

林業資材加值化應用於支援農業保鮮體系之應用潛力

林柏亨¹、林振榮¹、徐健國²

前言

農產品保鮮一直是農業產銷重要課題，將農產品保存在終端消費者可接受之品質範圍內，這段時間長短將影響生產者提供給拍賣市場的良率、終端銷售通路販售成本與儲架期間、消費者賞味期限等，最終反映到消費者購買意願。臺灣負有水果王國盛名，相較於溫帶水果耐儲運，熱帶地區水果不耐儲運特性導致在儲運過程中增加保鮮之困難度。

臺灣農產品外銷至國外需要相關技術維持儲運期間水果成熟程度及符合進口國當地檢疫法規，保鮮過程中如有些微差錯恐將造成整批過熟或腐爛導致貨物無法進口之損失。為了確保外銷儲運過程中農產品保持一定的品質，並依照不同之生理特性導入保鮮關鍵技術，部分高單價農產品生理條件特殊，無法併櫃方式處理，須以獨立櫃體搭配特殊微環境調控技術，針對氣體成分組成及溫溼度做精密調控。

更年性果實在後熟過程中會自體產生一種植物激素——乙烯，去誘使果實後熟散發出更多乙烯，因此控制乙烯在微環境濃度是儲運過程中保鮮之重要手段，可藉由去除或降低微環境濃度達成減緩果實後熟速度。目前現行有效去除或降低乙烯濃度可使用化學強氧化劑去除、化學藥劑抑制植物乙烯受體、物理性吸附等方式，但社會大眾對食品安全重視程度日益增長，保鮮方式應朝以更

環保、安全、減少化學藥劑使用方向發展。

木質材料係為多孔質材料，主要以纖維素、半纖維素及木質素等所構成，其孔隙為林木生長時分化出的輸送組織，存在於細胞腔與間隙等，具有吸附水分性質。前人研究指出，木竹質材料為主要以纖維素、半纖維素及木質素等所構成之生物材料，在惰性氣體環境下加以一定以上溫度，這些生物材料藉由進行熱裂解在材料內產生微小孔隙，使材料內的表面積增加，進而賦予吸附其他物質的能力，所產生的材料將有應用於農業保鮮之潛力，並且可導入循環經濟模式開發高附加價值應用，減少傳統燃燒處理方式，將有望協助產業界去化木質剩餘資材之困擾，妥善利用再生資源。本文初步探討林業資材炭化機制及木質多孔性材料性質評估方式等，期有助於本土木竹質多孔性炭材應用在提升農業保鮮層面發展。



多孔性炭材應用於蔬果保鮮層面。(林柏亨 攝)

林業試驗所・¹森林利用組、²木材纖維組

木質多孔性材料其炭化過程

木質多孔性炭材為富含碳的多孔固體，原料來自於生物質(如椰子殼、木材及農業廢棄物等)，反應溫度介於300~900°C，且過程中是處於無氧環境中熱解形成生物炭，可做為固態燃料，或與土壤摻配使用改善土壤養分、保水能力，具有固碳作用可減少溫室氣體。木質多孔性炭材使用歷史相當悠久，最早可以追溯到2千年之久，在亞馬遜河流域中有富含生物炭的黑土，具有氮、磷、鉀、鈣等營養成分，另外富含多環芳香結構有機物，具有良好固碳力，近年來逐漸受到重視。其因表面積大、多孔結構、表面官能團和高礦物質含量，木質多孔性炭材已被用做水和空氣污染物的吸附劑。

炭化係將含碳原料經熱裂解(pyrolysis)過程，即在缺氧環境下加熱，使原料裂解成低分子化合物及碳的殘留物，在熱解過程中，所用原料種類、熱解溫度、溫度上升速率、熱解時間及連續或批次操作，均可能影響熱分解產物成分及碳之含量。木質纖維材料加熱後之現象與其性質，依加熱溫度之不同，可區分為五種現象：當溫度為100°C~200°C時為熱劣化(thermal degradation)；160°C~450°C時為熱裂解(thermal decomposition)；350°C~800°C時為炭化(charcoalization)；600°C~1800°C為碳化(carbonization)；1600°C~3000°C時為石墨化(graphitization)。

由於生物質是一種相當複雜的材料，除了萃取物(單寧、脂肪酸、樹脂等)和無機鹽灰分以外，主要是由纖維素、半纖維素及木質素組成。纖維素是生物質中相當重要的元素，其在木材化學組成中所占比例相當高。



木竹質多孔性炭材外觀。(林柏亨 攝)

木質素主要轉變步驟發生在200~400°C之大的溫度範圍內，最高分解速率在360~400°C之間。揮發性化合物釋放反應主要由多碳鏈之間碳-碳鍵的裂解及芳香環的甲氧官能基取代不穩定性所導致。在炭化過程中，炭化包括碳骨架重新排列成多環芳族結構。由重排反應釋放之揮發性化合物大多是低重量的不凝凝氣體。生物質在800°C以前的主要反應是熱裂解，而高於800°C的主要反應是炭化。

木質多孔性材料特性

多孔材料之孔形狀大概可以符合以下三種基本孔洞近似形態：圓柱形、墨水瓶裝和狹縫形孔。另根據主要的孔徑，多孔固體材料按IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)分類如下：

i. 大孔(Macropore)

孔洞直徑大於50 nm，又稱為導入孔、擴散孔或傳輸孔，為物質傳輸的主要通道。

ii. 中孔(Mesopore)

孔洞直徑介於2~50 nm，通常多孔性固體之吸附均被該孔洞及更小的孔洞所支配。

iii. 微孔(Micropore)

孔洞直徑小於2 nm，具有較大之比表面積和孔體積。

多孔性材料的孔橫截面形狀像是圓柱狀或矩狀，有時是不規則的。就表面積和孔體積而言，孔洞結構是多孔性材料重要特性，多孔性材料孔徑要求通常取決於應用類型，例如：大孔(>50 nm)範圍內需更大孔，以避免液體擴散到中孔(2~50 nm)及微孔(< 2 nm)區域。在氣相應用中，中孔和微孔區域的孔體積是合適的，微孔基本上占主要表面積，而大孔則做為通向微孔的通道。所有的多孔性材料孔徑分布基本上取決於所用的活化劑參與程度，孔徑形狀和大小取決於活化機制。多孔性材料孔隙度受其原料影響，但孔徑分布取決於活化方法，即使是相同原料，也可以產生出具有不同孔隙特性之多孔性材料，這可以通過改變操作參數和活化方式來實驗。總結來說，原料和炭化及活化條件是影響所得炭材孔隙率類型的最重要因素。

木質原料中生物碳孔隙度隨生產溫度的變化而改變，未經處理的木材孔隙度根據木材的類型有所不同，但孔隙率大約50%~55%之間，Plötze研究所提出24種不同木材的平均孔隙率，增加的熱解溫度導致最終產物的更高孔隙率。對於850°C最大孔隙率可以達到72%，草本類孔隙明顯高於木質多孔性炭材，在350°C~700°C之間的溫度條件處理下，其孔隙率高於80%，在此範圍溫度中木材裡的高含量半纖維素會在較低的溫度下分解，因此在350°C以下，孔隙率快速增加。觀察炭化溫度對孔隙率做圖可以看出木質生物碳孔隙在該溫度範圍內沒達到穩定，可推測木質素的緩慢分解對更高處理溫度可能導致更多的孔隙。儘管如此，在較高溫下，仍觀察到固體基質收縮狀態，這就表示多孔性炭材的孔隙

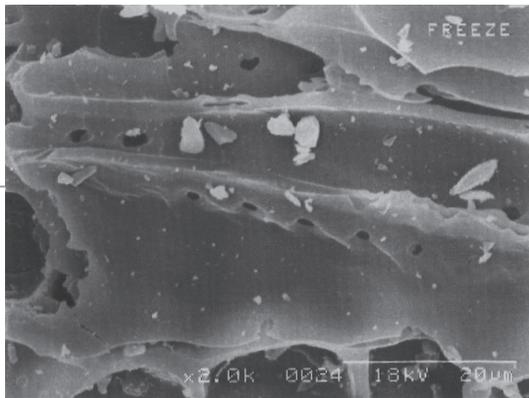
和表面積隨熱解溫度而有很大變化。另外，隨著溫度從500°C到900°C，生物炭孔率從0.056增加到0.099 cm³g⁻¹，表面積從25.4增加到67.6 m²g⁻¹。但表面積與孔隙率未必隨溫度增加而增加，在許多特殊情況下，有時高溫下產生的生物炭反而顯示出較低的表面積和孔隙率，如小麥秸稈在700°C與600°C相比(363 vs. 438 m²g⁻¹)，700°C所生產的小麥秸稈生物炭表面積減少，在600°C與550°C (5.99 與 8.45 m²g⁻¹)，導致孔隙率低或因高溫，焦炭可能破壞或堵塞生物炭的多孔結構，導致表面積減少。

木質多孔性材料性質評估方式

富含纖維素、半纖維素及木質素之林業資材因處理環境溫度上升，伴隨產生的熱裂解等一系列過程，所產生的材料性質上的變化，如材料表面官能基組成改變、表面型態變化、孔隙生成所造成比表面積變化等，這些改變是無法用肉眼或是大尺度的量測工具直接可以觀測，需藉由專門做為量測材料細微變化的儀器將收集到的電子訊號轉換成吾人可理解的訊息再進行材料行質分析，以下將介紹常用於評估多孔性炭材之評估方式：

(1) 多孔性炭材比表面積與孔隙分布分析

比表面積為單位質量固體的總表面積 (specific surface area, m²/g)，而孔隙分布表示材料固體表面孔體積對孔半徑的平均變化率。一般多使用吸附法。常見為氮吸附法，BET法是氮吸附法的一種。BET法是根據S. Brunauer、P. H. Emmett 及E. Teller等三人所提出的多層分子等溫吸附關係公式，測定多孔性炭材之比表面積與孔隙。氮吸附法測定固體比表面積



木竹質多孔性炭材表面掃描式電子顯微鏡影像。
(林柏亨 攝)



本土木質剩餘資材經厭氧熱裂解後所製成之多孔性炭材。
(林柏亨 攝)

和孔徑分布是依據氣體在固體表面的吸附規律來推算。平衡吸附量隨壓力而變化的曲線稱為吸附等溫線，對吸附等溫線的研究與測定不僅可以獲取有關吸附劑和吸附質性質的資訊，還可以計算固體的比表面積和孔徑分布。

(2) 多孔性炭材表面影像觀察

使用掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)，一般光學顯微鏡受到可見光波長限制，無法觀察200 nm以下之顯微構造，為滿足人類探索更小尺度的世界，藉由降低光源波長以及增加透鏡折射率方式，用高能電子取代可見光進而大幅度提升解析度。其影像產生方式是以高能電子撞擊表面鍍金之樣品，藉由感測器可捕捉到二次電子或散射電子之訊號進而形成影像。試樣處理則是選取適當大小具有斷面之生物炭以 $105 \pm 1^\circ\text{C}$ 烘至絕乾後，以雙面膠固定於試樣台上，以發射式鍍膜儀進行鍍金膜。將處理好之生物炭試樣置入電子顯微鏡中，抽真空後以進行物體表面三維空間之微細結構觀察。

(3) 多孔性炭材表面官能基組成

使用傅立葉轉換紅外光譜儀(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)，半衰減全反射式紅外線光譜(ATR-FTIR)為傅立葉轉換

紅外光譜儀其中一種量測方式，是一種目前應用最多及樣品處理最簡單的量測方式。半衰減全反射式晶體最常使用硒化鋅晶體，耐酸鹼度不佳，硬度比鑽石差，但有價格上的優勢。半衰減全反射式紅外線光譜可應用於觀察炭材表面官能基之定性測定，紅外線光束經由照射樣品反射後，與原本光束產生之干涉圖之差異，再經過傅立葉轉換，產生紅外線吸收光譜。

木質多孔性材料之應用

國內外學者如陳靜修等人的研究指出，以漂流木為原料經不同燒製溫度產生之木炭可做為蔬果保鮮使用；Bailén等人研究指出，通過浸漬鈹顆粒活性炭去除乙烯；Amirah等人則將棕櫚仁殼等幾種不同原料所製成之多孔性炭材與香蕉密封在一起，結果可延遲其更年峰出現的時間，延緩香蕉熟成，皆提出利用多孔性炭材之吸附能力捕捉更年性水果所釋放之乙烯，藉此可達成農產品延緩後熟之目的，亦證明捕捉乙烯為一適當之減緩農產品成熟之有效策略之一。

因此就臺灣常見三種硬木進行不同溫度炭化，經粉碎機粉碎並取定量40~60 mesh的炭化粉粒與尚未成熟香蕉置於一密閉容器中進行試驗，由對照組可以得知，比對國際香蕉果皮轉色卡對照香蕉成熟程度，在第一天所有香

Treatments \ Day	1	2	7	13	14
Control	 3	 5	 6	 7	 7
Treatment 1	 3	 4	 4	 4	 4
Treatment 2	 3	 6	 6	 7	 7
Treatment 3	 3	 5	 5	 7	 7

利用不同炭材進行香蕉減緩後熟試驗，藉由比對香蕉色卡瞭解果皮轉色程度，對照組無添加炭材。(林柏亨 攝)

蕉轉色程度為3，果皮皆呈未成熟之青綠色。在無添加多孔性炭材之對照組，香蕉顏色轉變快速，在試驗進行第二天就達到轉色程度5，反觀其他有添加木質多孔性炭材實驗組，其顏色變化皆較對照組慢，分析容器內乙烯含量也低於對照組，其中處理1延緩香蕉色變效果最好，顏色變化並不明顯，結果表明木質多孔性材料具有做為延緩採後香蕉後熟之效果，但因原料性質與製程之差異，仍需藉由試驗找出針對不同果品最合適之處理方式。

提升價值取代廢棄

臺灣每年約產生約90萬公噸之木竹剩餘資材，其中僅5%有經過回收處理再利用，高達八分之三之木竹剩餘資材直接廢棄，且這些剩餘資材除處理困難常造成產業界困擾，日益嚴格的排放標準使得傳統燃燒方式衍生更多空氣污染防治成本，造成業者傾向將剩餘資材直接廢棄方式處理，惡性循環下這些剩於資材

將衍生環境問題，倘如能導入循環經濟模式，開發高附加價值應用取代傳統燃燒亦或是直接廢棄方式，將林業剩餘資材轉換成支持農產品保鮮體系新式資材，可望增加國內林業競爭力並同時達成減容減廢環境保護之功效。

本文介紹林業資材多孔性材料形成機制、特性、性質、常用評估方式等初步探討林業資材加值化應用於支援農業保鮮體系之應用潛力，國內外學者已對多孔性炭材進行減緩水果後熟相關的研究，試驗亦證實於儲運香蕉容器中添加多孔性炭材具有減緩香蕉後熟速率，結果與前人研究成果大致相符。臺灣為海島國家，並無太多之天然資源，林業剩餘資材應可將傳統線性經濟模式引入循環經濟模式概念，將傳統直接掩埋及燃燒林業剩餘資材方式轉換為支持開發農產品保鮮體系新式資材，使資源妥善應用，並可望提升產業的競爭力。♻️

(參考文獻請逕洽作者林柏亨，e-mail: afarmer@tfri.gov.tw)