

# 木材剩余物的木酢液制备及其成分分析

母军 于志明 李黎 周文瑞

(北京林业大学材料科学与技术学院)

**摘要:**为了解以木材剩余物为原料的木酢液制备特性和木酢液的成分组成,采用电控炭化反应釜进行调制试验,分析了不同材料和调制温度下的生成物组成。并采用GC-MS对木酢液的成分组成进行分析,同定出有机酸、酚、醛、酮、酯等38种有机成分,对主要组成成分进行定量分析。结果表明,采用杉木调制的针叶材木酢液,与采用杨木调制的阔叶材木酢液,其酚类成分的组成含量存在一定的差别,这与原料木素的组成成分有一定的相关性,通过其特征谱图可以对混合木质来源材料制取的木酢液进行评价和分析。

**关键词:**木酢液;木材剩余物;木材热解;成分组成

**中图分类号:** S781.41, TQ351 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1522(2008)02-0129-04

MU Jun; YU Zhi-ming; LI Li; ZHOU Wen-rui. **Preparation and analysis of wood vinegar with wood residues.** *Journal of Beijing Forestry University* (2008) 30(2) 129-132 [Ch, 12 ref.] College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, 100083, P. R. China.

Wood vinegar was produced in charcoal furnace with wood residues. The process and product of wood vinegar with different materials and temperatures were supervised to know the characters of preparation process of wood vinegar with wood residues and its composition. The components of gained wood vinegar were analyzed with GC and GC-MS. Thirty-eight kinds of organic compounds were identified including organic acids, phenols, aldehydes, ketones and esters, etc. The results showed that phenolic composition of wood vinegar from firs was different from that of wood vinegar from poplar, which revealed that the phenolic composition of wood vinegar had some correlations with lignin composition of raw material. Wood vinegar made with wood residues could be analyzed and evaluated by its special chromatograms.

**Key words** wood vinegar; wood residues; wood pyrogenation; composition

木酢液是木材干馏时生成的蒸汽气体混合物经过冷凝冷却而回收的液态产物的总称。其主要成分是水 and 有机酸、酚、醛、醇、酯等小分子有机物<sup>[1]</sup>。

木酢液一般是以木材加工剩余物为原材料,在加工机制木炭和普通木炭的同时收集的冷凝液。木材剩余物具有广泛的来源,从森林采伐剩余物、原木造材剩余物到木材加工剩余物,包含各种形式的废弃木质制品和木质纤维制品。据统计,各种废弃物可以占到原木材积的50%<sup>[2]</sup>。生产木炭是深度利用木材剩余物的有效途径,可获得具有较高附加值的木炭,可收集木酢液和木煤气,使木材剩余物得到最完全的利用。

作为一种天然林产品的副产物,木酢液广泛地

应用于化工业、林业、农业、畜牧业、食品加工业与医药卫生业。根据生产经验与相关实验研究,已发现木酢液具有促进植物生长<sup>[3-6]</sup>、抑菌<sup>[7]</sup>、防腐<sup>[8]</sup>等多种作用。目前,国内外对木酢液在农业上的研究还处于起步阶段,木酢液的各项性能正逐渐得到认识,其调制方法、精制方法、使用方法、主要组成成分和作用成分有待深入研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

实验材料包括速生针叶材杉木(*Cunninghamia lanceolata*)、人工林树种杨木(*Populus*)和混合材料木材剩余物。炭化采用电加热反应釜,反应釜内径

收稿日期:2007-03-28

<http://www.bjfujournal.cn>, <http://journal.bjfu.edu.cn>

基金项目:北京市教委共建项目(XK100220556)、中国博士后科学基金(34020)。

第一作者:母军,博士,讲师。主要研究方向:木质生态材料。电话:010-62338138 Email: mujun222@sina.com 地址:100083北京林业大学材料科学与技术学院。

219 mm。炭化温度设为 450 和 550℃,升温速度设置为 100 和 150℃/h,保持时间均为 1 h。热电偶监控釜外、釜内炭化温度。采用水冷却,冷凝收集木酢液,与竹酢液(产自广西桂林)进行比较。

## 1.2 物理化学性质

对木酢液的比重、pH 值、酸度、溶解焦油含量进行测试。木酢液的比重用 10 mL 比重瓶测试,pH 值采用数字酸度计测试。0.1 mol/L 氢氧化钠滴定酢液,用乙酸换算有机酸占酢液的重量百分含量作为木酢液的酸度。溶解焦油含量以 120℃ 条件下干燥残留物重量占试样重量的百分比计算。

## 1.3 成分分析

对木酢液进行乙醚抽提得到乙醚抽出木酢液,采用美国产热电气相色谱-质谱联用仪对试样进行

成分分析。气相色谱条件:选用 DB-1 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),柱温 60℃,保持 4 min 后,以 5℃/min 速度升温至 230℃。载气为氦气,进样量 1.0 μL,分流比为 80:1。进样口温度 250℃。质谱条件:EI 源,电子能量 70 eV。通过气质联用(GC-MS)对木酢液的成分构成进行定性分析,并采用面积归一法对木酢液的成分进行相对含量计算。

## 2 结果与分析

### 2.1 木酢液的调制

采用电加热反应釜进行木酢液的调制(图 1)。木材热解生成的烟气经水冷却,冷凝收集。不凝气体经洗气瓶进入湿式流量计进行气体计量。

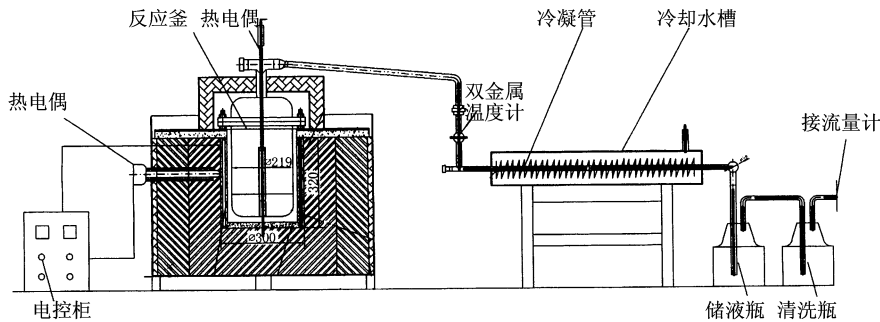


图 1 炭化设备

FIGURE 1 Carbonization equipment

木材剩余物的炭化热解过程如图 2 所示。反应釜的温度在 120℃ 以内,釜外温度升温快于釜内温度;超过 120℃,釜内温度超过釜外,并在 250℃ 以后,釜内温度明显快速上升。据研究,木质材料热解在达到 275℃ 时,反应剧烈进行,生成大量的汽态和液态产物,并放出大量热量,是放热反应,因而出现釜内温度快速上升的现象。测试烟气的温度显示,烟气温度随气流量增大迅速上升后基本保持在 90~100℃,然后降低,在釜内温度迅速上升时又出现 1 次温度上升。烟气温度的两次温度峰可能对应热解过程中的干燥期、预炭化期和炭化期。前期为水分的蒸发和半纤维素和纤维素的热解,量较大;后期以木素热解为主。不凝气体随温度升高,生成量匀速增加。

以木材剩余物为原材料进行炭化处理得到 3 个状态的产物,即液态的木酢液(含沉降焦油)、固态的木炭和汽态的不凝气体。原材料转换为液态的木酢液,冷凝收集的木酢液收率为 43.1%~59.1%,木酢液中沉降焦油的含量约为 7.6%~22.1%。木炭收率为 21.6%~36.9%,约 1/3 的原材料转换为固态的木炭。不凝气体为每千克原材料生成 125~193 L 气体(表 1)。

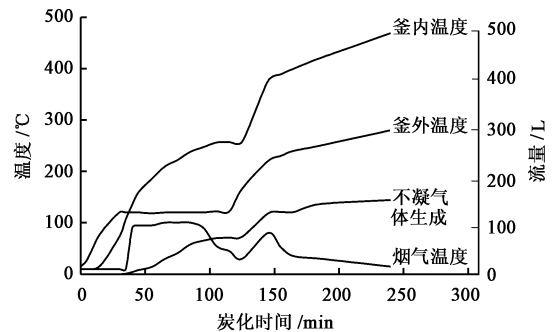


图 2 木材剩余物的炭化热解过程

FIGURE 2 Pyrolysis process of wood residues

表 1 木酢液的调制

TABLE 1 Production of wood vinegar

原材料	炭化温度/℃	升温速度/(℃·h <sup>-1</sup> )	木炭收率/%	木酢液收率/%	沉降焦油含量/%	不凝气体收量/(L·kg <sup>-1</sup> )
杉木	550	150	31.3	45.7	7.6	193
杉木	450	150	30.9	43.1	22.1	172
杉木	450	100	35.2	44.4	21.7	145
杨木	550	150	21.6	59.1	8.9	125
混合	450	150	33.8	47.2	20.1	125

以杉木木材剩余物进行炭化收集的木酢液,木酢液收率在炭化温度 550℃ 条件时高于 450℃ 的;450℃ 炭化温度条件下,100℃/h 升温速度得到的木酢液收率略高于 150℃/h 升温条件的;在相同炭化

条件下, 杨木的木酢液收率高于杉木。与木酢液一同生成的沉降焦油含量, 炭化温度高时, 其含量反而低。这可能是由于热解的产物在高温炭化环境中, 会进一步发生二次反应和分解转换成较小的有机分子, 从而减少木酢液中的沉降焦油含量。

## 2.2 木酢液的物理化学性质

收集的木酢液存放于圆口塑料瓶中, 避光保存放置4周以上。取静置后中部澄清的木酢液进行物理化学性质测试。

木酢液的比重在1.03~1.05之间, 明显高于精制的竹酢液。pH值在2.67~2.83之间。杨木木酢液与杉木木酢液比较, 其酸度高, 溶解焦油含量低。不同树种调制的木酢液性质存在一定的差异(表2)。

表2 木酢液的物化性质

种类	比重	pH值	酸度/%	溶解焦油/%
杉木木酢液	1.052 7	2.67	7.69	9.36
杨木木酢液	1.034 9	2.68	8.99	4.03
混合木酢液	1.045 7	2.83	9.45	6.80
精制竹酢液	1.016 3	3.13	4.68	1.99

## 2.3 成分分析

通过GC-MS分析了各种材料调制的木酢液的组成, 通过软件库解析和实际试剂药品对比及相关文献<sup>[9,10]</sup>, 同定出38种有机物。有机酸包括乙酸、丙酸、丁酸、香草酸; 醛类包括糠醛、丁醛、5-甲基-2-呋喃醛、3-呋喃醛、5-乙基糠醛、香草醛(4-羟基-3-甲氧基苯醛); 酮类包括环戊酮、丁内酮、2-甲基-2-环戊烯酮、3,4-二甲基-2-环戊烯酮、3-乙基-2-

羟基-2-环戊烯酮、2-羟基-3-甲基-2-环戊烯酮; 酚类成分有苯酚、愈创木酚、2,6-二甲氧基苯酚、邻甲基苯酚、间甲基苯酚、对甲基苯酚、2-甲氧基-4-甲基苯酚、2-甲氧基-4-乙基苯酚、2-甲氧基-4-丙基苯酚、2-甲氧基-4-丙稀基苯酚等。酯类为有机酸的甲基酯。

从GC-MS的总离子图来看, 木酢液的成分可以分成3个部分: 第一部分是以小分子的乙酸、丙酸为主的有机酸; 第二部分是以五元环为主的环戊烷、环戊烯酮、呋喃醛等中性成分; 第三部分是具有苯环结构的芳香性酚类成分, 如愈创木酚(2-甲氧基苯酚)及其衍生物、紫丁香酚(2,6-二甲氧基苯酚)。以针叶材杉木为原材料的杉木木酢液和以阔叶材杨木为原材料的杨木木酢液在第三部分呈现出一定的差异(图3)。杉木木酢液中的酚类成分主要由愈创木酚及其衍生物组成, 仅有少量的紫丁香酚; 而杨木木酢液则是由以紫丁香酚和愈创木酚为主组成。杉木木酢液和杨木木酢液中的酚类组成与其木素的基本组成具有相关性<sup>[11]</sup>。木酢液主要成分相对含量的比较见表3。

杉木木酢液中愈创木酚与紫丁香酚的比值约为11.9:1, 而杨木木酢液中愈创木酚与紫丁香酚的比值约为1:2.6; 混合木酢液的比值介于杉木和杨木木酢液之间。竹酢液因已经过精制处理, 酚类成分的相对含量降低, 酚类成分主要由愈创木酚和紫丁香酚组成。木酢液的组成经常受到原材料的影响, 不同的原料及炭化条件会影响木酢液的化学组成成

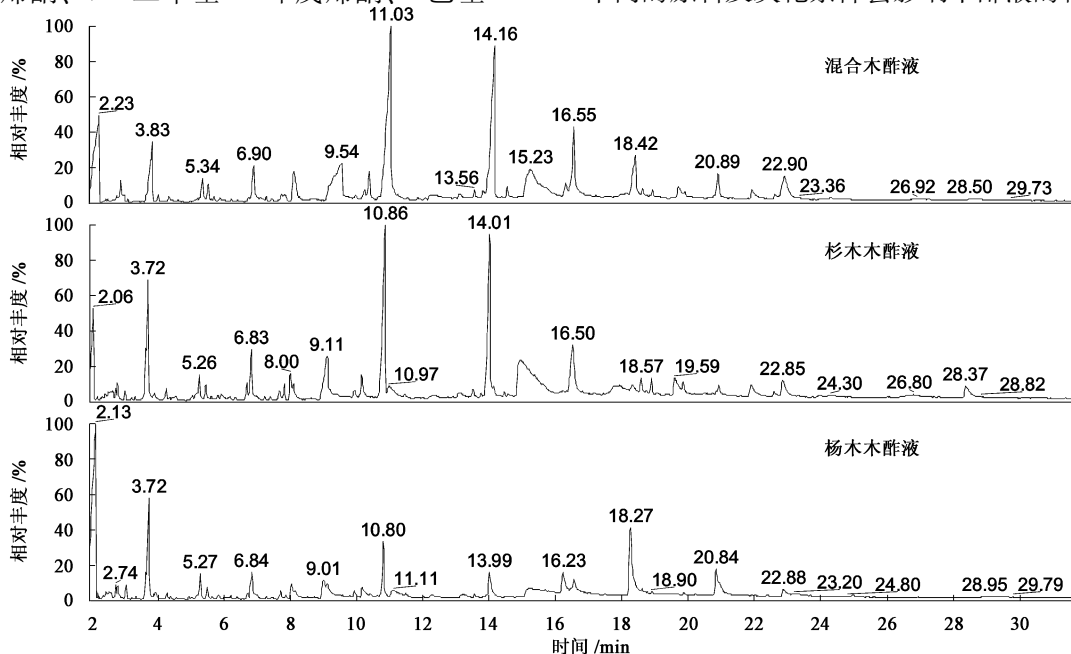


图3 3种木酢液GC-MS的总离子图谱(TIC)

FIGURE 3 TIC of three kinds of wood vinegar analyzed by GC-MS

分。通过3种木酢液比较,发现可以将相同GC-MS分析条件下的一些主要成分的图谱作为表征木酢液的特征图谱,对这些主要成分作定量分析可对木酢液进行化学组分及质量的评价。

木材剩余物的热解实质也是木材主要化学成分的热解,即纤维素、半纤维素、木质素的热解反应。其热解过程比较复杂,原料木材热分解的初级反应和初级产物在高温下还会发生歧化、聚合、分解等二次反应,使不同化学成分的热解反应交错重叠、相互影响,很难区分<sup>[12]</sup>。各种材料之间半纤维素的类型和木素的结构不同,反应条件和过程的复杂性导致木酢液的组成和性质不稳定。从芜杂的、各种状态的制取条件下,对得到的木酢液有一个相对固定的评价标准,无疑能对木酢液的有效利用提供可靠的技术支持。

表3 木酢液主要成分的相对含量

TABLE 3 Relative contents of main compounds in wood vinegar

成分	杉木	杨木	混合	毛竹
乙酸	43.67	34.62	34.58	40.04
丙酸	2.64	1.69	1.78	1.51
糠醛	6.72	7.07	4.48	1.66
2-甲基-2-环戊烯酮	2.69	3.03	2.79	0.76
5-甲基-2-呋喃醛	3.58	3.09	2.86	0.57
2-羟基-3-甲基-2-环戊烯酮	5.01	4.87	7.83	0.96
苯酚	2.34	2.27	2.36	4.10
2-甲基苯酚	1.74	1.41	1.93	1.03
愈创木酚	13.02	3.59	17.32	5.02
2-甲氧基-4-甲基苯酚	11.10	2.84	12.45	1.14
2-甲氧基-4-乙基苯酚	5.14	2.54	5.82	0.85
2,6-二甲氧基苯酚	1.09	9.30	5.22	2.99

### 3 结论与讨论

通过对不同树种和混合材料调制木酢液的研究,发现不同原材料制取的木酢液在物理化学性质上具有一定的差异性。采用杉木调制的针叶材木酢液与采用杨木调制的阔叶材木酢液,其酚类成分的组成含量存在一定的差别,这与原料木素的组成成分有一定的相关性。通过色谱分析其特征谱图,可以对混合木质来源材料制取的木酢液进行评价和分析。

基于木材剩余物为原材料调制木酢液的研究,还应扩大不同来源和加工方法的木酢液,找到它们的共有特点和各自差异,使不同来源的木酢液最终以相对稳定和可比较状态进入应用环节。

**致谢** GC-MS分析采用了国家林业局树木花卉育种生物工程重点开放实验室的分析仪器。感谢北京林业大学生物学院蒋湘宁教授和胡磊博士的技术支持。

### 参 考 文 献

[1] 岸本定吉. 木酢、炭で減农业使い方とつくり方[M]. 东京:

(C) 1991-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

KISHIMOTO S. Method of producing and using wood vinegar and wood charcoal to decrease agriculture fertilizer [M]. Tokyo: Nosen Gyoson Bunka Kyokai, 1991: 1-10.

[2] 刘一星. 木材废弃物再生循环利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-6.

LIU Y X. Recycle application technology of wood residues [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2005: 1-6.

[3] 杨华. 木醋液对蔬菜种子发芽及其芽苗根茎生长作用的研究效果[J]. 辽宁城乡环境科技, 1998, 17(3): 78-80.

YANG H. Effect of wood vinegar on germination and radical growth of vegetable seeds [J]. Liaoning Urban and Rural Environmental Technology, 1998, 17(3): 78-80.

[4] UEHARA T, HORIO Y, FURUNO T, et al. Effect of wood vinegars on germination and radicle growth of seed plants [J]. Mukuzai Gakkaishi, 1993, 39: 1 415-1 420.

[5] 申凤善, 鲁京兰, 太俊哲. 木醋液对水稻发芽生长的研究[J]. 延边大学农学学报, 2002, 24(1): 26-29.

SHEN F S, LU J L, TAI J Z. Studies of the solution of wood vinegar for rice bud bursting and growth [J]. Journal of Agricultural Science Yanbian University, 2002, 24(1): 26-29.

[6] 于学军, 杨国亭, 郭兴顺. 木醋液在林业育苗上的应用研究[J]. 防护林科技, 2005, 64(1): 38-39, 70.

YU X J, YANG G T, GUO X S. Application of pyrolygenous acid in forestry breeding [J]. Protection Forest Science and Technology, 2005, 64(1): 38-39, 70.

[7] 李太元, 田广燕, 王浩然, 等. 木醋液抑菌效果观察[J]. 延边大学农学学报, 2005, 27(1): 17-20.

LI T Y, TIAN G Y, WANG H R, et al. Bacteriostasis of wood vinegar fluid [J]. Journal of Agricultural Science Yanbian University, 2005, 27(1): 17-20.

[8] 全顺子, 李宗铁, 俞德天, 等. 应用木醋液防治病害研究[J]. 延边农学院学报, 1994, 16(2): 113-116.

QUAN S Z, LI Z T, YU D T, et al. Studies of the control of plant diseases on using the solution of wood vinegar [J]. Journal of Yanbian Agricultural College, 1994, 16(2): 113-116.

[9] 鲁保旺, 杜冠华, 松井隆尚, 等. 冷冻处理对日本柳松边材炭化的影响[J]. 林业科学, 2005, 41(1): 131-135.

LU B W, DU G H, MATSUI T, et al. Effect of pretreatment with freezing on carbonization of sugi (*Cryptomeria japonica*) sapwood [J]. Scientia Sinicae, 2005, 41(1): 131-135.

[10] MATSUI T, MATSUSHITA Y, SUGIMOTO K, et al. Preparation and analysis of carbonization products from sugi wood [J]. Nippon Kagaku Kaishi, 2000(1): 53-61.

[11] 刘一星, 赵广杰. 木质资源材料学[M]. 北京: 中国林业出版社, 2003: 96-103.

LIU Y X, ZHAO G J. Woody resource material [M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 2003: 96-103.

[12] 贺近格, 李启基. 林产化学工业全书[M]. 北京: 中国林业出版社, 2001: 929-932.

HE J K, LI Q J. Book for forestry chemistry industry [M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 2001: 929-932.

(责任编辑 李文军)