研 究 報 文

熱分解ガスクロマトグラフィーによるリグニンの構造解析^{*1}(第2報) 腐朽材リグニンの分析^{*2}

筑波大学農林工学系 鈴木 聡, 和泉明子, 大井 洋,
黒田健一, 山口 彰

Structural Analysis of Lignin by Pyrolysis-Gas Chromatography (II)

—Analysis of decayed wood lignin—

Satoshi Suzuki, Akiko Izumi, Hiroshi Ohi,
Ken-ichi Kuroda and Akira Yamaguchi
Institute of Agricultural and Forest Engineering,
The University of Tsukuba

鈴木 聡

和泉明子

大井 洋

黒田健一

山口 彰

Pyrolysis-gas chromatography (Py-GC) was applied to the characterization of lignin in decayed woods. Recently, Py-GC becomes one of the powerful tools for analyses of synthetic polymers. Very small amounts of solid materials are analyzed rapidly by using Py-GC. In the structural analysis of lignin in woods, lignin can be analyzed by Py-GC without being isolated from woods.

When sugi (*Cryptomeria japonica*) woods is analyzed by Py-GC, the eight main lignin-derived pyrolysis products (guaiacol, 4-methylguaiacol, 4-vinylguaiacol, vanillin, *trans*-isoeugenol, dihydroconiferyl alcohol, coniferaldehyde and *trans*-coniferyl alcohol) can be detected. Pyrolysis of woods decayed by *Coriolus versicolor* and *Tyromyces palustris* provided the eight pyrolysis products in a smaller yield than that of the sound wood.

In pyrolysis of sugi woods decayed by *C. versicolor*, the ratios of the peak areas of guaiacol to the combined peak areas of the eight pyrolysis products (cpaG) increased with decreasing combined peak area. On the other hand, in pyrolysis of sugi woods decayed by *T. palustris*, no clear relationship was found between the ratios of the peak area of pyrolysis products to cpaG and cpaG per sample weight.

Beech (*Fagus crenata*) woods were also decayed by *C. versicolor*, *Daedalea dickinsii*,

^{*1}紙パ技協誌, 48 (9), 1212~1220 (1994) を第1報とする。

^{*2}一部 第43回日本木材学会大会発表

Ganoderma lucidum and *T. palustris*, and analyzed by Py-GC. All decayed beech woods showed the smaller ratios of the combined peak areas of the four main syringyl type compounds (Syringol, 4-methylsyringol, 4-vinylsyringol, *trans*-4-propenylsyringol) (sumS) to the combined peak areas of the four main guaiacyl type compounds (guaiacol, 4-methylguaiacol, 4-vinylguaiacol, *trans*-isoeugenol) (sumG) than that of sound wood. This suggests that syringyl units of lignin were preferentially degraded to guaiacyl units. The ratios of the peak area of guaiacol to sumG and the ratios of the peak area of syringol to sumS increased in pyrolysis of beech woods decayed by the above four fungi.

To clarify the convincing pyrolytic origins of the lignin structures giving syringol and guaiacol in high yields, some lignin dimer model compounds were subjected to Py-GC: syringlglycol- β -guaiacyl ether (SG-OH), dehydrodiisoeugenol (DDI) and α -guaiacoxycetosyringone (SG=O). A phenylcoumaran type lignin model compound, DDI, did not give guaiacol. Similarly syringol was not formed from SG-OH, which is the β -O-4 analogue having a hydroxyl group at the C α -position. On the other hand, the β -O-4 analogue having a carbonyl group at the C α -position, SG=O, gave syringol by the pyrolytic cleavage of the bond between the C α atom and aromatic ring in a 3 mol% yield. These findings suggest that the formation of α -carbonyl groups in the lignin macromolecule by fungal treatments should be one of the reasons why the ratios of guaiacol and syringol increased in Py-GC of the decayed woods. Py-GC is expected to be a promising method for characterization of the decayed wood lignin.

Keywords : pyrolysis, gas chromatography, decayed wood, lignin, guaiacol, syringol

1. 緒 言

木材腐朽菌などによって腐朽したリグニンの構造変化を研究するために、アルカリ性ニトロベンゼン酸化などのリグニン分解法による分析、¹³C-NMR などによるスペクトル分析などが行われているが¹⁾、これらの分析法は一般に煩雑な処理が必要であるため、野積みチップの劣化の判定やバイオブリーチングの効果の判定等のための簡便な分析方法が望まれる。そこで分析方法として微量の試料で迅速に判定結果が出る熱分解 GC の適用の可能性を検討した。

前報²⁾で著者らは、アルカリ蒸煮リグニンの構造解析のために熱分解ガスクロマトグラフィー（熱分解 GC）の適用を試みた。その結果、熱分解 GC によってアルカリ蒸煮リグニンの構造変化を把握することが可能であること、木材チップの脱リグニンの不均一性を評価できることなどを示した。熱分解 GC は、微量の試料を瞬間的に加熱し、生成した分解物をガスクロマトグラフで連続的に分離し、得られるクロマトグラム（パイログラム）から試料の化学構造を解析する手法であり、他の手法とは異なった情報が得られることなどから合成高分子の構造解析手段として普及してきた³⁾。

熱分解 GC を腐朽材リグニンの分析に適用することでこれまでの分析法とは異なった情報が得られることが期待される。木材チップの腐朽による劣化の程度を知る簡便な方法として用いることも可能である。木材腐朽菌を利用したパルプ化、漂白、廃液処理法の開発のための基礎研究においても新たな知見を与えられると思われる。

そこで本研究では、第一に、酸素雰囲気を変化させた木材腐朽試験を行って腐朽の程度が異なるスギ腐朽材を調製し、熱分解 GC によってリグニン構造の変化を検討した。第二に、ブナ材について健全材と腐朽材との比較を熱分解 GC により行った。第三に、リグニンの化学構造と熱分解生成物との関係についての基礎的な知見を得るために、若干のリグニンモデル化合物の熱分解 GC を行った。

2. 実験方法

2.1 酸素雰囲気を変化させた木材腐朽試験

木材防腐剤の防腐効力を調べるために JIS では試験方法を定めている (JIS A 9201 「木材防腐剤の性能基準及び試験方法」)。この方法は 12 週間の抗菌操作期間が必要とされる。この期間短縮の試みの一つとして、腐朽期間中の酸素濃度を高めて腐朽を促進させること

が考えられる⁴⁾。

本実験では、酸素濃度を高めた木材腐朽試験を行い、そこから得られた腐朽材を供試試料として分析を行った。なお、木材腐朽試験の方法は前述の JIS A 9201 を参考とした。

(1) 試験体

気乾状態のスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 辺材を、木口面 20 mm×20 mm、高さ 10 mm に調製したものを用いた。

(2) 供試菌

次の 2 種を使用した。

オオウズラタケ (*Tyromyces palustris* (Berk. et Curt.) Murr.)

カワラタケ (*Coriolus versicolor* (L. ex. Fr) Quel.)

それぞれ木材防腐剤の性能試験用の標準菌株 (FFPRI 0507, FFPRI 1030) を著者らの研究室で連続継代培養した菌株である。

(3) 培地

広口瓶 (底面積 50 cm²、容積 500 ml、ねじ蓋) に石英砂を 350 g 程度入れ、以下に示す培養液を加えて腐朽試験用の培地とした。

培養液：ブドウ糖 4%、ペプトン (大五栄養化学製ポリペプトン) 0.3%、麦芽抽出物 (DIFCO LABORATORIES 製 BACTO MALT EXTRACT) 1.5%。

また、真菌用ポテトデキストロース寒天培地 (日水製薬) 39 g を蒸留水 1 l に溶かしペトリ皿 (直径 90 mm) に 20 ml 入れたものを平板培地とした。

(4) 腐朽操作

腐朽試験用培地にカワラタケ、またはオオウズラタケを接種し、菌叢が充分発育するまで培養した。培養条件は温度 26±2℃ で、相対湿度 70% 以上とした。

前培養が終わった後、瓶中に前述のスギ試験体を置いて軽くふたをした後、13 l 容の容器に入れた。酸素と空気を混合して、酸素濃度を 20%、40%、60%、80% に調製し、これをメンブランフィルター (孔径 0.2 μm) を通して容器内に送入した。送入量は平均 30 ml/分とした。そして、温度 26±2℃、相対湿度 70% 以上で 12 週間培養した。

試験装置の概略を図 1 に示す。

(5) 菌糸の成長速度の測定

平板培地の中心に供試菌を接種し、(4)の腐朽操作と同様の気体および培養条件で培養し、菌叢直径を 1 日ごとに測定した。

2.2 ブナ材リグニンの腐朽による変化

(1) 試験体

ブナ (*Fagus crenata* Bl.) 材は木口面 20 mm×20

Fig. 1 Apparatus for decay test of sugi (*C. japonica*) wood under high oxygen concentration

Notes: The medium was prepared with 350 g of quartz sand and 100 ml of culture solution in 500 ml-bottle, and was autoclaved. The fungi was inoculated on the medium and incubated until the surface of the quartz sand was well covered with mycelia. The sugi wood blocks (cross section 20×20 mm, height 10 mm) were placed on the surface of the culture medium and decayed at 26±2℃ and above 70% relative humidity under the oxygen concentration of 20, 40, 60 and 80% for 12 weeks.

mm、厚さ 5 mm に調製したものを用いた。

(2) 供試菌

前述のカワラタケ、オオウズラタケの他に以下の菌を使用した。

ハウロクタケ (*Daedalea dickinsii* (Berk. ex Cooke) Yasuda)

マンネンタケ (*Ganoderma lucidum* (Leyss.: Fr.) Karst.)

オオウズラタケ、ハウロクタケは褐色腐朽菌で、カワラタケ、マンネンタケは白色腐朽菌である。

(3) 腐朽操作

培地は 2.1 (3) の培地と同様に調製した。培養温度は 26±2℃、相対湿度は 70% 以上とした。ただし、酸素濃度を上げるなどの操作は行わなかった。培養期間は 12 週間とした。

2.3 リグニンモデル化合物

フェニルクマラン型リグニンモデル化合物として、デヒドロジイソオイゲノールを使用した。また β-O-4 型リグニンモデル化合物として、α 位がカルボニル基の α-グアイアコキシアセトシリシリンゴン (図 9 中に

構造式を示す), α -グアイアコキシアセトグアイアコン, α -シリングキシアセトシリングンと, α 位がヒドロキシル基のグアイアシルグリコール- β -グアイアシルエーテル, シリンググリコール- β -シリングエーテルおよびシリンググリコール- β -グアイアシルエーテルを使用した。

2.4 熱分解 GC

熱分解装置は, キュリー点誘導加熱型 (日本分析工業製 JHP-3 型) を使用した。

腐朽操作後の木片は, 42~80 メッシュに粉碎して, アルコール・ベンゼン (1:2) で6時間抽出を行い, 熱分解用試料とした。熱分解温度は500℃とした。この温度はリグニン由来の熱分解物収量が最大となる, 木材の最適熱分解温度である⁵⁾。熱分解用試料は, 100~200 μ g を精秤して, キュリー点 500℃ のパイロホイルで包んだ。これを熱分解装置に入れて, 4秒間熱分解後ガスクロマトグラフィー (島津製作所製 GC-14 A) で分析した。熱分解装置の加熱炉温度とトランスファータンク温度は270℃とした。熱分解物の生成量はインテグレータ (島津製作所製 CR-7 A) から得られたピーク面積をそのまま使用した。リグニンモデル化合物においてはインテグレータで得られたピーク面積から絶対検量線により熱分解物の収量を求めた。その他の分析条件を以下に示す。

カラム: フロンティアラボ製 Ultra ALLOY-(8 H)-1 (0.8 mm ϕ ×30 m, 膜厚 2 μ m), カラム温度: 50℃で1分間保持後, 昇温速度 5℃/分で 270℃まで昇温, 検出器: FID, 感度: 10¹。

3. 結果と考察

3.1 木材腐朽試験における酸素濃度と重量変化

酸素濃度と重量変化の関係を図2に示す。酸素濃度を60%にすると, 試験片の重量は急激に減少した。酸素濃度を80%としても, 酸素濃度が60%の場合と比較して, 試験片の重量減少にあまり差が認められなかった。これらの結果は, 腐朽処理中の酸素濃度を60%程度とした条件が, 通常の培養条件より一定の重量減少をおこすのに必要とする期間が短いことを示している。

しかし, 特にカワラタケで全体の重量は減少しているにも関わらず, クラーソンリグニン量はあまり変化しなかった。カワラタケは, 一般にリグニンをよく分解するといわれている⁶⁾。また液体培養では, 酸素をときどき培養基内に送入することで, リグニンの分解が進んだという報告がある⁷⁾。今回使用した菌株は, スギ材リグニンに対する分解能が低かったのか, ある

Fig. 2 Effects of oxygen concentration on decrease of wood components in decayed woods

Notes: After 90 days incubation, the decayed wood blocks were scraped free of mycelia. The dry weights of the wood blocks and Klason lignin contents in the wood blocks were measured.

Table 1 Growth rate of *T. palustris* and *C. versicolor*

oxygen concentration (%)	growth rate (mm/day)	
	<i>C. versicolor</i>	<i>T. palustris</i>
20	19.9	17.5
40	19.0	16.1
60	17.0	18.5
80	17.3	18.1

Note: The growth rates were measured by diameters of the colonies.

いは, 酸素濃度が高い条件では炭水化物の分解は促進されるが, リグニンの分解は進まないなどの理由が考えられる。

オオウズラタケおよびカワラタケ菌糸の成長速度を表1に示す。オオウズラタケにおいては, 酸素濃度と菌糸の成長速度に関連は認められなかった。カワラタケにおいては酸素濃度を上げると成長速度は少し遅くなった。

3.2 熱分解 GC によるリグニンの分析

通常の腐朽処理と酸素濃度をあげた条件での腐朽処理とで腐朽材リグニンの構造に差異が生じるかを熱分解 GC によって検討した。

(1) スギ腐朽材リグニンの分析

スギ健全材のパイログラムを図3に示す。リグニン

Fig.3 Pyrogram of sugi (*C. japonica*) wood

Notes: The sound sugi wood blocks were ground to 42~80 mesh of wood meals. The wood meals were extracted with a mixture of benzene and ethanol (2:1, V/V) for 6 hours, air-dried, and analyzed by Py-GC. Conditions of Py-GC: Pyrolysis temp., 500°C; pyrolysis time, 4 sec; column, Ultra ALLOY-(8 H)-1 (0.8 mm I.D.×30 m, film thickness 2 μm); column temp., 1 min at 50°C, and 5°C/min from 50 to 270°C.

Legend: G 1, guaiacol; G 2, 4-methylguaiacol; G 3, 4-vinylguaiacol; G 4, vanillin; G 5, *trans*-isoeugenol; G 6, dihydroconiferyl alcohol; G 7, coniferaldehyde; G 8, *trans*-coniferyl alcohol.

の熱分解物として、グアイアコール (G 1)、4-メチルグアイアコール (G 2)、4-ビニルグアイアコール (G 3)、バニリン (G 4)、*trans*-イソオイゲノール (G 5)、ジヒドロコニフェリルアルコール (G 6)、コニフェリルアルデヒド (G 7)、*trans*-コニフェリルアルコール (G 8) が同定されている⁵⁾。

酸素濃度 60% の条件でカワラタケで腐朽したスギ材のパイログラムを図 4 に示す。

各酸素濃度において腐朽したスギ材のパイログラムから熱分解試料 1 μg 当たりの G 1 から G 8 のグアイアシル型化合物のピーク面積をインテグレートによって求めた。G 1 から G 8 のピーク面積の合計と酸素濃度の関係を図 5 に示す。図 2 では特にカワラタケでクラスンリグニンの減少がほとんど見られなかったが、図 5 では酸素濃度が高くなり試験体の重量が減少する

に伴ってピーク面積の合計は減少した。この原因の多くは木材中のリグニン構造の変化によると思われる。すなわち、酸素濃度の高い条件ほど、炭水化物の分解が大きいばかりでなくリグニンの変質が大きくなっているため、リグニン由来の熱分解物の収量が低下していると思われる。なお、オオウズラタケについてはクラスンリグニン量の減少がある程度見られることから (図 2)、ピーク面積の合計の減少は木材中のリグニンの減少も原因の一つと思われる。

次に G 1 から G 8 のピーク面積の合計に対する各熱分解物の生成割合を、オオウズラタケおよびカワラタケについて表 2 に示した。酸素濃度が高く熱分解物のピーク面積が小さくなるにつれて、カワラタケにおいてグアイアコール (G 1) の割合が増加する傾向が見られた。その他の熱分解物については、はっきりとし

Fig. 4 Pyrogram of sugi wood decayed by *C. versicolor* under 60% oxygen concentration

Notes: The decayed wood blocks were scraped free of mycelia, dried at 105°C, ground to 42~80 mesh and extracted with the same solvent (Fig. 3). The wood meals were air-dried, and analyzed by Py-GC. Conditions of Py-GC and legend are the same as those in Fig. 3.

Fig. 5 Effect of oxygen concentration on total peak areas of selected pyrolysis products of decayed sugi wood

Note: The total peak areas, which were the combined areas of peaks G1~G8 (see Fig. 3) in the pyrograms were measured by an integrator.

Legend: —○—, *C. versicolor*; ...◆..., *T. palustris*.

た傾向は認められなかった。

酸素濃度を变化させて腐朽を進めたことによるリグニン構造の変化への影響については、通常の酸素濃度下で試験体を今回の実験と同程度の重量減少となるまで腐朽させた試験との比較が必要であると思われる。腐朽期間を変えることでリグニン構造の変化を調べる実験については現在進行中であるが、リグニン構造の腐朽による変化は、酸素濃度を变化させてもあまり差異はないようである。

(2) 広葉樹腐朽材リグニンの分析

ブナ健全材のピログラムを図6に示す。グアイアコール (G1)、4-メチルグアイアコール (G2)、4-ビニルグアイアコール (G3)、*trans*-イソオイゲノール (G5) のグアイアシル型化合物と、これらに対応するシリンゴール (S1)、4-メチルシリンゴール (S2)、4-ビニルシリンゴール (S3)、*trans*-4-プロベニルシリンゴール (S5) のシリンギル型化合物が同定されている⁸⁾。

また、カワラタケによって腐朽したブナ材のパイロ

Table 2 Effect of oxygen concentration on relative peak areas of eight pyrolysis products of decayed woods in Py-GC

		Oxygen concentration (%)				regression line	correlation factor
		20	40	60	80		
CV	G 1	14	18	17	16	$y = -4.21 \times 10^{-4} x + 30$	0.99
	G 2	22	19	21	24	$y = 3.12 \times 10^{-4} x + 11$	0.87
	G 3	18	16	16	16	$y = 2.18 \times 10^{-4} x + 12$	0.87
	G 4	9	10	11	11	$y = -1.42 \times 10^{-4} x + 15$	0.68
	G 5	15	14	14	14	$y = 0.62 \times 10^{-4} x + 12$	0.41
	G 6	8	7	6	8	$y = 1.51 \times 10^{-4} x + 3$	1.00
	G 7	8	7	8	7	$y = 0.57 \times 10^{-4} x + 6$	0.90
	G 8	6	8	7	4	$y = -2.38 \times 10^{-4} x + 11$	0.78
	sum.	100	100	100	100		
total							
area		21,083	22,474	10,455	8,875		
TP	G 1	17	17	19	21	$y = 0.14 \times 10^{-4} x + 16$	0.05
	G 2	20	21	20	17	$y = -1.88 \times 10^{-4} x + 27$	0.59
	G 3	18	19	16	17	$y = 0.01 \times 10^{-4} x + 17$	0.01
	G 4	10	10	12	11	$y = -0.35 \times 10^{-4} x + 11$	0.21
	G 5	14	15	13	14	$y = 0.60 \times 10^{-4} x + 12$	0.45
	G 6	8	8	7	6	$y = -0.90 \times 10^{-4} x + 10$	0.56
	G 7	8	7	7	7	$y = 0.64 \times 10^{-4} x + 6$	0.69
	G 8	5	3	5	6	$y = 1.74 \times 10^{-4} x + 1$	0.62
	sum.	100	100	100	100		
total							
area		26,680	18,727	17,204	9,870		

Legends : CV, *C. versicolor* ; TP, *T. palustris* ; G 1, guaiacol ; G 2, 4-methylguaiacol ; G 3, 4-vinylguaiacol ; G 4, vanillin ; G 5, *trans*-isoeugenol ; G 6, dihydroconiferyl alcohol ; G 7, coniferaldehyde ; G 8, *trans*-coniferyl alcohol. The independent variables of the regression lines (x) were the total peak areas of pyrolysis products (G 1—G 8), and dependent variables (y) were the percentage of pyrolysis products.

グラムを図7に示す。

G 4およびS 4以外の8個のリグニン熱分解物について、インテグレートによるピーク面積を求め、熱分解試料1 μg 当たりのピーク面積を求めた。なおここで、S 4およびG 4を除外した理由は、S 4については、ピークがグアイアシル型化合物であるジヒドロコニフェリルアルコールと重なるためである。G 4については、後述のようにシリングル型化合物とグアイアシル型化合物の比を得るため、S 4の対として除外した。

表3に示すように、グアイアシル型化合物のピーク面積の合計に対するシリングル型化合物のピーク面積

の合計の比 (sumS/sumG) は、いずれの菌でも健全材と比べて小さくなっていた。腐朽菌はグアイアシルリグニンよりシリングルリグニンによく作用することが知られており⁹⁾、熱分解GCにおいてもシリングル型リグニンの分解がグアイアシル型リグニンの分解よりも速く進む傾向が示された。

また、熱分解生成物の中でグアイアコールおよびシリングールの比率が高くなる傾向が認められた。このことから、腐朽によって熱分解GCでシリングールやグアイアコールを与えるようなリグニン構造、つまり熱分解で側鎖と芳香環の開裂をおこすような構造が相

Fig.6 Pyrogram of beech (*F. crenata*) wood

Notes: The sound beech wood blocks were ground to 42~80 mesh of wood meals. The wood meals were extracted with a mixture of benzene and ethanol (2:1, V/V) for 6 hours, air-dried, and analyzed by Py-GC. Conditions of Py-GC and compound names with figures referred to those in Fig. 3.

Legend: G 1, guaiacol; G 2, 4-methylguaiacol; G 3, 4-vinylguaiacol; G 4, vanillin; G 5, *trans*-isoeugenol; S 1, syringol; S 2, 4-methylsyringol; S 3, 4-vinylsyringol; S 4, syringaldehyde; S 5, *trans*-4-propenylsyringol.

対的に増加したと考えられる。

なお、前報²⁾においてパルプの熱分解 GC で蒸解の進行に伴って S/G 比が減少する傾向、熱分解生成物の中でグアイアコール、シリンゴールの比率が高くなる傾向が見られた。

このように、熱分解 GC を利用すれば腐朽材リグニンやアルカリ蒸煮リグニンの構造変化をとらえられることが示された。しかし、リグニンの熱分解 GC では、各熱分解物がどのようなリグニン構造から生成するのか今のところ明らかになっていない。

3.3 リグニンモデル化合物の熱分解 GC

熱分解物として得られるグアイアコールやシリンゴールなどの由来構造を明らかにするため、前報²⁾では 2 種のリグニンモデル化合物の熱分解 GC を行った。そして、シリンギルグリコール- β -グアイアシルエーテルで β -O-4 結合は開裂するが α 位炭素と芳香環の

結合の開裂が起きないことを見いだした。一方シリンガレジノールでは α 位炭素と芳香環間の開裂が起きることを見いだした。

今回は、フェニルクマラン型のリグニンモデル化合物として、デヒドロジソオイゲノールを使用した。このパイログラムを図 8 に示す。また β -O-4 型のリグニンモデル化合物を前報²⁾で使用した化合物を含めて 6 種類使用した。 β -O-4 型のリグニンモデル化合物で α 位がカルボニル基の α -グアイアコキシアセトシリンゴン (図 9 中に構造式) のパイログラムを図 9 に示す。

図 8 に示すようにデヒドロジソオイゲノールからは、グアイアコールは生成しなかった、また単量体と思われるピークもほとんど認められなかった。

β -O-4 型リグニンモデル化合物の熱分解物の収率を表 4 にまとめた。 α 位がカルボニル基のリグニンモ

Fig.7 Pyrogram of beech wood decayed by *C. versicolor*

Notes : The decayed wood blocks were scraped free of mycelia, dried at 105°C, and ground to 42~80 mesh of wood meals. The wood meals were extracted with a mixture of benzene and ethanol (2 : 1, V/V) for 6 hours, air-dried, and analyzed by Py-GC. Conditions of Py-GC are the same as those in Fig. 3, and legend is referred to those in Fig. 6.

Table 3 Ratios of yield of guaiacol to combined yields of guaiacyl derivatives (G 1/sumG), syringol to combined yields of syringyl derivatives (S 1/sumS), and syringyl derivatives to guaiacyl derivatives (sumS/sumG)

	sound wood	fungus			
		<i>C. versicolor</i>	<i>G. lucidum</i>	<i>T. palustris</i>	<i>D. dickinsii</i>
sumS/sumG	2.04	1.19	1.31	1.45	1.31
G 1/sumG	0.19	0.20	0.20	0.26	0.21
S 1/sumS	0.22	0.28	0.25	0.33	0.23
weight loss (%)	0	51	52	42	13
lignin (%)	21	10	11	15	20

Note : The peak areas in the pyrograms were measured by an integrator.

Legend : sumG, total peak areas of the four guaiacyl derivatives (guaiacol, 4-methylguaiacol, 4-vinylguaiacol, *trans*-isoeugenol) ; sumS, total peak areas of the four syringyl derivatives (syringol, 4-methylsyringol, 4-vinylsyringol, *trans*-4-propenylsyringol) ; G 1, peak area of guaiacol ; S 1, peak area of syringol.

Fig.8 Pyrogram of dehydrodiisoeugenol (DDI)

Note : Conditions of Py-GC are referred to those in Fig.3.

Fig.9 Pyrogram of α-guaiacoxycetosyringone (SG=O)

Note : Conditions of Py-GC are referred to those in Fig.3.

Table 4 Yields of guaiacol and syringol from β -O-4 type lignin model compounds

lignin model compound	guaiacol	syringol
SG-OH	28	0
SG=O	26	3
GG-OH	34	—
GG=O	30	—
SS-OH	—	26
SS=O	—	23

Note: The peak areas were measured by an integrator. Known amounts of guaiacol and syringol were injected into the pyrolyzer and transferred into the gas chromatograph without pyrolysis to obtain and calibration curves for the determination of guaiacol and syringol.

Legend: SG-OH, syringylglycol- β -guaiacyl ether; SG=O, α -guaiacoxysyringone; GG-OH, guaiacylglycol- β -guaiacyl ether; GG=O, α -guaiacoxysyringone; SS-OH, syringylglycol- β -syringyl ether; SS=O, α -syringoxysyringone.

デル化合物は、 α 位がヒドロキシル基のそれよりも β -O-4結合で開裂されにくく、この開裂に由来するグアイアコールあるいはシリンゴールの収率が低い傾向が見られた。

図9に示した α -グアイアコキシアセトシリンゴンから、熱分解物としてシリンゴールが3 mol%得られた。このことは、わずかであるが熱分解で α 位炭素と芳香環間の開裂が起きたことを示している。腐朽によってリグニン中のカルボニル基が増加することが知られている¹⁰⁾。したがって、 α -グアイアコキシアセトシリンゴンからシリンゴールが生成することが、腐朽材の熱分解GCにおいてシリンゴールの生成割合が増えることの説明の一つにはなると思われる。しかし腐朽材リグニンであってもカルボニル基の割合は健全材の2倍程度である¹⁰⁾。また健全材の熱分解GCでも相当量のグアイアコールやシリンゴールが得られている。したがって、 α -グアイアコキシアセトシリンゴンからシリンゴールが生成することは、熱分解GCで得られるグアイアコールやシリンゴールの由来構造のすべてを説明しているわけではない。熱分解GCでのこれらの由来構造については、今後も検討していく必要がある。

4. 結 論

(1) 酸素濃度の高い雰囲気でカワラタケおよびオオウズラタケによりスギ腐朽材の重量減少は促進され、腐朽を進めたスギ腐朽材の熱分解GCでは、腐朽の進行に伴って、リグニンに由来する熱分解物の収率が低下する傾向が認められた。またカワラタケで腐朽した材の熱分解生成物の中でグアイアコールの割合が増加する傾向が見られた。

(2) カワラタケとマンネンタケの2種の白色腐朽菌およびオオウズラタケとホウロクタケの2種の褐色腐朽菌により腐朽させたブナ腐朽材の熱分解GCでは、リグニンのシリングル核の分解がグアイアシル核の分解よりも速く進む傾向が示された。また、リグニン由来熱分解物の中でシリンゴールおよびグアイアコールの比率が高くなる傾向が認められた。

(3) リグニンモデル化合物の熱分解GCでは、フェニルクマラン型のデヒドロジイソオイゲノールからグアイアコールは得られなかった。また β -O-4型で α 位はカルボニル基の α -グアイアコキシアセトシリンゴンからはシリンゴールが3 mol%得られた。

引用文献

- 1) 中野準三 (編): リグニンの化学, p. 306-307, ユニ出版 (1990)
- 2) 鈴木聡, 和泉明子, 大井洋, 黒田健一, 山口彰: 紙パ技協誌, 48 (9), 1212~1220 (1994)
- 3) 柘植新: *BUNSEKI KAGAKU*, 35, 417-438 (1986)
- 4) 鈴木聡, 井上嘉幸: 日本防菌防黴学会第18回年次大会要旨集, 145 (1991)
- 5) Kuroda, K., Inoue, Y., Sakai, K.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 18, 59-69 (1990)
- 6) 原口隆英, 諸星紀幸 (編): 木材の科学・3 木材の化学, p. 222, 文永堂出版 (1985)
- 7) Reid, I. D., Seifert, K. A.: *Can. J. Bot.*, 60, 252-260 (1982)
- 8) 和泉明子, 黒田健一, 山口彰: 第38回リグニン討論会講演要旨集, 1-4 (1993)
- 9) Tai, D., Terasawa, M., Chen, C.-L., Chang, H.-m., Kirk, T. K.: *Recent Advances in Lignin Biodegradation Research*, p. 44-63, Uni Publ., Tokyo (1983)
- 10) Kirk, T. K., Chag, H.-m.: *Holzforschung*, 29, 56-64 (1975)

(受理: '94.6.28)