=O 結構物 (Aromatic conjugated C=C and C=O structures) 與醌類化合物 (*o*- or *p*-Quinones) 及其有色衍生物 (Dence and Lin, 1992; Heitner, 1993; Willams, 1995; Forsskåhl, 2000)，推測可能是柳杉心材抽出成分，如類木酚素或二萜類化合物 (Imai *et al.*, 2005a) 被移除所致。

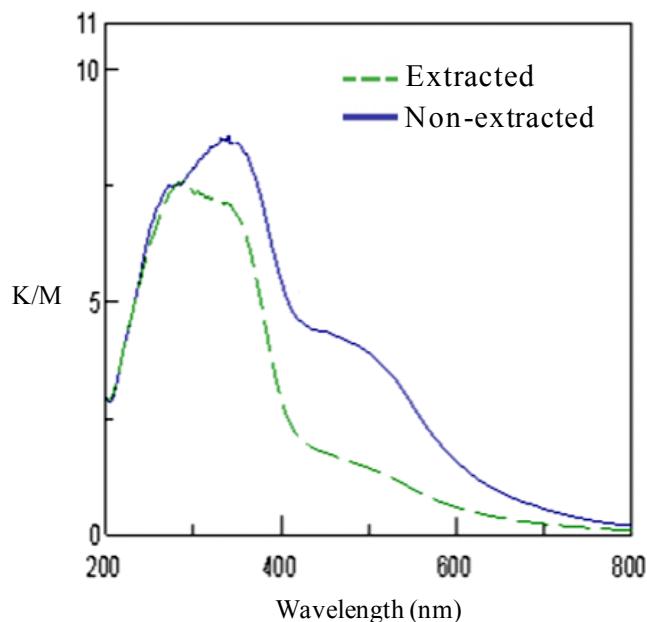


圖 34 柳杉心材萃取前後之紫外光/可見光散反射光譜變化

Fig. 34 Changes in diffuse reflectance UV-vis spectra of extracted and non-extracted *Cryptomeria japonica* heartwood

比較已萃取及未萃取柳杉照光後之紫外光/可見光散反射差異光譜（圖 35），試材經過照光後，位於波長範圍約 270 - 280 nm（木質素的特性吸收）與 300 - 400 nm（木質素中具有延伸共軛結構的特性吸收）的吸收強度皆因照光時間增長而降低，可知木質素受光線照射後逐漸破壞，且破壞程度為已萃取柳杉 > 未萃取柳杉，顯示抽出成分能減緩木質素被劣解。而在可見光波段中，已萃取柳杉照光 48 hr 時，

於波長範圍約 380 - 520 nm 之吸收強度會增強，但照光時間達 192 hr 與 384 hr 後，於 380 - 480 nm 之吸收強度則會持續減低，而在 480 - 600 nm 之吸收強度會稍微上升，顯示已萃取心材照光後，其木質素劣化並產生於 380 - 480 nm 有特性吸收之有色劣化衍生物，而長時間照光後，這些有色衍生物會轉變成於 480 - 600 nm 有特性吸收之有色衍生物。然而未萃取柳杉照光 48 hr 後，於波長範圍 380 - 460 nm 之吸收強度會上升，460 - 800 nm 之吸收強度卻會下降；而照光 192 hr 後，吸收波長 380 - 480 nm 與 480 - 800 nm 之強度會較照光 48 hr 大；但照光至 384 hr 後，於 380 - 480 nm 之特性吸收強度又會降低，而在 480 - 800 nm 之吸收強度則維持不變。根據上述結果可推測，已萃取柳杉照光後之木質素會劣解，並產生吸收波長約為 380 - 520 nm 之有色劣化衍生物，但因照光時間持續增加而使這些劣化衍生物也產生劣解；而未萃取柳杉因為有抽出成分保護的緣故，使得木質素降解的程度相對減緩，此可能是因為於 480 - 800 nm 有特性吸收之抽出成分會吸收部份光能而先行氧化或劣解，進而達到保護柳杉心材光劣化之作用。

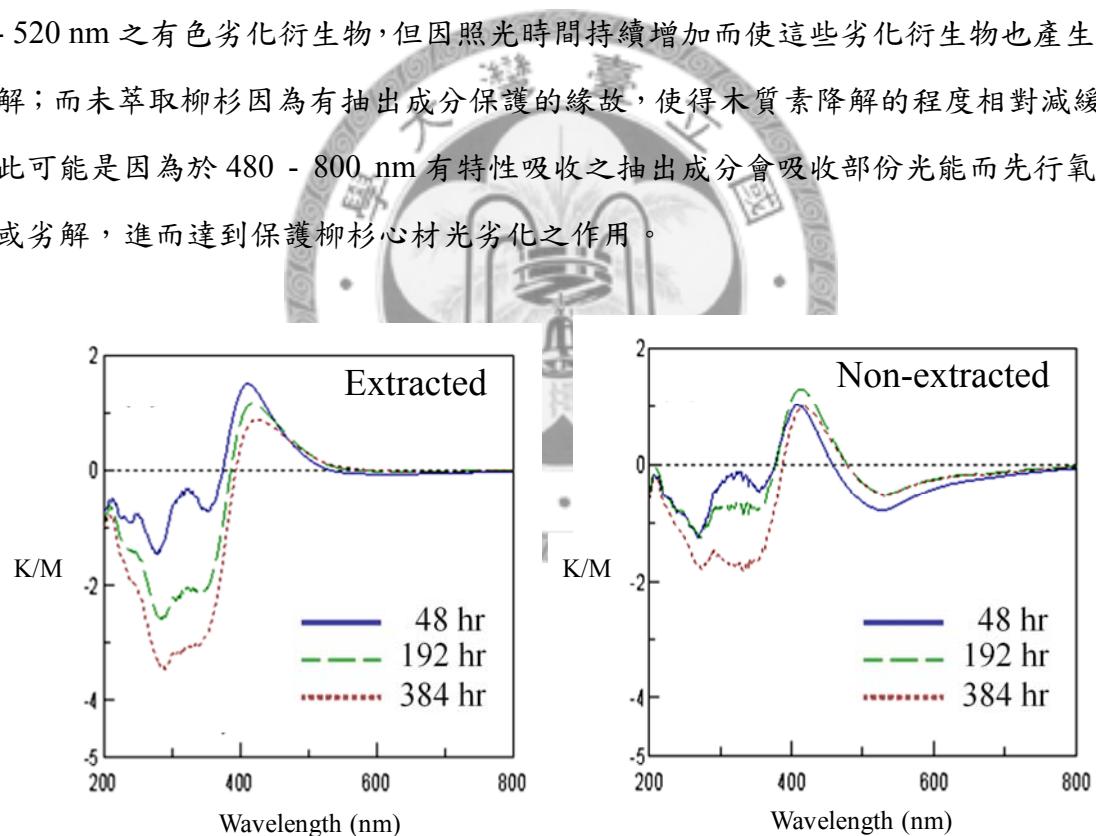


圖 35 柳杉心材照光後之紫外光/可見光散反射差異光譜

Fig. 35 Diffuse reflectance UV-vis difference spectra of *Cryptomeria japonica* heartwood after UV lightfastness test

(四) 光電子能譜分析

為了更確切地瞭解柳杉抽出成分對木材光安定效果之機制，因此將柳杉心材表面進行 XPS 粗勘掃瞄，觀察其碳與氧元素的變化，結果如圖 36 所示。由圖中之 C1s 與 O1s 吸收強度差異可知，未照光前，未萃取試材之 C1s 吸收強度明顯大於已萃取試材，此主要是因為含碳元素較豐富之抽出成分如萜類、酚類或脂肪酸類化合物被移除所致，因此使得已萃取試材之 O/C 比值 (0.35) 較未萃取試材 (0.15) 高（表 10）。

當柳杉試材照光後，其表面 O1s 的吸收強度皆會增強（圖 36），已萃取試材之 O/C 比值亦由原來的 0.35 增加至 0.46，而未萃取試材之 O/C 比值則由原來的 0.15 增加至 0.47，顯示照光後未萃取試材被氧化之程度較大。Pietta (2000) 指出植物抽出成分中的酚類化合物為良好的抗氧化物質，能捕捉空氣中的活性氧 (Reactive Oxygen species, ROS)，使光誘發所產生的自由基穩定。柳杉心材之抽出成分主要為類木酚素與萜類 (Imai *et al.*, 2005b)，其中之類木酚素具有補捉自由基的能力 (Suzuki *et al.*, 2008)，且存在於柳杉心材細胞腔中之萜酚類化合物—Ferruginol，亦具有自由基捕捉能力 (Wang *et al.*, 2002；Imai *et al.*, 2005a)。因此柳杉抽出物中的酚類化合物在空氣中，容易受到光線影響而產生光氧化作用，致使未萃取試材在照光後之氧化程度較已萃取試材大。

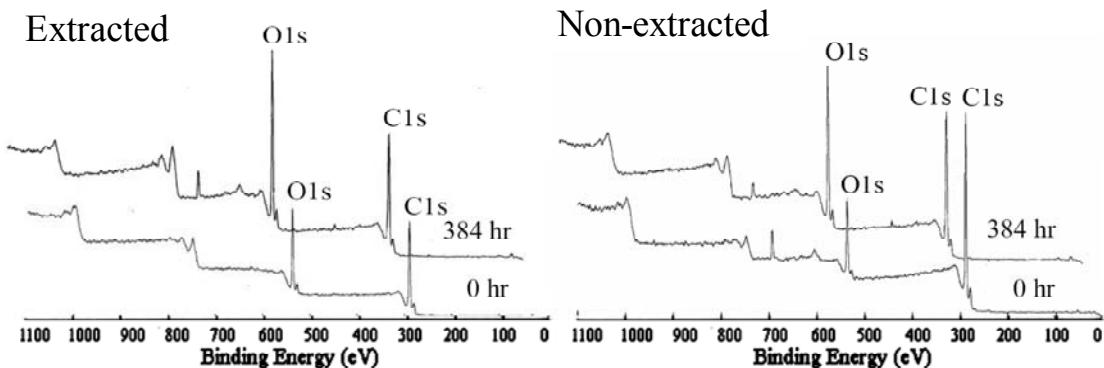


圖 36 柳杉心材照光 384 hr 後之 XPS 粗勘圖譜

Fig. 36 XPS survey spectra of *Cryptomeria japonica* heartwood after 384 hr irradiation

表 10 經光電子能譜分析之照光後柳杉心材表面 O/C 比值與 C1s 相對比例變化

Table 10 Changes in O/C ratio and relative ratio of C1s on *Cryptomeria japonica* heartwood surface by XPS analysis

<i>Cryptomeria japonica</i>	Exposure time (hr)	O/C Ratio	C1s (%)			
			C1	C2	C3	C4
Extracted	0	0.35	52.4	37.2	8.8	1.5
	384	0.46	51.8	24.7	12.0	11.5
Non-extracted	0	0.15	75.8	15.1	7.5	1.6
	384	0.47	47.2	28.6	12.4	11.8
Bonding type		-	C-C C-H	C-O	C=O O-C-O	O-C=O

欲瞭解光氧化後柳杉心材表面化學組成之變化，可以 XPS 進行試材表面 C1s 之細勘掃描，結果如圖 37 所示。C1s 可解析成 4 個組成分（C1、C2、C3 與 C4），其中，C1 為 C-H 以及 C-C 鍵結之吸收，主要為木材中木質素與抽出成分之吸收訊號；C2 為 C-O 鍵結之吸收，以碳水化合物（纖維素與半纖維素）與木質素為主要吸收訊號；C3 則為 O-C-O 以及 C=O 鍵結之吸收，主要屬於碳水化合物之吸收訊號；而 C4 為 O-C=O 鍵結之吸收，屬於羧酸基衍生物之吸收訊號（Boras and Gatenholm, 1999；Sinn *et al.*, 2001；Fardim and Duran, 2002；Nzokou and Kamdem, 2005）。

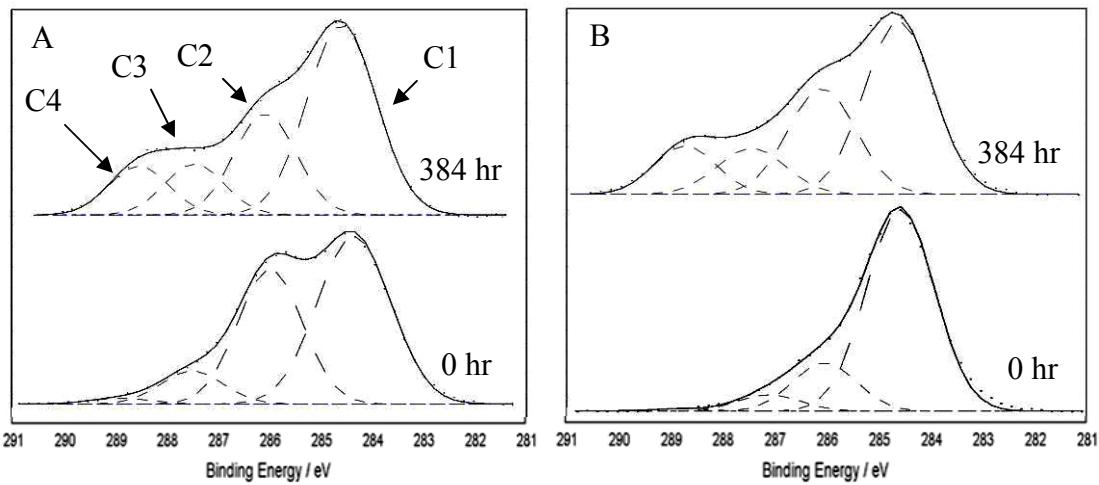


圖 37 已萃取 (A) 與未萃取 (B) 柳杉心材照光 384 hr 後之 C1s 圖譜

Fig. 37 C1s spectra of extracted (A) and non-extracted (B) *Cryptomeria japonica* heartwood after 384 hr irradiation

比較萃取前後 C1s 組成的變化（表 10）可明顯發現，萃取後試材之 C1 相對百分比會由原來的 75.8% 降低至 52.4%，C2 之相對百分比由原來的 15.1% 增大為 37.2%，C3 之相對百分比則由原來的 7.5% 稍微增大為 8.8%，而 C4 之相對百分比則變化不大，僅從原來的 1.6% 稍微降低至 1.5%。上述結果主要是因為已萃取試材之抽出成分已被移除，使得纖維素、半纖維素與木質素之相對百分比明顯增加所致。

由圖 37 中照光後試材的 C1s 組成以及表 1 之 C1s 組成相對百分比變化可知，已萃取柳杉試材經照光後（圖 37A），C1 之相對百分比由 52.4% 稍微降低至 51.8%，而 C2 之相對百分比由 37.2% 降低至 24.7%，其降低之程度較為明顯，因 C2 主要為纖維素、半纖維素以及木質素之特性吸收，一般而言，纖維素及半纖維素之光反應性不佳（Heitner, 1993；張上鎮，1985），故可推知其主要原因為木質素參與光氧化反應而劣化；而 C3 之相對百分比由 8.8% 增加至 12.0%，C4 之相對百分比由 1.5% 增加至 11.5%，可知羧基、羧酸基以及醌類等劣化衍生物會因照光而增加，由上述之結果可知已萃取試材之木質素因光氧化而劣化，並產生羧基、羧酸基以及醌類等

劣化衍生物。然而未萃取試材照光後之 C1 相對百分比從 75.8% 大幅降低至 47.2%，其變化與已萃取試材不同，此主要是因為未萃取試材含有抽出成分，照光後產生光氧化反應，產生羰基、羧酸基以及醌類等劣化衍生物，進而使得 C3 之相對百分比由 7.5% 增加至 12.4%，C4 之相對百分比由 1.6% 增加至 11.8%。而照光後 C2 之相對百分比從 15.1% 增加至 28.6%，顯示抽出成分與木質素劣解後，表面之纖維素與半纖維素相對百分比增加。

由上述結果得知，含有抽出成分之試材參與光氧化反應之主要成分已不再只是木質素，亦即抽出成分也參與光氧化反應，因此未萃取柳杉試材照光後 C1 之相對百分比會明顯下降，而產生具有 C-O (C2) 或 O-C-O 與 C=O (C3) 以及 O-C=O (C4) 鍵結之吸收。故當含有抽出成分的木材照光後，其表面之抽出成分較木質素先行光氧化，產生羰基以及羧酸基等氧化與劣化衍生物，因此降低木質素的劣化速率。



(五) 水溶性劣化衍生物分析

1. 水溶性萃取物之紫外光/可見光吸收光譜分析

由前述結果可知柳杉心材照光後，木質素會受光劣化產生大量的羧基劣化衍生物而堆砌在木材表面上。倘若又與自然環境中的水接觸，這些劣化衍生物會被移除 (Williams, 2005)。比較照光後柳杉心材經淋洗試驗後的水溶性萃取物紫外光/可見光吸收光譜 (如圖 38) 可知，照光前已萃取柳杉幾乎沒有任何水溶性萃取物的特性吸收，但照光前未萃取柳杉的水溶性萃取物吸收範圍 190 - 400 nm 間已有紫外光吸收，其中位於 203.5 nm、232 nm 與 282 nm 屬於木質素苯環的特性吸收；而吸收峰位置位於 211 nm 與 260 nm 屬於不飽和鍵與羧基吸光性發色團，Jaeger 等人 (1993) 指出吸收範圍 300 nm 以上為具有共軛結構發色團如醌類化合物的吸收，因此可推斷此為柳杉中微量的水溶性木質素以及抽出成分所致。

當照光 48 hr 後，已萃取柳杉水溶性萃取物於波長範圍 190 - 400 nm 之紫外光吸收會有大幅提升的現象 (圖 38)，且持續照光後，其紫外光吸收強度仍會持續上升，此乃已萃取柳杉中的木質素受紫外光照射而降解為水溶性木質素、不飽和鍵與羧基化合物、醌類衍生物以及具有共軛結構發色團等光劣解產物，且增加的幅度較未萃取柳杉還大。而未萃取柳杉持續照光至 384 hr，其水溶性萃取物在 260 nm 處屬於不飽和鍵與羧基發色團的特性吸收會逐漸下降，然而，在照光 192 hr 時波長範圍約 210 - 240 nm 以及 280 - 400 nm 處，其吸收強度會上升，但持續照光至 384 hr 時，吸收強度又會稍微下降，顯示未萃取柳杉在照光後，其抽出成分中不飽和鍵與羧基發色團會劣解而生成其他如醌類化合物之共軛結構發色團。

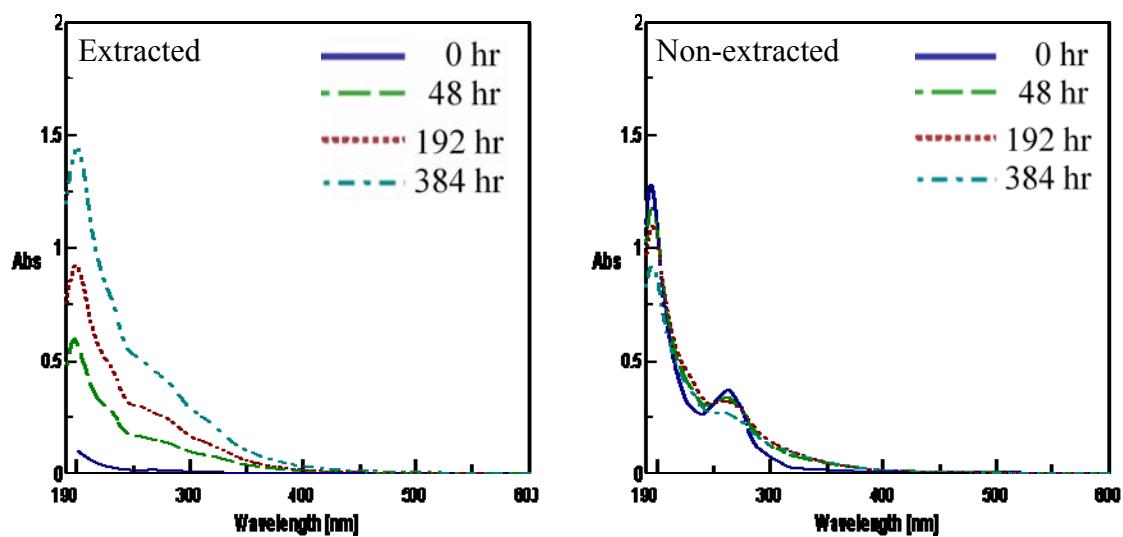


圖 38 柳杉心材照光後水萃液之紫外光/可見光吸收圖譜

Fig. 38 UV absorption spectra of water-soluble extractives of *Cryptomeria japonica* heartwood after UV lightfastness test



2. 試材表面化學結構變化

圖 39 為柳杉試材照光後再經由淋洗試驗後的 FTIR 圖譜，由此結果得知，無論未萃取或已萃取試材之 1740 cm^{-1} 吸收強度皆較淋洗處理前還要低，顯示試材表面光劣化後所產生之羧基化合物大多為水溶性化合物，且在 $1100 - 1470\text{ cm}^{-1}$ 範圍內之各吸收峰強度亦降低，此為水溶性劣解產物被移除所致。此外，比較羧基化合物相對強度比值（圖 40A）之變化，亦有相同趨勢；且未萃取試材羧基化合物的相對強度比值由照光後之 12.16 降低至淋洗後之 5.04，而已萃取試材由照光後之 13.60 降低至淋洗後之 3.70。由此可知未萃取試材之水溶性劣解產物之移除量 (7.12) 較已萃取試材 (9.90) 少，顯示柳杉照光後，抽出成分的存在能減緩水溶性羧基劣化衍生物之生成。

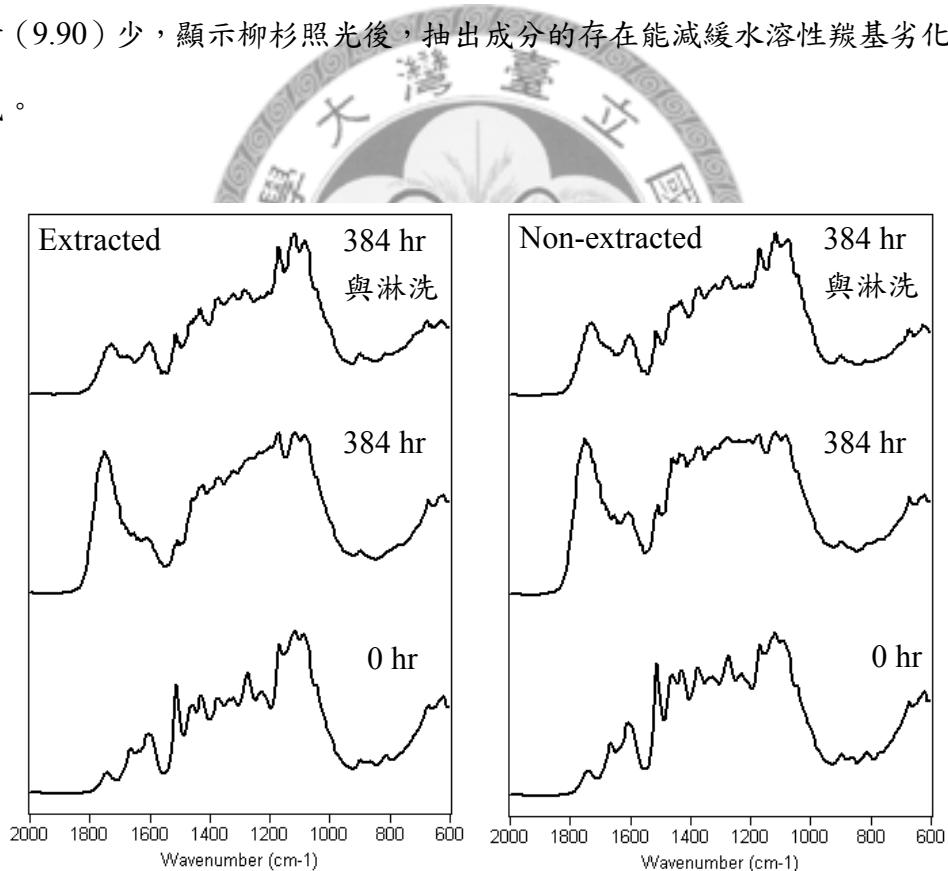


圖 39 照光 384 hr 後柳杉試材經淋洗試驗後之 FTIR 圖譜

Fig. 39 FTIR spectra of irradiated *Cryptomeria japonica* specimens after leaching test

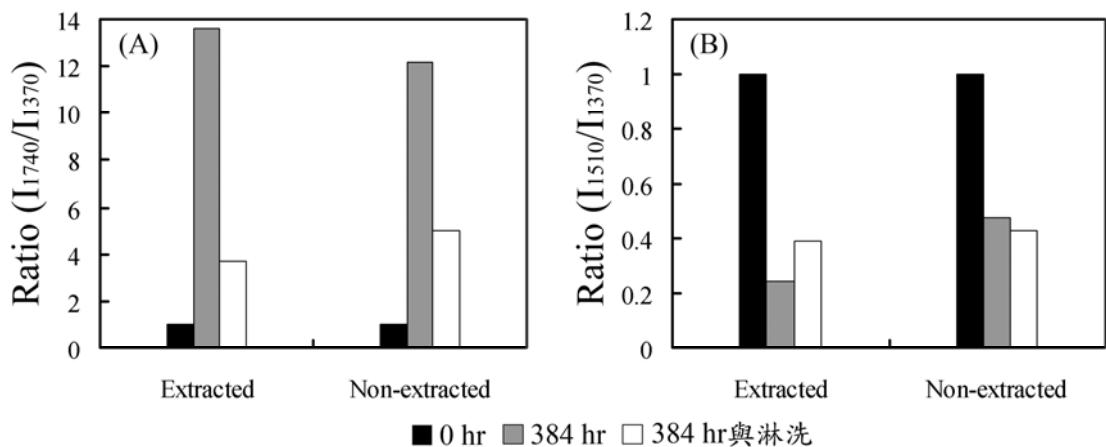


圖 40 柳杉試材經加速耐光與淋洗試驗後羰基化合物（A）與木質素（B）之 FTIR 相對強度比值變化

Fig. 40 Changes in FTIR relative intensity ratio of carbonyl groups (A) and lignin (B) of *Cryptomeria japonica* heartwood after lightfastness and leaching test

進一步比較已萃取柳杉試材經過照光與淋洗試驗後之木質素 FTIR 相對強度比值變化（圖 40B），可知照光 384 hr 與淋洗後之強度值（0.39）大於照光 384 hr 的強度值（0.25），顯示木材表面之水溶性物質被移除，使下層之木質素裸露。此外，未萃取試材經過照光後及照光與淋洗試驗後之木質素相對強度比值（其值分別為 0.48 與 0.43）皆較已萃取試材高，顯示木材照光後，含有抽出成分之試材，因為抽出成分之保護作用，使光線能穿透至木材之深度相對較淺，且因為抽出成分亦會吸收光能，捕捉自由基，因此降低光線對木質素所造成之光氧化作用，進而減緩了木質素的降解，因此有較多的木質素殘留。

柳杉經照光與淋洗試驗後之 XPS 表面分析亦有相似的結果（圖 41）。當已萃取柳杉試材經過淋洗後（圖 41A），C4 相對百分比則由照光後之 11.5% 降低至淋洗後之 4.5%，顯示經過淋洗後已萃取試材表面之水溶性劣化物主要為羧酸類化合物；且因這些水溶性物質被移除，更多的纖維素、半纖維素與木質素裸露，因此 C1 之相對百分比會由照光後之 51.8% 降低至淋洗後之 47.2%，C2 之相對百分比由照光後之 24.7% 增大為淋洗後之 36.3%。而經過淋洗後之未萃取試材（圖 41B），

C3 之相對比則由照光後之 12.4% 稍微降低至淋洗後之 11.2%，C4 相對比例由照光後之 11.8% 降低至淋洗後之 5.1%，顯示未萃取試材經過淋洗後亦有羧酸類水溶性劣化物質被移除；而 C1 之相對比例會由照光後之 47.2% 上升至淋洗後之 54.4%，C2 之相對百分比由照光後之 28.6% 僅上升至淋洗後之 29.3%，顯示除了纖維素與半纖維素因劣化衍生物被移除而裸露外，仍有部分水不溶之光氧化抽出成分與木質素存在試材表面，因此使得淋洗後之 C1 與 C2 相對百分比上升。

綜合上述結果可知，當光劣化反應發生時，已萃取試材因缺少抽出成分之保護，使其木質素受光線影響之程度增加，進而劣化較為劇烈，產生更多羧酸類水溶性劣化衍生物。

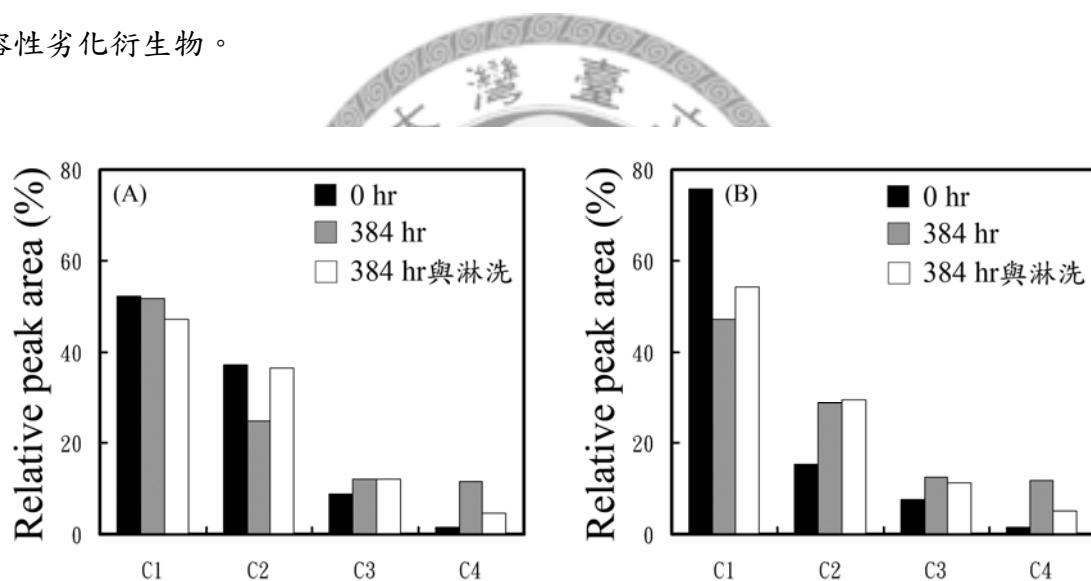


圖 41 已萃取 (A) 與未萃取 (B) 柳杉試材經加速耐光與淋洗試驗後之 XPS 相對比例變化

Fig. 41 Changes in XPS relative ratio of extracted (A) and non-extracted (B) *Cryptomeria japonica* specimens after lightfastness and leaching test

(六) 試材表面結晶指數變化

由表 11 柳杉心材經照光後表面相對結晶指數 (I_{1430}/I_{898}) 之變化可知，柳杉之相對 CrI 值皆會受照光影響而降低，進一步比較柳杉經過照光 48 hr 後纖維素相對 CrI 值變化，可知已萃取柳杉心材相對 CrI 值為 0.67，而未萃取柳杉心材相對 CrI 值為 0.84；而持續照光至 384 hr 後，已萃取柳杉心材相對 CrI 值為 0.47，而未萃取柳杉心材相對 CrI 值則為 0.59。由上述結果可知，木材之纖維素經光劣化後，其結晶區亦會被破壞，乃因結晶性纖維素會因木材的光劣化而轉變為非結晶的纖維素，使其結晶度降低，而且隨著非結晶性纖維素的增加亦可能加速木材劣化 (Colom *et al.*, 2003)。本試驗結果顯示，柳杉心材之纖維素照光後，未萃取柳杉心材的結晶度變化程度較小，顯示柳杉抽出成分可減緩木材中結晶性纖維素轉換成非結晶性纖維素，緩和柳杉心材光劣化之程度。

表 11 柳杉心材經照光後之相對結晶指數之變化

Table 11 Changes in relative crystallinity index (CrI) of *Cryptomeria japonica* heartwood after UV lightfastness test

Irradiation time (hr)	Relative crystallinity index (I_{1430}/I_{898})	
	Extracted	Non-extracted
0	1.00	1.00
24	0.72	0.85
48	0.67	0.84
192	0.51	0.65
384	0.47	0.59

二、相思樹心材照光後變化

(一) 顏色變化

圖 42 為相思樹心材照光後實際顏色之變化，由圖中可看出已萃取相思樹心材照光 24 hr 後之表面顏色為橘黃色，而由圖 42 相思樹心材照光後 ΔE^* 值變化趨勢得知，已萃取相思樹心材照光 24 hr 期間之 ΔE^* 值變化較為明顯，照光 24 hr 後的 ΔE^* 值為 2.94，若進一步由圖 42 相思樹試材在加速耐光試驗 384 hr 後之色差值變化圖可知道已萃取相思樹心材照光 24 hr 後之色差變化最為劇烈；但是持續照光至 384 hr 時，其顏色會有淡化之情形，然而 ΔE^* 值又會緩緩上升而增加至 3.84。至於含有抽出成分之未萃取相思樹心材照光 24 hr 後，表面顏色會變成褐色（圖 42）， ΔE^* 值增大為 2.98；而由圖 43 相思樹色差變化圖可知照光至 48 hr 後，色差值會轉而上升，且持續照光後會趨於緩和；若照光至 384 hr 時，其表面顏色會轉變成更深之褐色（圖 42），其色差值亦由照光 24 hr 之 2.98 增大為 3.60。由上述結果可知，當相思樹心材照光後，已萃取相思樹之材色產生變黃之現象，而含有抽出成分之未萃取心材則會產生深紅色化，兩者顏色變化迥然不同，且在照光前期，相思樹心材之顏色變化趨勢較不穩定，然長時間照光時，含有抽出成分相思樹心材之色差變化會較已萃取試材緩和。

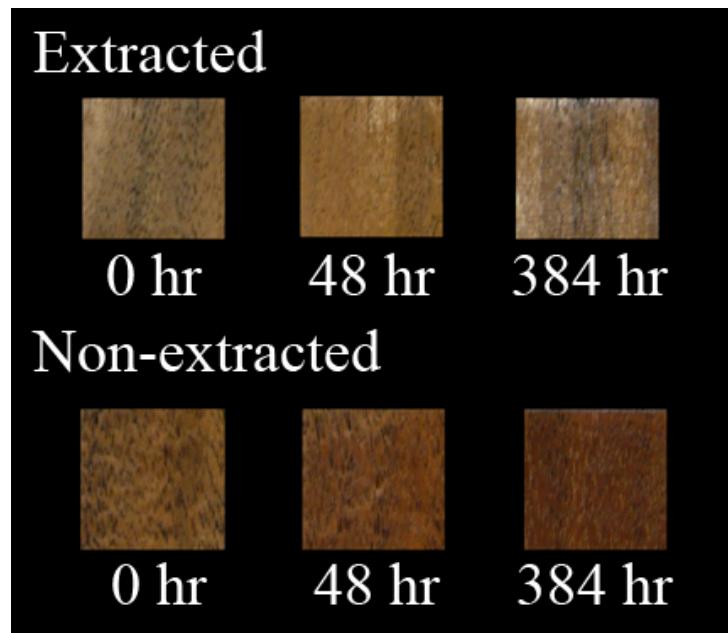


圖 42 相思樹心材經加速耐光試驗後之顏色變化

Fig. 42 Color changes of *Acacia confusa* heartwood after UV lightfastness test

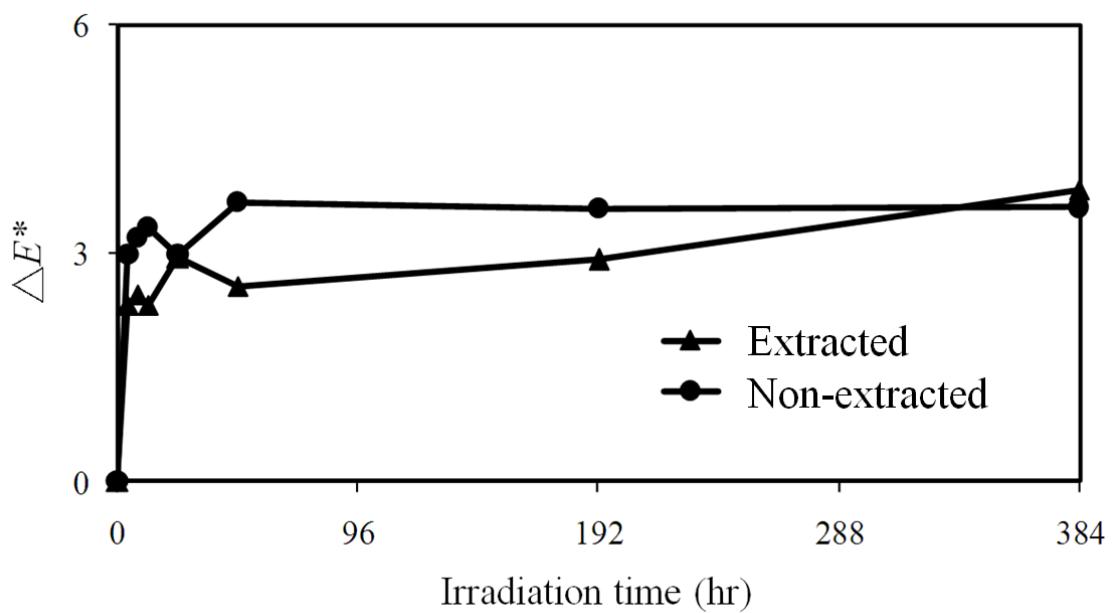


圖 43 經加速耐光試驗後相思樹心材色差值變化

Fig. 43 Changes in color difference of *Acacia confusa* heartwood after UV lightfastness test

已萃取及未萃取相思樹經過照光後之表面顏色變化如表 12 所示，由此可知照光 24 hr 後已萃取相思樹心材之 a^* 值由原來的 9.73 增加至 11.62， b^* 值由原來的 18.01 增加至 20.16，而 L^* 值則由原來的 45.55 降低至 44.97，顯示已萃取相思樹照光 24 hr 後之紅色值與黃色值會增加，其顏色轉變為橘色（圖 44）。然而持續照光至 384 hr 後， a^* 值會由照光 24 hr 的 11.62 降低至 10.70， b^* 值由照光 24 hr 的 20.16 降低至 19.98，而 L^* 值則由照光 24 hr 的 44.97 上升至 48.61，顯示長時間照光後試材表面顏色逐漸褪去（圖 44），此結果亦與實際顏色變化相符（圖 42）。而未萃取相思樹心材照光 24 hr 後，其 a^* 值會由原來的 12.26 上升至 14.08，而 b^* 值會由原來的 16.59 稍微下降至 16.11， L^* 值亦由原來的 38.66 下降至 36.38，由此顯示未萃取相思樹照光後表面顏色會往紅色調方向移動（圖 44）；而經過照光 384 hr 後，未萃取相思樹之 a^* 值由照光 24 hr 的 14.08 下降至 11.23， b^* 值由照光 24 hr 的 16.11 下降至 13.31， L^* 值卻由照光 24 hr 的 36.38 上升至 38.71，顯示未萃取相思樹經過長時間照光後，其紅黃色調皆會減低（圖 44）。

由上述結果可知，已萃取與未萃取相思樹心材照光後色調變化恰為相反，即已萃取試材照光後黃色調會更加明顯，而未萃取心材之黃色調會褪去。若詳細比較兩者照光後之色調變化可知，已萃取相思樹心材於照光 24 hr 後，其紅色與黃色調會更為明顯，而照光至 384 hr 後，其紅色與黃色調會稍為褪去；未萃取相思樹心材照光 24 hr 後紅色調更加明顯，且黃色調會稍微褪去；照光 384 hr 後，其紅色與黃色調皆會褪去。而在先前探討其實際顏色變化中提及未萃取相思樹心材照光 384 hr 會產生更深之紅色，此可能是因為黃色調降低而使紅色調變得更加明顯所致。

表 12 相思樹心材經加速耐光試驗後之顏色變化

Table 12 Changes in color parameters of *Acacia confusa* heartwood after UV lightfastness test

Irradiation time (hr)	Extracted				Non-extracted			
	L^*	a^*	b^*	ΔE^*	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
0	45.55	9.73	18.01	0.00	38.66	12.26	16.59	0.00
4	43.73	10.83	18.87	2.31	36.06	13.59	16.40	2.97
8	44.17	11.17	19.42	2.45	35.99	13.96	16.47	3.21
12	44.17	10.99	19.35	2.32	35.74	13.49	15.76	3.34
24	44.97	11.62	20.16	2.94	36.38	14.08	16.11	2.98
48	45.86	11.30	19.96	2.56	36.19	12.63	14.08	3.66
192	47.13	10.84	20.10	2.91	37.16	11.77	13.46	3.58
384	48.61	10.70	19.98	3.84	38.71	11.23	13.31	3.60

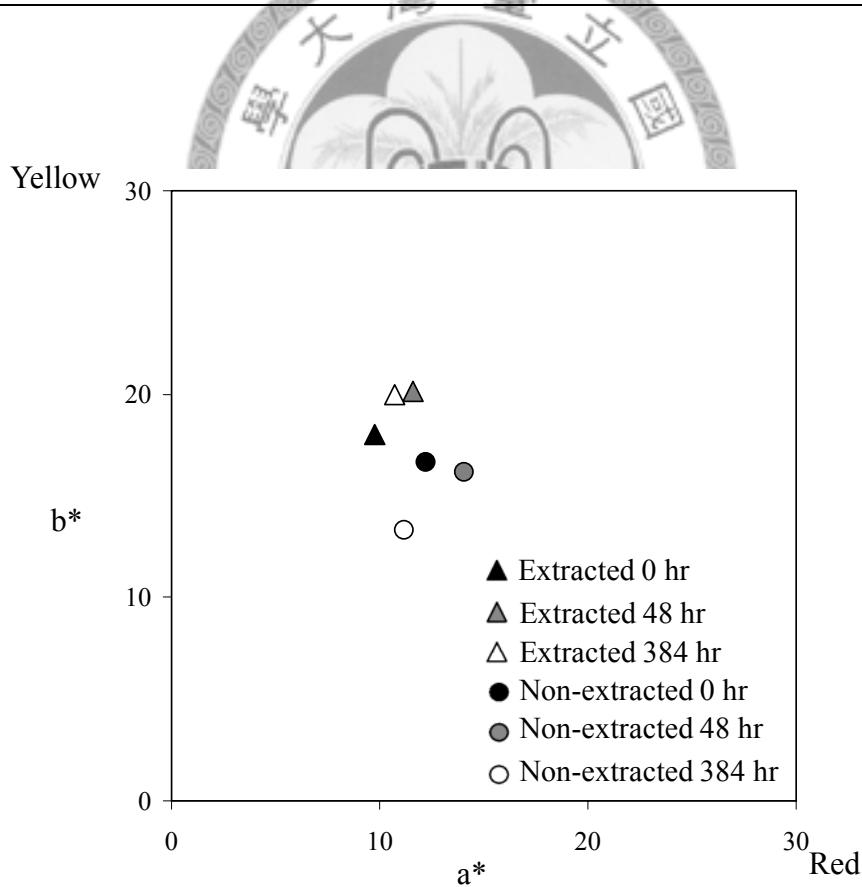


圖 44 相思樹心材經加速耐光試驗後之色調變化

Fig. 44 Changes in chromaticness of *Acacia confusa* heartwood after UV lightfastness test

綜合上述結果可知，含有抽出成分之相思樹經過照光後之 ΔE^* 變化較為劇烈，但在照光 48 hr 後，含有抽出成分之柳杉及相思樹之 ΔE^* 變化較為緩和。且當抽出成分存在之相思樹心材，並不會使試材黃化，反而會使材色產生暗紅色化現象。若與前述之柳杉心材顏色變化相比較，可明顯發現無抽出成分之柳杉與相思樹心材，其變化趨勢相似，照光後黃色調變化會增加，但以無抽出成分之相思樹心材黃化程度程度較小。而含有抽出成分之柳杉與相思樹心材照光後之色調變化恰為相反，亦即含有抽出成分之柳杉心材的黃色調變化會較大，而含有抽出成分之相思樹心材則會減少黃色調的量，此差異之原因將於相思樹之紫外光/可見光散反射光譜分析中予以討論。



(二) 傳立葉轉換紅外線光譜分析

以傳立葉轉換紅外線光譜分析萃取後相思樹心材化學官能基之變化如圖 45 所示，其官能基吸收特性整理如表 13，其中特性吸收峰編號 11h、12h 及 18h 為闊葉樹的特定吸收峰，由圖 45 可發現萃取後試材特性官能基的吸收峰會變得較明顯，主要原因可能是因為相思樹心材抽出成分被移除所致。

比較加速耐光試驗後相思樹的紅外線光譜圖差異（圖 46 與圖 47），發現照光後之試材位於 1740 cm^{-1} 羰基 ($-\text{C=O}$) 之吸收強度明顯地增強，而 1603 cm^{-1} 、 1510 cm^{-1} 、 1462 cm^{-1} 與 1250 cm^{-1} 等木質素特性吸收峰之強度則明顯地降低，顯示木材照光後化學結構改變，即木質素降解並產生羰基及醌類之劣化衍生物。

上述結果顯示，已萃取相思樹照光後的官能基特性吸收變化亦與未萃取相思樹有相似的趨勢，而此變化趨勢亦與先前探討針葉樹柳杉心材照光後之化學官能基變化情形相似。然而，相思樹心材中木質素甲基 (CH_3) 特性吸收 (1462 cm^{-1}) 強度因照光而降低的程度（圖 46 與圖 47）較柳杉大（圖 30 與圖 31），此是因為屬於闊葉樹種之相思樹，其木質素為 Syringyl 和 Guaiacyl type（柳杉僅為 Guaiacyl type），在木質素苯環上之甲氧基 (OCH_3) 的總數為柳杉之 1.5 倍（Adler, 1977），因此在木材光反應發生時，去甲氧基的程度會較柳杉大。

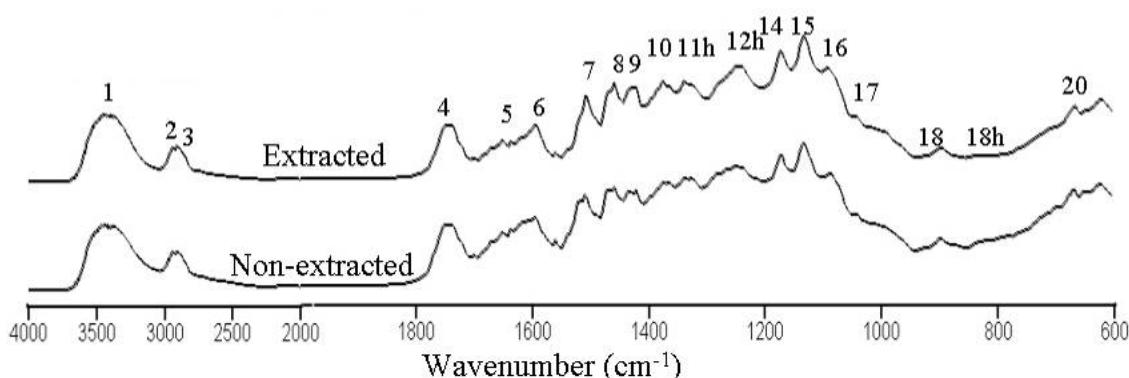


圖 45 相思樹心材萃取前後之傳立葉轉換紅外線光譜變化

Fig. 45 Changes in FTIR spectra of non-extracted and extracted *Acacia confuse* heartwood

表 13 相思樹心材之傅立葉轉換紅外線光譜各官能基吸收特性

Table 13 FTIR peak assignments of *Acacia confusa* heartwood

Peak No.	Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
1	3405	O-H stretching
2	2938	C-H and CH ₂ stretching (asymmetric)
3	2882	C-H and CH ₂ stretching (symmetric)
4	1740	C=O stretching in acetyl or carboxyl groups
5	1656	C=O stretching in unconjugation to the aromatic ring (aryl ketone)
6	1603	C=C stretching of the aromatic ring
7	1510	C=C stretching of the aromatic ring
8	1462	C-H deformation (asymmetric)
9	1430	C-H in-plane deformation & aromatic skeletal vibrations
10	1370	C-H deformation (symmetric)
11h	1331	Syringyl ring breathing with C-O stretching
12h	1250	Syringyl ring breathing with C-O stretching
14	1171	C-O-C antisymmetric bridge stretching vibration
15	1124	C-O-C symmetric stretching & guaiacyl ring aromatic C-H in-plane deformation & glucose ring vibration
16	1090	C-O and O-H association bands
17	1040	C-O stretching
18	898	C1-H deformation (β -anomeric linkage)
18h	802	Syringyl ring C-H out of plane deformation
19	810	Glucomannan & aromatic C-H
20	676	C-OH out-of-plane bending

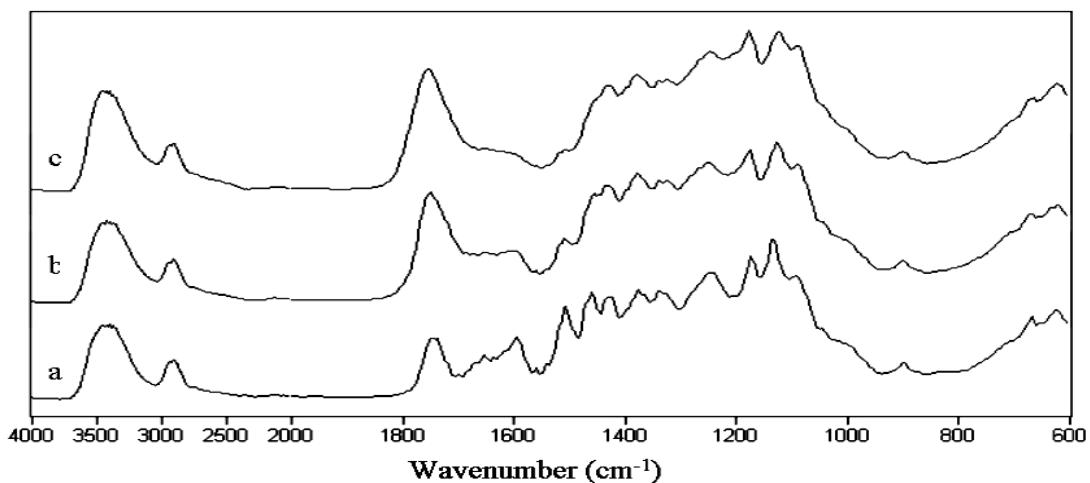


圖 46 已萃取相思樹心材照光照光後的傅立葉轉換紅外線光譜變化

a：未照光；b：照光 48 hr；c：照光 384 hr

Fig. 46 Changes in FTIR spectra of extracted *Acacia confusa* heartwood after UV lightfastness test. a, control; b, after 48 hr of irradiation; c, after 384 hr of irradiation

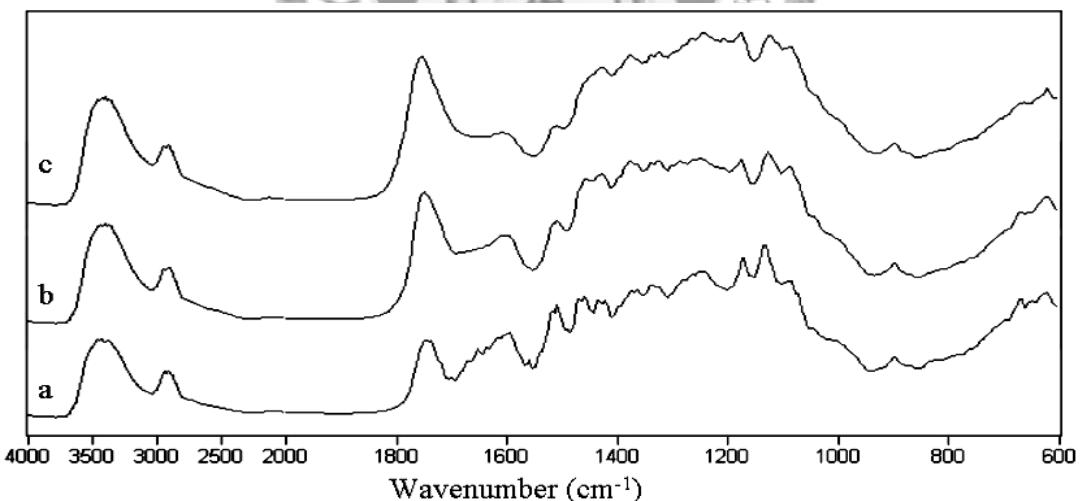


圖 47 未萃取相思樹心材照光照光後的傅立葉轉換紅外線光譜變化

a：未照光；b：照光 48 hr；c：照光 384 hr

Fig. 47 Changes in FTIR spectra of non-extracted *Acacia confusa* heartwood after UV lightfastness test. a, control; b, after 48 hr of irradiation; c, after 384 hr of irradiation

表 14 為相思樹心材照光後木質素特性吸收峰之相對比值 ($1510\text{ cm}^{-1}/1370\text{ cm}^{-1}$) 與羧基化合物特性吸收峰之相對比值 ($1740\text{ cm}^{-1}/1370\text{ cm}^{-1}$) 變化，此結果顯示相思樹心材之木質素相對強度值亦隨照光時間增長而降低，照光 384 hr 後，已萃取相思樹木質素相對強度值為 0.10，未萃取相思樹則為 0.28，即已萃取相思樹之木質素相對強度值下降較多，顯示含有抽出成分相思樹之木質素較不易受光線影響而劣解。至於相思樹羧基化合物相對強度值則隨照光時間增長而增大，照光 384 hr 後，已萃取相思樹羧基化合物相對強度值為 2.10，較未萃取相思樹之羧基化合物相對強度值 (1.92) 高，顯示照光後含有抽出成分之相思樹較不易產生羧基化合物。由上述結果可知，含有抽出成分相思樹心材之木質素較不易受光線影響而劣解，即抽出成分對木質素具有保護效果，並能減少羧基劣化衍生物的形成。

此外，比較相思樹與柳杉照光 384 hr 後木質素之相對強度比值可知其大小關係為：未萃取柳杉 > 未萃取相思樹；已萃取柳杉 > 已萃取相思樹，顯示相思樹之木質素劣化程度較柳杉大，而此現象亦可由柳杉與相思樹紫外光/可見光光譜分析之結果（圖 35 與圖 49）得知。Pandey 和 Vuorinen (2008) 以拉曼光譜探討針葉樹與闊葉樹木質素光劣化的研究中指出，闊葉樹的木質素劣化之情形會比針葉樹明顯，並指出此可能與木質素之類型有關，亦即 Syringyl 型的木質素較易受光線照射而劣化。而以化學結構的角度比較 Syringyl 木質素與 Guaiacyl 木質素的差異可知，Syringyl 木質素苯環上甲氧基的數量較 Guaiacyl 木質素多，因此其單體的分子量與分子體積較 Guaiacyl 木質素大，而聚合後之 Syringyl 木質素便會較 Guaiacyl 木質素有較多之自由體積 (Free volume)，進而增加其光反應速率。

而比較未萃取相思樹心材與先前探討之未萃取柳杉心材照光後羧基衍生物生成的趨勢可發現，無論照光時間之長短，未萃取相思樹羧基衍生物之生成量皆較

無抽出成分之相思樹心材為低，顯示相思樹與柳杉兩者之抽出成分對木材光劣化之保護機制不甚相同，亦即兩者之光化學反應途徑可能有異。

表 14 相思樹心材照光後傅立葉轉換紅外線光譜特性吸收峰相對強度比值之變化

Table 14 Changes in the relative peak height ratio of the absorption peaks in the FTIR spectra of *Acacia confusa* heartwood after UV lightfastness test

Irradiation time (hr)	Lignin (I_{1510}/I_{1370})		Carbonyl group (I_{1740}/I_{1370})	
	Extracted	Non-extracted	Extracted	Non-extracted
0	1.00	1.00	1.00	1.00
4	0.84	0.80	1.21	0.92
12	0.58	0.71	1.27	1.23
24	0.49	0.65	1.49	1.45
48	0.26	0.42	1.42	1.24
192	0.14	0.35	1.95	1.53
384	0.10	0.28	2.10	1.92

(三) 紫外光/可見光散反射光譜分析

相思樹萃取前後之紫外光/可見光散反射光譜吸收特性變化如圖 48 所示，如同柳杉心材一般，萃取後之相思樹心材於波長範圍 300 - 800 nm 會明顯下降，推測此是主要為黃酮類化合物（吳志鴻，2005）之相思樹心材抽出成分被萃取移除所致。

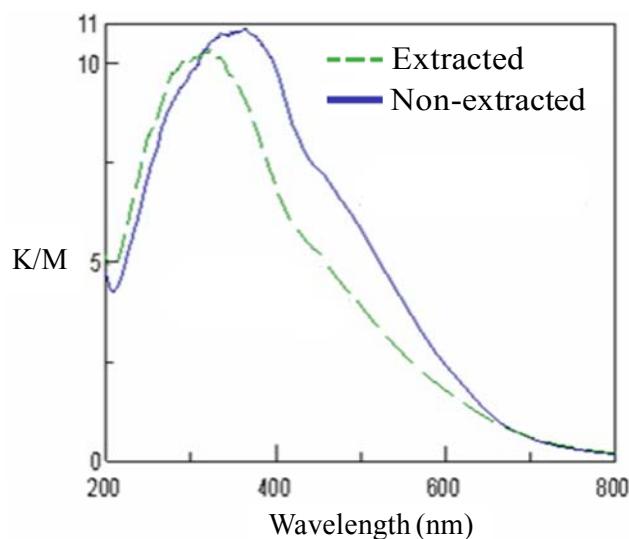


圖 48 相思樹萃取前後之紫外光/可見光散反射光譜變化

Fig. 48 Changes in diffuse reflectance UV-vis spectra of non-extracted and extracted
Acacia confusa

比較未萃取及已萃取相思樹照光後紫外光/可見光散反射差異光譜（圖 49），得知已萃取相思樹照光後，在波長範圍約 270 - 280 nm（木質素的特性吸收）與 300 - 400 nm（木質素中具有延伸共軛結構的特性吸收）的吸收強度皆因照光時間增長而有下降之趨勢，顯示木質素受光線照射後逐漸破壞；而未萃取相思樹在此 2 段波長範圍亦有吸收，且其強度亦隨照光時間增加而減少，然未萃取相思樹心材之吸收強度下降之程度較少，顯示抽出成分能減緩木質素的劣解。

而在可見光區域中，照光 48 hr 後，已萃取相思樹位於 400 - 480 nm 之吸收強度會稍微增加，而位於 540 - 720 nm 之吸收強度則會降低；若持續照光達 192 hr

與 384 hr 後，此 2 區段吸收強度皆會降低。至於照光 48 hr 之未萃取相思樹位於 420 - 800 nm 之吸收強度會上升；然而隨著照光時間達 192 hr 與 384 hr 時，其吸收強度會下降。由上述結果可知，未萃取與已萃取相思樹 400 - 600 nm 之吸收強度變化較不相同，未萃取試材照光至 48 hr 時，此吸收範圍之強度會先上升，但又隨照光時間增加而逐漸降低，顯示含有抽出成分之相思樹心材照光後會產生較多有色衍生物。若與先前探討之柳杉心材紫外光/可見光散反射光譜分析結果（圖 35）相比較，可發現兩者於 400 - 800 nm 吸收範圍之變化是不盡相同的。

首先，已萃取相思樹於照光後僅於 400 - 500 nm 波長範圍之吸收會先稍微增加而後降低（圖 49）；但已萃取柳杉在此波長範圍吸收之增大程度（圖 35）較已萃取相思樹大，顯示兩者可能因木質素種類之差異而產生不同光氧化機制。而未萃取相思樹於照光後其 400 - 800 nm 之吸收波長於 48 hr 時會增加（圖 19），然而持續照光後便又開始降低，因此照光後表面顏色變化逐漸加深（圖 42）；未萃取柳杉則是在照光後，僅在 400 - 500 nm 之吸收強度有增加之現象（圖 35），而在 500 - 800 nm 之吸收強度卻會降低，因此照光後表面顏色會由紅轉黃褐色再轉為黃色，且其紅色物質照光後逐漸消失。由上述之結果可明顯得知柳杉與相思樹抽出成分於照光後會發生不同之光化學反應。

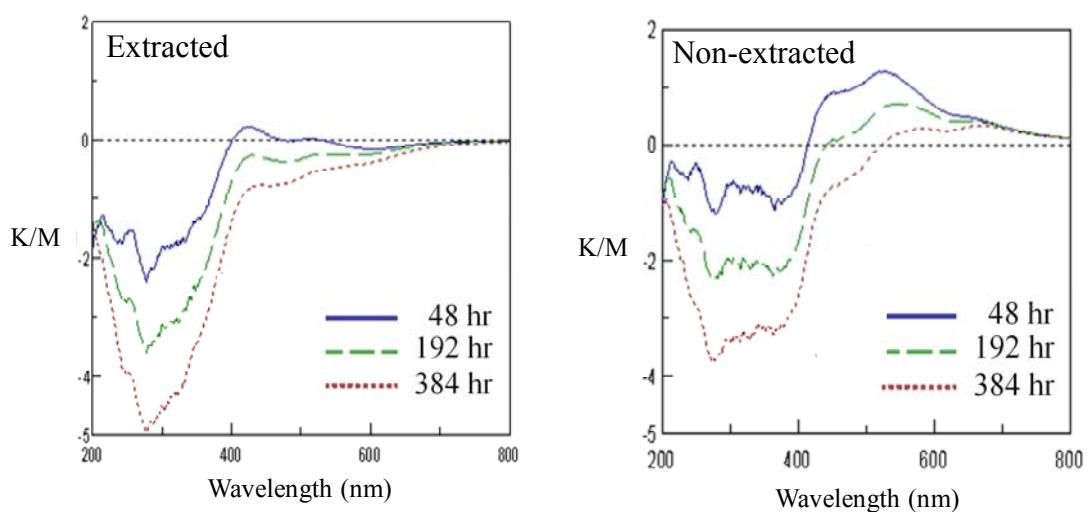
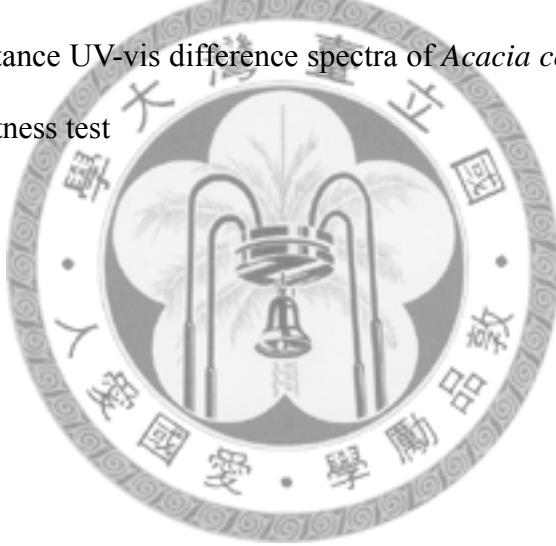


圖 49 相思樹心材照光後之紫外光/可見光散反射差異圖譜

Fig. 49 Diffuse reflectance UV-vis difference spectra of *Acacia confusa* heartwood after UV lightfastness test



(四) 光電子能譜分析

為了更確切地瞭解相思樹抽出成分對木材光安定效果之機制，因此將相思樹心材表面進行 XPS 粗勘掃瞄，觀察其碳與氧元素的變化，結果如圖 50 所示。由圖中之 C1s 與 O1s 的強度變化可知，未照光前，已萃取試材之 C1s 吸收強度較未萃取試材小，此是因為木材抽出物被移除，使得已萃取試材之 O/C 比值（0.47）較未萃取試材（0.29）高（表 15）。

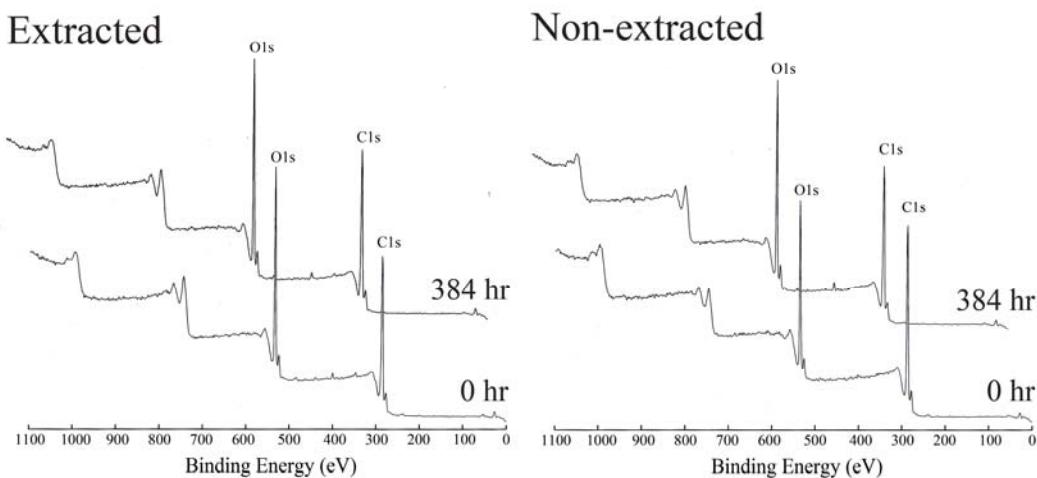


圖 50 相思樹心材照光 384 hr 後之 XPS 粗勘圖譜

Fig. 50 XPS survey spectra of *Acacia confusa* heartwood after 384 hr irradiation

當相思樹試材照光後，表面 O1s 的吸收強度皆會增強（圖 50），已萃取試材之 O/C 比值亦由原來的 0.47 增加至 0.54，而未萃取試材之 O/C 比值則由原來的 0.29 增加至 0.48，顯示未萃取試材之氧化程度較大。Chang 等人（2001）在探討相思樹心材與樹皮抽出成分抗氧化能力之研究中曾指出，相思樹心材抽出成分中含有許多抗氧化的酚類化合物；Wu 等人（2005）探討相思樹心材酚類抽出物抗氧化活性的研究中更進一步的指出，心材中三種主要黃酮類化合物—Melanoxetin、Transilitin 及 Okanin 具有極佳的抗氧化活性與清除 DPPH 自由基之能力；另外，Pietta (2000) 亦指出植物抽出成分中的酚類化合物為良好的抗氧化物質，能捕捉空氣中的活性氧（Reactive Oxygen species, ROS），使光誘發所產生的自由基穩定。因此相思樹

抽出物中的酚類化合物在空氣中，容易受到光照影響而產生光氧化作用，使得未萃取試材之氧化程度大於已萃取試材。然而與 FTIR 分析結果比較，相思樹心材光氧化後所生成的羧基劣化衍生物較多，因此推測含有抽出成分之試材光氧化後，其主要氧化產物除了羧基衍生物外，還有其他劣化衍生物生成。

表 15 經光電子能譜分析之照光後相思樹心材表面 O/C 比值與 C1s 相對比例變化

Table 15 Changes in O/C ratio and relative ratio of C1s on *Acacia confusa* heartwood surface by XPS analysis

<i>Acacia confusa</i>	Exposure time (hr)	O/C Ratio	C1s (%)			
			C1	C2	C3	C4
Extracted	0	0.47	36.4	48.0	12.3	3.3
	384	0.54	38.4	34.4	13.9	13.3
Non-extracted	0	0.29	59.0	33.0	6.5	1.5
	384	0.48	44.7	32.2	12.1	11.0
Bonding type	-		C-C C-H	C-O	C=O O-C-O	O-C=O

圖 51 為照光後相思樹心材表面 C1s 組成經 XPS 細勘掃描之結果，C1s 可解析成 4 個組成分（C1、C2、C3 與 C4）；C1 為 C-H 以及 C-C 鍵結之吸收，主要為木材中木質素與抽出成分之吸收訊號；C2 為 C-O 鍵結之吸收，以碳水化合物（纖維素與半纖維素）與木質素為主要吸收訊號；C3 則為 O-C-O 以及 C=O 鍵結之吸收，主要為碳水化合物之吸收訊號；而 C4 為 O-C=O 鍵結之吸收，屬於羧酸基衍生物之吸收訊號（Boras and Gatenholm, 1999；Sinn *et al.*, 2001；Fardim and Duran, 2002；Nzokou and Kamdem, 2005）。

比較相思樹萃取前後 C1s 組成的變化（表 15）可明顯發現，萃取後試材之 C1 相對百分比會由原來的 59.0% 降低至 36.4%，此乃因為已萃取試材之抽出成分已被移除，使得纖維素、半纖維素與木質素裸露，因此 C2 之相對百分比由原來的 33.0 % 增大為 48.0%，C3 之相對百分比則由原來的 6.5% 增大為 12.3%，又因為纖維素

與半纖維素於試材表面之相對比例增加，使得其中具有羧酸基之醣醛酸（Uronic acid）單元比例增加，因此 C4 之相對百分比從原來的 1.5% 稍微增加至 3.3%。

誠如前述，萃取後相思樹心材之 C4 相對百分比的增加主要是由於半纖維素中醣醛酸單元的相對比例增加所造成，但與柳杉心材萃取後 C4 變化（表 10）的趨勢不相同。一般而言，針葉樹半纖維素中具有醣醛酸單元之碳水化合物為 Arabinogluconoxylan 僅占木材主成分約 0.6 - 1.3%，而闊葉樹中具有醣醛酸單元之碳水化合物（Glucuronoxylan）為木材主成分之 2.0 - 4.0% (Timell, 1967)。因此，即使萃取後柳杉心材半纖維素的相對比例提高，但因醣醛酸增加的比例非常少，因此 C4 的比例幾乎不變。

由圖 51 照光後試材的 C1s 組成以及表 15 之 C1s 組成相對百分比變化可知，已萃取試材經照光後（圖 51A），C1 之相對比例由 36.4% 稍微增加至 38.4%，而 C2 之相對比例由 48.0% 降低至 34.4%，因 C2 主要為纖維素與木質素之特性吸收，且纖維素之光反應性不佳 (Heitner, 1993；張上鎮，1985)，故可推知此結果之變化為木質素參與光氧化反應而劣化，並產生醌類、羰基以及羧酸基等劣化衍生物，因此

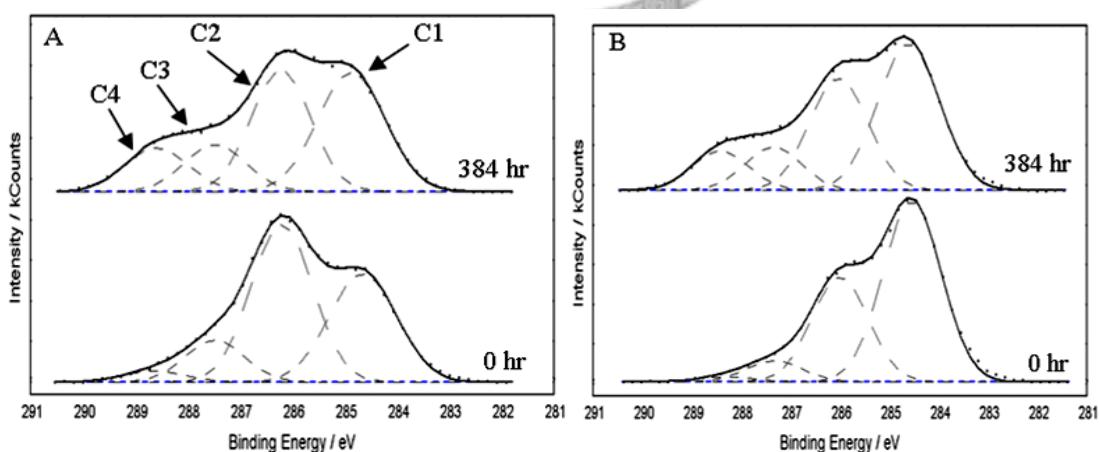


圖 51 已萃取 (A) 與未萃取 (B) 相思樹心材照光 384 hr 後之 C1s 圖譜

Fig. 51 C1s spectra of extracted (A) and non-extracted (B) *Acacia confusa* heartwood after 384 hr irradiation

使得 C3 之相對比例由 12.3% 增加至 13.9%，C4 之相對比例由 3.3% 增加至 13.3%。

然而未萃取試材照光後，C1 之相對比例從 59.0% 降低至 44.7%，其變化與已萃取試材不同，此乃因為未萃取試材之抽出成分進行光氧化反應後，產生羧基、羧酸基以及醣類等劣化衍生物，進而使 C3 之相對比例由 6.5% 增加至 12.1%，C4 之相對比例由 1.5% 增加至 11.0%；然而照光後 C2 相對百分比僅從 33.0% 降低至 32.2%，降低之幅度較已萃取試材少，顯示未萃取試材之木質素劣化程度較低。

然而與 FTIR 之結果比較，未萃取試材照光 384 hr 後之木質素相對強度減少至 0.28，僅較已萃取試材多 0.18，然而在 XPS 之結果中，未萃取試材照光後其 C2 相對百分比僅降低 0.8%，其差值仍較已萃取試材（13.6%）還小，因此推測含有抽出成分之未萃取試材照光後，其氧化產物可能除了羧基、羧酸基與醣類等衍生物，還會產生具有 C-O 與 C-OH 等官能基之衍生物，然而因這類衍生物之生成速率不及木質素劣化速率，因此造成 C2 相對百分比仍會降低。

由上述結果可知，含有抽出物之試材，其參與光氧化反應之主要成分已不再只是木質素，亦即抽出物也參與光氧化反應，因此未萃取試材照光後 C1 之相對比例會明顯下降，C2 之相對比例降低的程度便明顯縮小。故當含有抽出物的木材表面經過照光之後，抽出物較木質素先行光氧化，產生羥基、羧基以及羧酸基等劣化衍生物，因此減緩木質素的劣化。

(五) 水溶性劣化衍生物分析

1. 水溶性萃取物之紫外光/可見光吸收光譜分析

照光後未萃取相思樹經淋洗試驗後的水溶性萃取物紫外光/可見光吸收光譜如圖 52 所示，照光前已萃取相思樹幾乎沒有任何水溶性萃取物的特性吸收，但照光前未萃取相思樹的水溶性萃取物在波長範圍 200 - 400 nm 間已有紫外光吸收，此可能為相思樹中微量的水溶性抽出成分所致。

當照光 48 hr 後，已萃取相思樹水溶性萃取物位於波長範圍 190 - 400 nm 之紫外光吸收會大幅地提升（圖 52），且持續照光後，紫外光吸收強度仍持續上升，此結果亦和已萃取柳杉相似（圖 38），此乃已萃取相思樹中的木質素受紫外光照射而降解為水溶性木質素、羧基化合物、醌類衍生物以及具有共軛結構發色團等劣解產物，且增加的幅度較未萃取相思樹為大。而未萃取相思樹照光 192 hr 後，其水溶性萃取物在波長範圍 240 - 600 nm 處之特性吸收會稍微上升（圖 52），而持續照光至 384 hr 後，其強度皆會下降，此可能是因為未萃取相思樹在照光後，雖然產生部份水溶性劣解物，但其抽出成分中含有多量的單寧，在光能和熱能的持續提供下，可能又產生聚合反應所致。

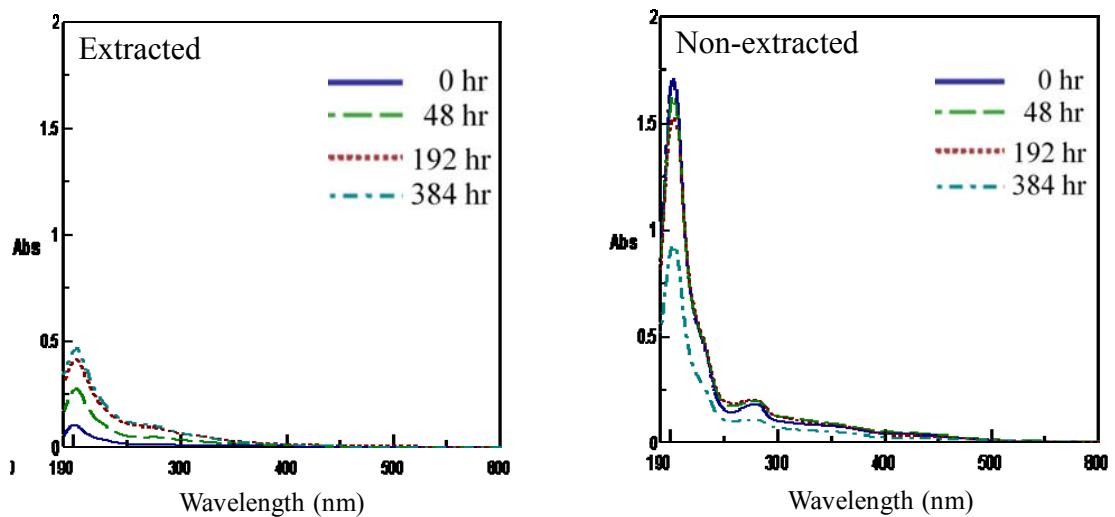


圖 52 相思樹心材照光後水萃液之紫外光/可見光吸收圖譜

Fig. 52 UV absorption spectra of water-soluble extractives of *Acacia confusa* heartwood after UV lightfastness test



2. 試材表面化學結構變化

圖 53 為照光後相思樹試材再經過淋洗試驗後的 FTIR 圖譜，由此結果得知，無論未萃取或已萃取試材之 1740 cm^{-1} 吸收強度皆較淋洗處理前的還要低，同時在 $1100 - 1470\text{ cm}^{-1}$ 範圍內之各吸收峰強度亦降低，顯示試材表面光劣化後所產生之羧基化合物大多為水溶性化合物，故容易被淋洗除去。此外，比較羧基化合物相對強度比值（圖 54A）之變化，亦有相同趨勢；且未萃取試材羧基化合物的相對強度比值由照光後之 1.90，降低至淋洗後之 0.69，而已萃取試材由照光後之 2.10，降低至淋洗後之 0.51。由上述結果可知，未萃取試材水溶性劣解產物之移除量（1.21）較已萃取試材（1.59）的為少，顯示相思樹照光後，抽出成分的存在能減緩水溶性羧基劣化衍生物之生成。

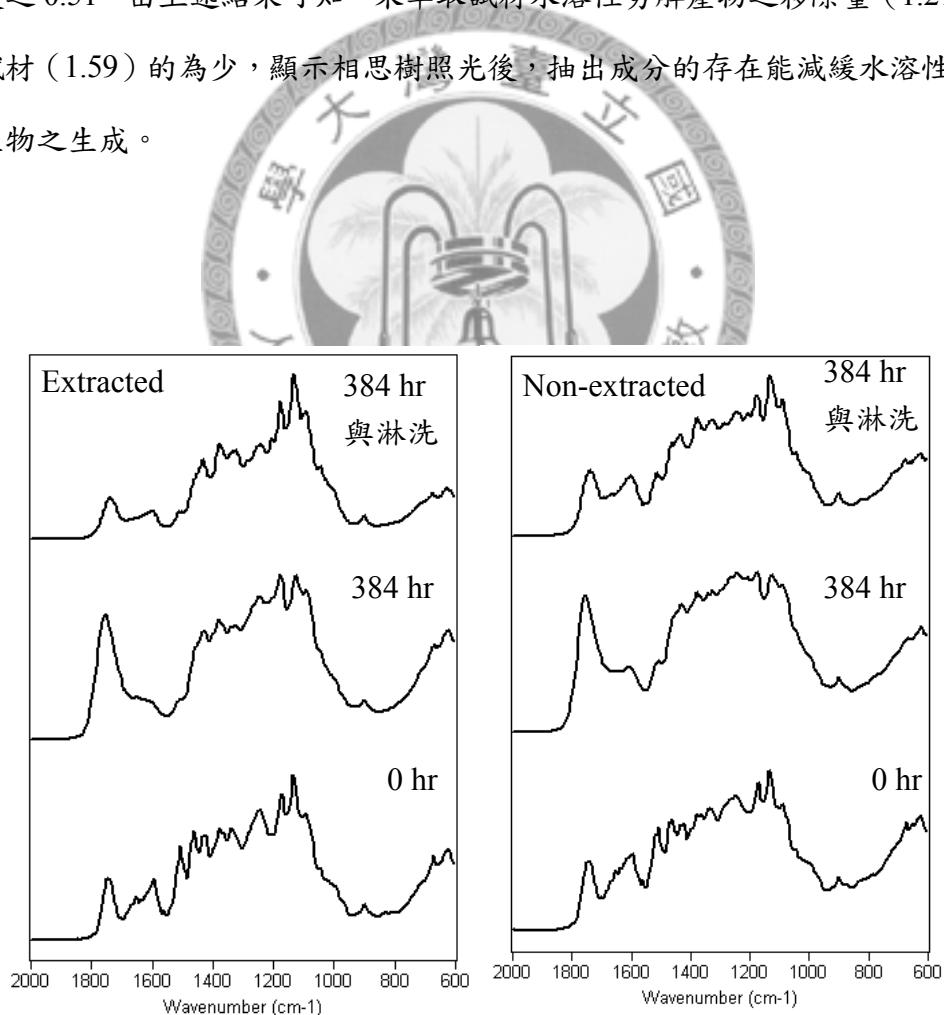


圖 53 照光 384 hr 後相思樹試材經由淋洗試驗後之 FTIR 圖譜

Fig. 53 FTIR spectra of irradiated *Acacia confusa* specimen after leaching test

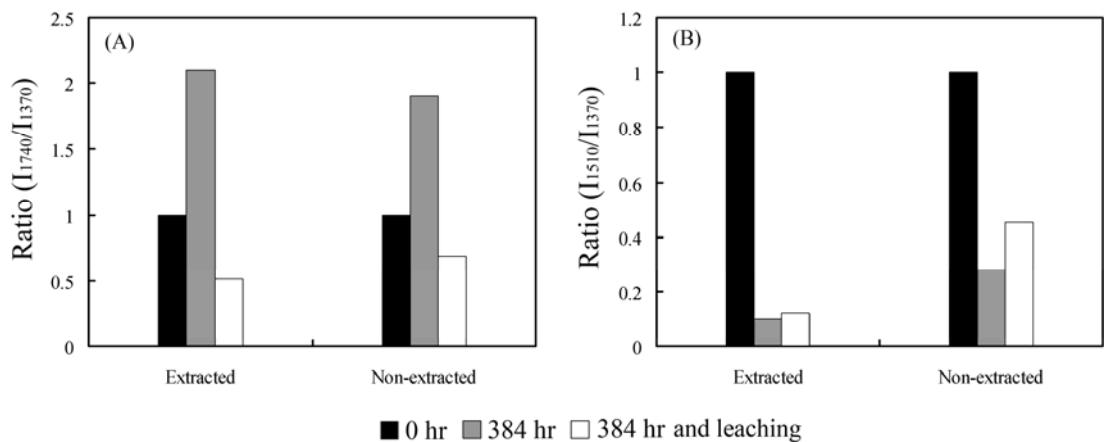


圖 54 相思樹試材經加速耐光與淋洗試驗後羰基化合物(A)與木質素(B)之FTIR
相對強度比值變化

Fig. 54 Changes in FTIR relative intensity ratio of carbonyl groups (A) and lignin (B) of *Acacia confusa* heartwood after lightfastness and leaching test

進一步比較已萃取相思樹試材經過照光與淋洗試驗後之木質素 FTIR 相對強度比值變化（圖 54B），可知經過照光 384 hr 與淋洗後之相對強度值 (0.12) 稍大於照光 384 hr 的相對強度值 (0.10)，顯示木材表面之水溶性物質被移除，使下層尚未參與反應之木質素裸露。此外，未萃取試材經過照光後及經過照光與淋洗試驗後之木質素相對強度比值（其值分別為 0.28 與 0.45）皆較已萃取試材的為大，顯示木材照光後，含有抽出成分之試材，因為抽出成分之保護作用，使光線能穿透至木材之深度相對較淺，且因為抽出成分亦會吸收光能，捕捉自由基，因此降低光線對木質素所造成之光氧化作用，進而減緩了木質素的降解，因此有較多的木質素殘留。

相思樹經照光與淋洗試驗後之 XPS 表面分析亦有相似的結果（圖 55）。當已萃取相思樹試材經過淋洗後（圖 55A），C4 相對百分比則由照光後之 13.2% 降低至淋洗後之 5.1%，顯示經過淋洗後已萃取試材表面之水溶性劣化物主要為羧酸類化合物；且因這些水溶性物質被移除，更多的纖維素、半纖維素與木質素裸露，因此 C1 之相對百分比會由照光後之 38.4% 增大至淋洗後之 45.7%，C2 之相對百分

比由照光後之 34.8% 增大為淋洗後之 35.5%。而經過淋洗後之未萃取試材，C4 相對比例由照光後之 11.0% 降低至淋洗後之 4.7%（圖 55B），顯示未萃取試材經過淋洗後亦有羧酸類水溶性劣化物質被移除；而 C1 之相對比例會由照光後之 44.7% 上升至淋洗後之 48.6%，C2 之相對百分比由照光後之 32.2% 僅上升至淋洗後之 32.9%，C3 之相對比則由照光後之 12.1% 稍微增加至淋洗後之 13.8%，顯示除了纖維素與半纖維素因劣化衍生物被移除而裸露外，仍有部分水不溶之光氧化抽出成分與木質素存在試材表面，因此使得淋洗後之 C1、C2 與 C3 相對百分比上升。綜合上述結果可知，當光劣化反應發生時，未萃取相思樹因抽出成分之保護，使木質素受光線影響程度減少，緩和木材之劣化，故減少水溶性劣解產物的生成。

而相思樹抽出成分在木材光氧化所扮演的角色，可由圖 56 得知。當木材受光線照射後，木質素會吸收其中的紫外光轉變成自由基，然而像是含有黃酮類化合物之抽出成分會藉由 Hydrogen exchange 捕捉這些自由基。Krishnamachari 等人（2002）以 Quercetin 模擬黃酮類化合物經由自由基反應捕捉活性氧，指出其主要反應的位置是在 B-ring 上的 *o*-Dihydroxyl Substituent 以及 C-ring 上的 Olefinic linkage。相思樹心材三種主要具有良好抗氧化活性之一的酚類抽出成分 Melanoxetin 於 B-ring 以及 C-ring 上皆和 Quercetin 一樣具有相同的化學結構，因此推測在光氧化反應中相思樹心材抽出成分可能會以相似的化學反應捕捉木質素自由基，產生 *o*-Quinone、*p*-Quinone 或寡聚物（如聚合型單寧）等反應衍生物，進而減緩木質素的劣化。

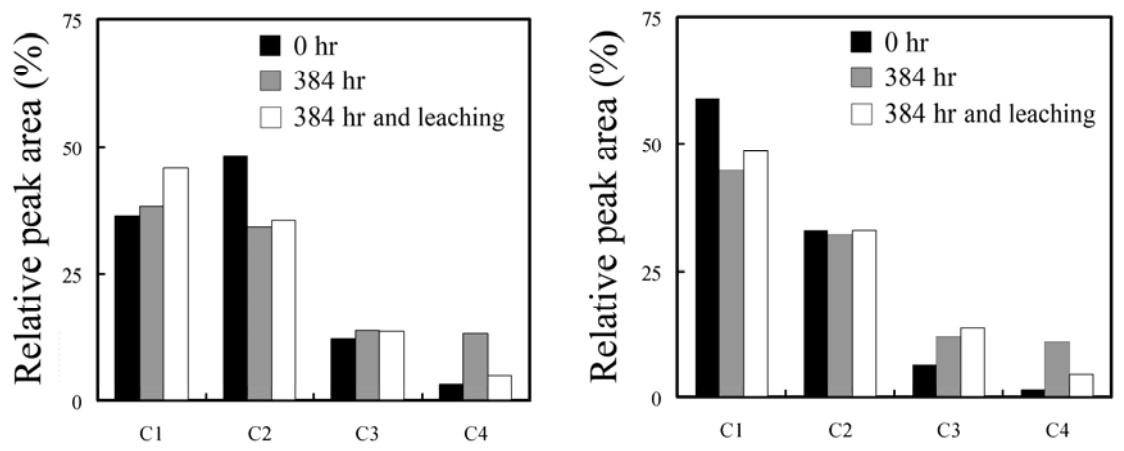


圖 55 已萃取 (A) 與未萃取 (B) 相思樹試材經加速耐光與淋洗試驗後之 XPS 相對比例變化

Fig. 55 Changes in XPS relative ratio of extracted (A) and non-extracted (B) *Acacia confusa* specimens after lightfastness and leaching test

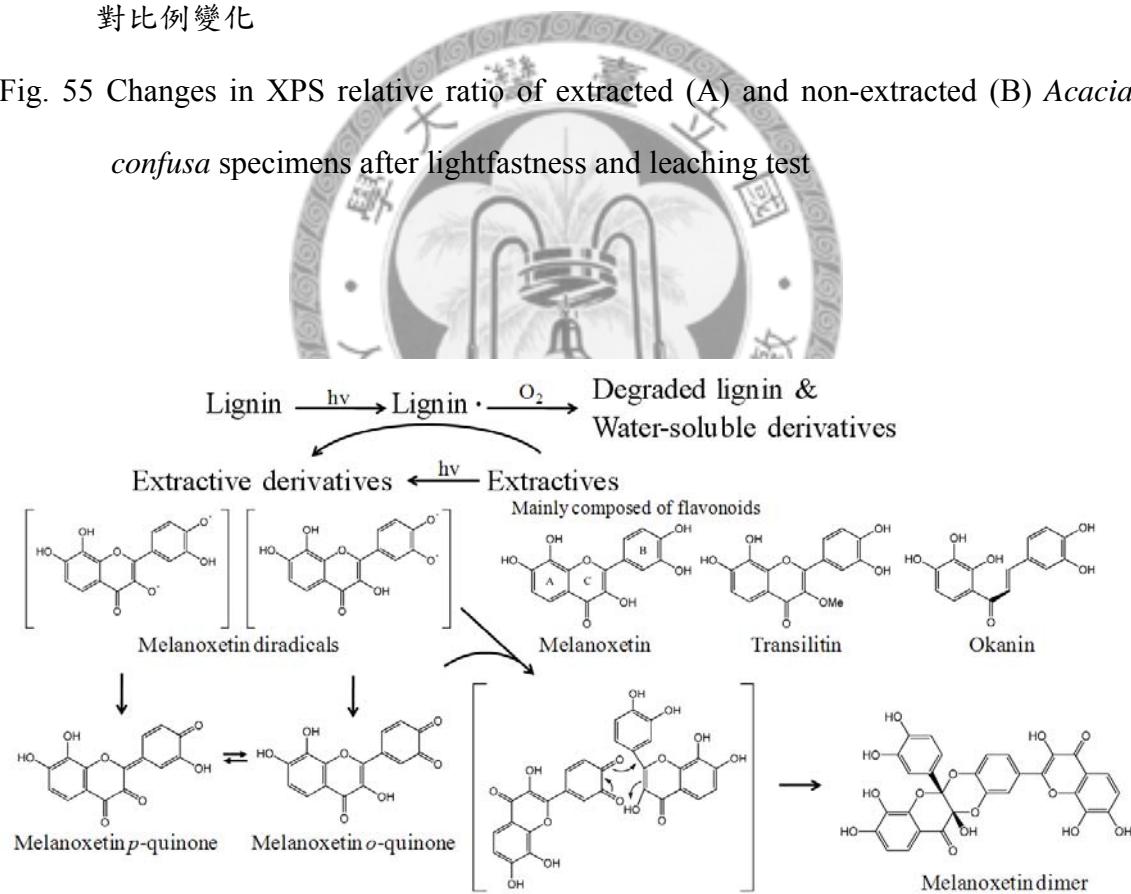


圖 56 相思樹心材抽出成分對木材光劣化的安定機制

Fig. 56 Proposed mechanisms for stabilizing effect of extractives on the photo-oxidation of *Acacia confusa* heartwood during UV irradiation

(六) 試材表面結晶指數變化

由表 16 可知，相思樹心材之相對 CrI 值皆會因照光而降低，顯示纖維素結晶度因照光而下降，進一步比較相思樹照光後之纖維素相對 CrI 值變化，發現未萃取相思樹照光 192 hr 後之相對 CrI 值下降至 0.49，已萃取相思樹之相對 CrI 值下降至 0.69，即未萃取相思樹之纖維素結晶度破壞較嚴重，但持續照光 384 hr 後，已萃取與未萃取相思樹的相對 CrI 值分別下降至 0.21 與 0.22，相思樹抽出成分對結晶度的影響已無明顯差異。上述結果顯示光劣化反應進行時，相思樹之抽出成分使心材纖維素之結晶度大幅降低，而此趨勢卻與先前探討柳杉心材照光後結晶度變化的結果相反，此可能是由於相思樹心材抽出成分大多為黃酮類與單寧類化合物（吳志鴻，2005），在光反應時可能會與纖維素或半纖維素上的羥基產生縮合反應，致使纖維素側鏈數量及長度增加，破壞原本規整之排列，因而使未萃取相思樹心材纖維素結晶度降低的較劇烈。

此外，比較已萃取相思樹與已萃取柳杉照光後結晶指數改變的情形可發現，已萃取相思樹在照光初期 (≤ 48 hr) 之結晶度降低程度較已萃取柳杉來的低，且緩和。一般而言，天然纖維素之結晶形式雖然皆為纖維素 I，但亦會因其晶格排列之差異而分為 I_α (Triclinic, 三斜晶系) 與 I_β (Monoclinic, 單斜晶系) 兩類 (Atalla and VanderHart, 1984; VanderHart and Atalla, 1984; Sarko and Muggi, 1974)。Newman (1994) 在探討針葉樹與闊葉樹纖維素結晶形式之差異中指出，針葉樹纖維素之結晶型態為 I_α ，與藻類及細菌相似；而闊葉樹則為 I_β ，與棉花和麻是相同類型。而 Heiner 等人(1995)進一步以分子動力學(Molecular dynamic)模擬此兩類 Cellulose I 之結晶行為，指出單斜晶系纖維素在(002)平面是互相平行的，然而三斜晶系纖維素卻非如此，因此單斜晶系纖維素有較多的氫鍵結合，故有較好的結晶強度（相差 8.7 kJ/mol cellbiose）。由此可推知，闊葉樹之纖維素結晶強度較針葉樹高，而結晶程度越高，其自由體積越少，反應性便隨之降低 (Rabek, 1995)，因此相思樹心材在照光初期之纖維素結晶度較柳杉心材降解的少。

表 16 相思樹心材經照光後之相對結晶指數之變化

Table 16 Changes in relative crystallinity index (CrI) of *Acacia confusa* heartwood after UV lightfastness test

Irradiation time (hr)	Relative crystallinity index (I_{1430}/I_{898})	
	Extracted	Non-extracted
0	1.00	1.00
24	0.93	0.81
48	0.92	0.66
192	0.69	0.49
384	0.22	0.21



伍、結論

為瞭解抽出成分對木材光劣化的影響並確定抽出成分在木材光劣化過程中所扮演的角色，柳杉與相思樹心材經醇苯萃取後，將已萃取與未萃取心材進行加速耐光試驗與淋洗試驗，除了測量心材表面之顏色變化，並利用傅立葉轉換紅外線光譜、紫外光/可見光光譜與光電子能譜儀器分析化學組成變化，進而對已萃取及未萃取心材之光劣化機制進行探討。

由表面顏色變化可知不含抽出成分之柳杉與相思樹的心材照光後皆會產生黃化的現象。其中，含有抽出成分之柳杉心材，其原本之紅色會因照光而逐漸褪色，材色亦會因此而逐漸黃化，但色差值增大之幅度較不含抽出成分之柳杉心材低；而含有抽出成分之相思樹心材，其原本之材色會更加深，雖然色差值變化較大，但經長時間照光後，其變化趨勢則較未含有抽出成分之試材緩和。由此可知，抽出成分存在時，短期內雖然會影響木材表面顏色變化，但卻可以緩和長期照光後的色差變化。

以傅立葉轉換紅外線光譜、紫外光/可見光光譜與光電子能譜儀分析結果得知，抽出成分會吸收部份光能而先行氧化或劣解，進而產生羥基、羧基以及羧酸基等有色劣化衍生物，因此緩和木質素的劣化，並減緩了水溶性羧基與醌類等劣化衍生物的產生。此外，由於木質素類型之差異，相思樹之木質素劣化程度會較柳杉大。

而柳杉與相思樹心材纖維素之結晶度皆因照光而降低，然而因柳杉與相思樹抽出成分種類不同，因此柳杉抽出成分能減緩心材照光後纖維素結晶度的下降，然而相思樹抽出成分卻會加速心材照光後纖維素結晶度的降低。

綜合上述結果可知，抽出成分之存在確實能減緩木材的光劣化，並減少水溶性劣解物的形成，但因抽出成分之差異，僅只有柳杉抽出成分能減緩心材照光後纖維素結晶度的降低。然而，本試驗之結果雖有助於了解抽出成分對木材光劣化之影響及其所扮演的角色，但因抽出成分之種類及結構實為複雜，且柳杉與相思樹之抽出成分光反應形式可能亦有差異，因此仍須更進一步地以純化合物進行試驗與探討，才能更明確的說明抽出成分在木材光劣化反應中的角色。



陸、參考文獻

王升陽（1994）台灣杉心材變色之研究—環境因子影響及易變色抽出成分之探討。
國立台灣大學森林學研究所碩士論文。71 頁。

王升陽、張上鎮、蘇裕昌、郭悅雄（1997）台灣杉抽出成分之研究。台灣大學農學院實驗林研究報告 11 (4): 67-81。

周佰隆（2002）紫外光硬化壓克力塗料對木材耐久性之改善。國立台灣大學森林學研究所碩士論文。150 頁。

吳志鴻（2005）相思樹心材具抗氧化及抗發炎成分之分析與鑑定。國立台灣大學森林學研究所博士論文。191 頁。

張上鎮（1984）木材用透明塗料的耐光性。林產工業 3 (4): 31-41。

張上鎮（1985）木質素在木材光劣化反應中的角色。林產工業 4 (2): 17-23。

張惠婷（2000）化學改質對木材耐久性之影響。國立台灣大學森林學研究所博士論文。206 頁。

張上鎮、王升陽（1995）抗白蟻性木材抽出成分之探討。林產工業 14(2): 161-171。

張上鎮、王升陽（2002）台灣杉抽出成分對木材性質之影響及其應用於醫療保健之潛力。中華林學季刊 35 (1): 91-103。

張上鎮、王升陽、吳季玲（1998）與木材顏色有關之抽出成分。林產工業 17 (2): 421-434。

鄭森松 (2000) 柳杉心材變色之研究—環境因子影響及易變色抽出成分之初探。

國立台灣大學森林學研究所碩士論文。70 頁。

善本知孝 (1983) 木材の色と變色。木材利用の化學 (今村博之等編)。共立出版株式會社 pp.204-214。

Abe, Z., K. Ode and J. Matsumura (1994) The color change of sugi (*Cryptomeria japonica*) heartwood from reddish brown to black I. Mokuzai Gakkaishi 40(10): 1119-1125.

Adler, E. (1977) Lignin chemistry – past, present and future. Wood Science and Technology 11(3): 169-218.

Andrady, A. L., S. H. Hamid, X. Hu and A. Torikai (1998) Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 46: 96-103.

Atalla, R. H. and D. L. VanderHart (1984) Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms. Science 223: 283-285.

Balogh, G. M. and A. B. Anderson (1965) Isolation of sequirins, a new phenolic compound from the coast redwood (*Sequoia sempervirens*). Phytochemistry 4: 565-576.

Barton, G. M. (1968) Significance of western hemlock phenolic extractives in pulping and lumber. Forest Products Journal 18: 76-80.

Boras, L. and P. Gatenholm (1999) Surface composition and morphology of CTMP fibers. Holzforschung 53(2): 188-194.

- Brown, A. G., J. C. Lovie and R. H. Thomson (1965) Ebenaceae extractives. Part I. Naphthalene derivatives from macassar ebony (*Diospyros celebica* Bakh). Journal of the Chemical Society 1965: 2355-2361.
- Chang, S. T., D. N. S. Hon and W. C. Feist (1982) Photodegradation and photoprotection of wood surface. Wood and Fiber Science 14(2): 104-117.
- Chang, S. T., S. Y. Wang, Y. C. Su and Y. H. Kuo (1999) Chemical constituents and mechanisms of discoloration of taiwania (*Taiwania cryptomerioides* Hayata) heartwood I. The structure reconfirmation and conversion mechanism of taiwanin A. Holzforschung 53: 142-146.
- Chang S. T., J. H. Wu, S. Y. Wang, P. L. Kan, N. S. Yang and L. F. Shyur (2001) Antioxidant activity of extracts from *Acacia confusa* bark and heartwood. Journal of Agricultural and Food Chemistry 49(7): 3420-3424.
- Colom, X., F. Carrillo, F. Nogues and P. Garriga (2003) Structure analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. Polymer Degradation and Stability 80(3): 543-549.
- Dellus, V., I. Mila, A. Scalbert, C. Menard, V. Michon and C. L. M. H. de Penhoat (1997a) Douglas fir polyphenols and heartwood formation. Phytochemistry 45: 1573-1578.
- Dellus, V., A. Sealbert and G. Janin (1997b) Polyphenols and colour of douglas fir heartwood. Holzforschung 51: 291-295.
- Dence, C.W. and S. Y. Lin (1992) Introduction. p.3. In S.Y. Lin and C.W. Dence eds. Methods in Lignin Chemistry. Springer Verlag, Heidelberg. 578 pp.

Evans P. D., A. F. A. Wallis and N. L. Owen (2000) Weathering of chemically modified wood surfaces. *Wood Science and Technology* 34(2): 151-165.

Fardim, P. and N. Duran (2002) Surface chemistry of eucalyptus wood pulp fibers: effects of chemical pulping. *Holzforschung* 56(6): 615-622.

Forsskåhl, I. (2000) Brightness reversion. pp. 279-332. *In* P. Stenius ed. Forest Products Chemistry. Fapet Oy, Helsinki. 350 pp.

Fracheboud, M., J. W. Rowe, R. W. Scott, S. M. Fanega, A. J. Buhl and J. K. Toda (1968) New sesquiterpenes from yellow wood of *Slippery elm*. *Forest Products Journal* 18: 37-40.

Funaoaka, K., Y. Kuroda, Y. Kai and T. Kondo (1963) On the phenolic constituents from *Cryptomeria japonica* D. Don. I. Isolation and a few characteristics of two phenolic substances. *Mokuzai Gakkaishi* 9(4): 139-141.

Gurudutt, K. N. and T. R. Seshadri (1974) Constitution of the santalin pigments A and B. *Phytochemistry* 13: 2845-2847.

Hayoz, P., W. Peter and D. Rogez (2003) A new innovative stabilization method for the protection of natural wood. *Progress in Organic Coatings* 48(2): 298-309.

Heitner, C. (1993) Light-induced yellowing of wood-containing papers. pp. 2-22. *In* C. Heitner and J. C. Scaiano eds. *Photochemistry of Lignocellulosic Materials*. American Chemistry Society, Washington D.C. 223 pp.

Heiner, A. P., J. Sugiyama and O. Teleman (1995) Crystalline cellulose I _{α} and I _{β} studied by molecular dynamics simulation. *Carbohydrate Research* 273(2): 207-223.

- Ikan, R. (1991) Natural Products. Academic Press, Inc., San Diego. 360 pp.
- Imai, T., K. Tanabe, T. Kato and K. Fukushima (2005a) Localization of ferruginol, a diterpene phenol, in *Cryptomeria japonica* heartwood by time-of-flight secondary ion mass spectrometer. *Planta* 221(4): 549-556.
- Imai, T., M. Sato, N. Takaku, S. Kawai, H. Ohashi, M. Nomura and M. Kushi (2005b) Characterization of physiological functions of sapwood IV: formation and accumulation of lignans in sapwood of *Cryptomeria japonica* (L.f.) D. Don after felling. *Holzforschung* 59(4): 418-421.
- Imamura, H. (1989) Contribution of extractives to wood characteristics. pp. 843-860. In J. Mann *et al.*, eds. Natural Products of Woody Plants. Springer-Verlag Co., Berlin. 1242 pp.
- Jaeger, C., A. Nourmamode and A. Castellan (1993) Photodegradation of lignin: A photochemical study of phenolic coniferyl alcohol lignin model molecules. *Holzforschung* 47: 375-390.
- Kai, Y. (1965) On the phenolic constituents from *Cryptomeria japonica* D Don. III. The structure of sugiresinol. *Mokuzai Gakkaishi* 11(1): 23-26.
- Kai, Y. and M. Shimizu (1968) On the phenolic constituents from *Cryptomeria japonica* D Don. IV. The structure of sugiresinol. *Mokuzai Gakkaishi* 14(8): 425-429.
- Kai, Y., H. Kuroda and F. Teratani (1972) On the phenolic constituents from *Cryptomeria japonica* D Don. V. Hydroxysugiresinol and coloration of heartwood. *Mokuzai Gakkaishi* 18(6): 315-321.

Kai, Y. and F. Teratani (1977) Studies on the color of heartwood of sugi (*Cryptomeria japonica* D Don). I. Characterization and content of methanol insoluble pigment in heartwood. *Mokuzai Gakkaishi* 23(10): 499-503.

Kai, Y. and E. P. Swan (1990) Chemical constituents contributing to the color of western red cedar heartwood. *Mokuzai Gakkaishi* 36: 218-224.

Kai, Y. (1991) Chemistry of extractives. pp.215-255. In D. N. S. Hon and N. Shiraish eds. *Wood and Cellulosic Chemistry*. Marcell Dekker Inc., New York. 914 pp.

Kataoka, Y., M. Kiguchi, R. S. Williams and P. D. Evans (2007) Violet light causes photodegradation of wood beyond the zone affected by ultraviolet radiation. *Holzforschung* 61(1): 23-27.

Kawamura, F., M. Miyachi, S. Kawai and H. Ohashi (1998) Photodiscoloration of western hemlock (*Tsuga heterophylla*) sapwood III. Early storage of photodiscoloration reaction with lignans. *Journal of Wood Science* 44: 47-55.

King, H. G. C. and T. White (1961) The colouring matter of *Rhus cotinus* wood. *Journal of the Chemical Society* 1961: 3538-3539.

Krishnamachari V, Levine LH and Paré PW (2002) Flavonoid oxidation by the radical generator AIBN: a unified mechanism for quercetin radical scavenging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 4357-4363.

Kuo, Y. H., J. S. Shin, Y. T. Lin and Y. T. Lin (1979) 6 β -Acetoxy-7 β -hydroxyroleanone, a new compound from *Taiwania cryptomerioides* Hayata. *Journal of Chinese Chemical Society* 26: 71-73.

Kuo, Y. H., Y. T. Lin and Y. T. Lin (1987) Two new diterpenes 6β -hydroxy- 7β -methoxyroyleanone and 6β -acetoxy- 7β -methoxyroyleanone from the bark of *Taiwania cryptomerioides* Hayata. Chemistry Express 2: 217-220.

Kuo, M. L. and N. Hu (1991) Ultrastructural changes of photodegradation of wood surface exposed to UV. Holzforschung 45(5): 347-353.

Maruyama, S., F. Ishiguri, M. Andoh, Z. Abe, S. Yokota, K. Takahashi and N. Yoshizawa (2001) Reddening by UV irradiation after smoke-heating in sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) black heartwood. Holzforschung 55(4): 347-354.

Morgan, L. W. W. and R. J. Orsler (1967) Rhodesian teak tannin. Phytochemistry 6: 1007-1012.

Morgan, L. W. W. and R. J. Orsler (1968) The chemistry of color changes in wood. Holzforschung 22: 11-16.

Müller U., M. Ratzsch, M. Schwanninger, M. Steiner and H. Zobl (2003) Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. Journal of Photochemistry and Photobiology. B: Biology 69(2): 97-105.

Nelson, M. K. and 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.

Newmen, R. H. (1994) Crystalline Forms of Cellulose in Softwoods and Hardwoods. Journal of Wood Chemistry and Technology 14(3): 451-466.

Nzokou, P. and P. Kamdem (2005) X-ray photoelectron spectroscopy study of red oak

(*Quercus rubra*), black cherry (*Prunus serotina*) and red pine (*Pinus resinosa*) extracted wood surfaces. Surface and Interface Analysis 37(8): 689-694.

Pandey, K. K. (2005) Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. Polymer Degradation and Stability 90(1): 9-20.

Pandey, K. K. and T. Vuorinen (2008) UV resonance raman spectroscopic study of photodegradation of hardwood and softwood lignins by UV laser. Holzforschung 62(2): 183-188.

Pietta, P. G. (2000) Flavonoids as antioxidant. Journal of Nature Product 63(7): 1035-1042.

Rabek, J. F. (1995) Physical aspects of the photodegradation of polymers. p. 18. In J. F. Rabek ed. Polymer Photodegradation: Mechanisms and Experimental Methods. Chapman & Hall, London, 664 pp.

Roux, D. G. and S. E. Drew (1965) Structural factors associated with the redness induced in certain condensed tannin by sunlight or heat. Chemistry and Industry 1965: 1422-1446.

Shibata, Y., Y. Kai and T. Kondo (1963) On the Phenolic constituents from *Cryptomeria japonica* D Don. II. On quantitative determination methods of the phenols. Mokuzai Gakkaishi 9(4): 142-145.

Sinn, G., A. Reiterer and S. E. Stanzl-Tschegg (2001) Surface analysis of different wood species using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Journal of Materials Science 36(19): 4673-4680.

Suzuki, R., Y. Matsuyuki, T. Imai, M. Sakurai, J. M. H. de Jesus, S. K. Ozaki, Z. Finger and K. Fukushima (2008) Characterization and antioxidant activity of Amazonian woods. *Journal of Wood Science* 54: 174-178.

Sarko, A. and R. Muggli (1974) Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides.

III. *Valonia Cellulose and Cellulose II*. *Macromolecular* 7: 486-494.

Takahashi, K. and K. Mori (2006) Relationships between blacking phenomenon and norlignans of sugi (*Cryptomeria japonica*) heartwood III: coloration of norlignans with alkaline treatment. *Journal of Wood Science* 52(2): 134-139.

Tanaka, N., M. Yasue and H. Imamura (1966) The quinonoid pigments of *Mansonia altissima* wood. *Tetrahedron Letters* 24: 2767-2773.

Taylor, L. P and Eric Grotewold (2005) Flavonoids as developmental regulators. *Current Opinion in Plant Biology* 8: 317-323.

Timell, T. E. (1967) Recent Progress in the Chemistry of Wood Itemicelluloses. *Wood Science and Technology* 1(1): 45-70.

Tolvaj, L. and K. Mitsui (2005) Light source dependence of the photodegradation of wood. *Journal of Wood Science* 51(5): 468-473.

VanderHard, D. L. and H. R. Atalla (1984) Studies of Microstructure in Native Celluloses Using Solid-state ^{13}C NMR. *Macromolecules* 17: 1465-1472.

Wang, S. Y., J. H. Wu, L. F. Shyur, Y. H. Kuo and S. T. Chang (2002) Antioxidant activity of abietane-type diterpenes from heartwood of *Taiwania cryptomerioides* Hayata. *Holzforschung* 56(5): 487-492.

Wang, S. Y., H. N. Chang, K. T. Lin, C. P. Lo, N. S. Yang and L. F. Shyur (2003) Antioxidant properties and phytochemical characteristics of extracts from *Lactuca indica*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 51(5): 1506-1512.

Wang, S. Y., J. H. Wu, S. S. Cheng, C. P. Lo, H. N. Chang, L. F. Shyur and S. T. Chang (2004) Antioxidant activity of extracts from *Calocedrus formosana* leaf, bark, and heartwood. Journal of Wood Science 50(5): 422-426.

Williams, D. H. (1995) Ultraviolet and visible spectra. pp. 1–28, 46–48. In D.H. Williams and I. Fleming eds. Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. McGraw-Hill, London. 329 pp.

Williams, R. S. (2005) Weathering of wood. pp. 139-185. In R. M. Rowell ed. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. CRC Press, Florida, 487 pp.

Wu J. H., Y. T. Tung, S. Y. Wang, L. F. Shyur, Y. H. Kuo and S. T. Chang (2005) Phenolic antioxidants from the heartwood of *Acacia confusa*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 53(15): 5917-5921.

Yoshimoto, T. and M. Samejina (1977) Rengas wood extracts relating to light induced reddening. Mokuzai Gakkaishi 23: 601-604. (in Japanese)