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6報)
熱帯産広葉樹材リグニンの分析^{*2}

筑波大学農林工学系 大井 洋, 安田有紀野, 和泉明子, 黒田健一^{*1}

Structural Analysis of Lignin by Pyrolysis-Gas
Chromatography (VI)
—Analysis of Lignin in Tropical Hardwoods—

Hiroshi Ohi, Yukino Yasuta, Akiko Izumi and
Ken-ichi Kuroda

Institute of Agricultural and Forest Engineering, The
University of Tsukuba

安田有紀野

Pyrograms of pyrolysis-gas chromatography (Py-GC) from thirteen species of tropical hardwoods were obtained under pyrolytic conditions with a Curie-point pyrolyzer at 500°C for 4 seconds to determine twenty six pyrolysis products and to estimate ratios of syringyl units to guaiacyl units (S/G ratios) of lignin and lignin-like substances. Before the pyrolysis, wood meals were extracted with benzene and successively with 70% acetone/water to remove tannins and other phenols. The observed S/G ratios were in good agreement with syringaldehyde/vanillin (S/V) ratios obtained by nitrobenzene oxidation. The extracted kapur wood meals were treated with hot 1% NaOH solution to extract lignin-like substances. On a pyrogram of the 70% acetone/water extractives, guaiacol, 4-vinylguaiacol, syringol, and 4-vinylsyringol were identified as main pyrolysis products. On a pyrogram of a chloroform-soluble part of the hot 1% NaOH extractives, vanillin and acetoguaiacone were identified as main peaks, and the characteristic of the pyrogram was quite different from that of lignin. In order to simplify a method for determination of acid-insoluble (Klason) lignin in tropical hardwoods, wood samples extracted with 70% acetone/water were hydrolyzed at 121°C, and the acid-insoluble residues were characterized by Py-GC. The contents of acid-insoluble residues, which were given by hydrolysis with 3% or 4% sulfuric acid at 121°C for 1 hour, were slightly smaller than the Klason lignin contents. On pyrograms of the acid-insoluble residues given by hydrolysis with 4% sulfuric acid, ratios

^{*1} 紙パ技協誌, 51 (6), 932-944 (1997) を第5報とする (大井, 和泉, 黒田3氏の顔写真は第2報: 紙パ技協誌, 48, 1212に掲載)。

^{*2} 本報の一部は, 第41回リグニン討論会 (1996年10月, 名古屋) において発表した。

of 4-methyl guaiacol (4-methylsyringol) to guaiacol (syringol) were higher than those on pyrograms of the Klason lignins.

Keywords : pyrolysis, gas chromatography, lignin, tropical wood, hardwood, alkaline nitrobenzene oxidation, acid-insoluble lignin

1. 緒 言

近年, 熱帯林の減少は急速に進みつつあり, 地球的規模での環境変化をもたらすことが心配されている。熱帯林の保全管理は重要であり, また熱帯林資源の有効な利用は今後の非常に重要な課題である。

熱帯産材の樹種は非常に多く, それらの化学的特徴も広範囲にわたる。また, その大きな特徴の一つに抽出成分を含むことがあげられる。熱帯産広葉樹材の中にはタンニン等のポリフェノール類を多量に含み, リグニン量が温帯産広葉樹材に比べて特に多い樹種があることが知られている¹⁾。パルプ用原料として使用する場合, これらは蒸解阻害の要因となる。また, 熱帯産広葉樹リグニンでは, リグニンを構成するシリングル核 (S) とグアイアシル核 (G) の比 (S/G 比) が, 温帯産広葉樹リグニンのそれよりも低いことも報告されている¹⁾。

特定の抽出成分を含み, 色合いに特徴がある材あるいは耐久性の高い材は家具等の材料として有効に利用される。現在未利用の樹種についてはその化学的特徴を生かして利用することが望ましい。廃材をパルプ用原料として効率的に利用するためには, あるいは多くの樹種の中からパルプ用に適した樹種を見出すためには, 化学的特徴を簡便に分析する方法が求められる。

前報で和泉ら²⁾は, 日本産広葉樹材リグニンの定量分析を行ってアルカリ性ニトロベンゼン酸化法と比較し, 熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC) が簡便で有効な方法であることを示した。本研究では, 熱帯産広葉樹材リグニンの性状を簡便に分析するために, 13種類の熱帯産広葉樹を Py-GC により分析した。そして第一に, ニトロベンゼン酸化法に代わるリグニン分析法として Py-GC の有効性を検討するために, Py-GC によるリグニンのシリングル核/グアイアシル核比 (S/G 比) を求め, ニトロベンゼン酸化によるシリングアルデヒド/バニリン比 (S/V 比) との相関性を調べた。第二に, 木材抽出物を Py-GC で分析し, パイログラムからこれらとリグニンの特徴とを比較した。第三に, リグニンを簡便に定量するため, 木材をオートクレーブ中 121°C で酸加水分解し, Py-GC によってその酸不溶性残さの特徴を調べた。

2. 実 験

2.1 供試材料

東南アジアおよびパプアニューギニア地域に産出する 13 種の広葉樹材の木粉 (20-80 メッシュ) を試料として用いた。これらは森林総合研究所の島田謹爾氏より恵与された。慣用名および学名を以下に示す。ただし, 熱帯産広葉樹材の特殊性から種名の定まらないものがある。

No. 慣用名 (英名), 学名

1. アンペロイ (Amberoy), *Pterocymbium beccarii*
2. インチア (Intsia), *Intsia bijuga*
3. カナリウム (Canarium), *Canarium indicum*
4. カプール (Kapur), *Dryobalanops* sp.
5. カメレレ (Camerere), *Eucalyptus deglupta*
6. カロフィラム (Calophyllum), *Calophyllum vaxans*
7. クルイン (Keruing), *Dipterocarpus* sp.
8. ジェルトン (Jelutong), *Dyera* sp.
9. タウン (Taun), *Pometia pinnata*
10. ターミナリア (Terminalia), *Terminalia carmainsanai*
11. プジーク (Phdiek), *Anisoptera glabra*
12. マラス (Malas), *Homalium foetidum*
13. ライトレッドメランチ (Light red meranti), *Shorea* sp.

2.2 試料の抽出処理

2.2.1 ベンゼン抽出

ワックス類を除去する目的で, ソックスレー抽出器を用いて試料をベンゼンで 6 時間抽出し, 抽出液を濃縮, 乾固して抽出物量を求めた。

2.2.2 アセトン/水抽出

タンニン等のポリフェノール類を除去する目的で, Ohara ら³⁾の方法に準じ, ベンゼン抽出後の試料に 70% アセトン/水 (容積比 7/3) を加え, 常温で一晩静置して抽出した。これを遠心分離 (4,000 rpm, 20 分間) して上澄みを回収した。抽出を合わせて 4 回行い, 上澄みを濃縮, 乾固して抽出物を得た。この抽出

後の木粉を試料としてリグニン分析を行った。また、抽出物を Py-GC で分析する場合には、濃縮した抽出液を非水系クロマトディスク (0.2 μm) でろ過し、Py-GC 用パイロホイル上に滴下後乾燥して熱分解した。

2.2.3 水酸化ナトリウム水溶液による熱抽出

カプセル材について、ベンゼンおよび 70% アセトン/水により抽出した試料約 2 g に 1% 水酸化ナトリウム水溶液 800 ml を加え、還流冷却管をつけて 2 時間、煮沸抽出した。これを吸引ろ別し、残さ木粉は 1 規定塩酸と水により順に洗浄した。ろ液は pH 7 として約 100 ml に濃縮し、生じた沈殿をろ別した。濃縮ろ液を pH 2 としてクロロホルムで抽出し、濃縮、乾固して抽出物を得た。

2.3 リグニンの定量

アセトン/水抽出木粉約 0.5 g を精秤し、50 ml ビーカーに入れ、72% 硫酸 7.5 ml を加えて室温で 2 時間半放置した。試料は約 15 分ごとにガラス棒でよく混ぜ合わせた。この処理を第一次加水分解処理とする。

第二次加水分解処理は以下の 3 つの条件で行った。

(1) 第一次加水分解後、硫酸濃度を 3% にし、オートクレープ中 121°C で 1 時間の処理を行った。

(2) 構成糖分析の加水分解条件と比較する目的で、第一次加水分解後、硫酸濃度を 4% にし、121°C、1 時間の処理を行った。なお、J. TAPPI および TAPPI 法⁹⁾による第一次加水分解の処理時間は 1 時間であるが、1 時間では木材セルロースの膨潤と後段の加水分解が不十分であることを報告した⁵⁾。したがってここでは、一次加水分解処理は 2.5 時間とした。

(3) アンペロイ、カナリウム、カプセル、カメレレ、カロフィルム の 5 樹種については、クラークソンリグニン法による処理、すなわち硫酸濃度を 3% にし、100°C、4 時間の煮沸による処理を行った。

以上の第二次加水分解処理後に、酸不溶性残さをガラスフィルター (柴田製 1 G 4) で吸引ろ別し、水洗浄後乾燥し、リグニン量を求めた。今回は酸可溶性リグニンについては検討しなかった。

2.4 熱分解ガスクロマトグラフィー

試料約 100–200 μg をパイロホイルに包み、500°C で 4 秒間熱分解し、その熱分解生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。分析条件は前報²⁾にしたがって以下のとおりである。

キューリーポイント熱分解装置：日本分析工業 JHP-3 型、オープン温度：270°C、トランスファーチューブ温度：270°C、ガスクロマトグラフ：島津製作所 GC-14 A、検出器：FID、検出器温度：280°C、検

出器レンジ：10⁻¹、キャリアーガス：ヘリウム (流速 30 ml/min)、カラム：Ultra-Alloy-(8 H)-1 (Hitachi, 長さ 30 m, 内径 0.8 mm, 膜厚 2.0 μm)、インジェクション温度：170°C、カラム温度：50°C で 1 分間保持後 5°C/min で 270°C まで昇温し、さらに 10°C/min で 300°C まで昇温して 20 分保持。

熱分解物の定量にあたっては絶対検量線法を用いた。なお、用いた検量線ファクターは前報²⁾に示した。熱分解物は 23 種類の収率を求め、そのうちの以下の 12 種の熱分解物を用いて、シリングル化合物のグアイアシル化合物に対するモル比を S/G 比として算出した。

Guaiacyl compounds : Guaiacol, 4-Methylguaiacol, 4-Vinylguaiacol, Eugenol, trans-Isoeugenol, trans-Coniferyl alcohol.

Syringyl compounds : Syringol, 4-Methylsyringol, 4-Vinylsyringol, 4-Allylsyringol, trans-4-Propenylsyringol, trans-Sinapyl alcohol.

なお前報²⁾でも述べたように、本分析条件では Coniferaldehyde のピークと Acetosyringone のピークは分離しない。広葉樹型モノリグノール脱水素重合物 (DHP) の Py-GC の場合には α -カルボニル型熱分解物の収率は小さいので、S/G 比の計算において Acetosyringone を無視することができる⁶⁾。木材の分析の場合には、Acetosyringone が比較的多く生成することもあり得る。現状では Acetosyringone と Coniferaldehyde の正確な分離、定量ができないため、Coniferaldehyde と Sinapaldehyde の定量結果を S/G 比の計算には用いなかった。

2.5 アルカリ性ニトロベンゼン酸化

試料のアルカリ性ニトロベンゼン酸分解は常法に準じて行った⁷⁾。分解物であるバニリンおよびシリングアルデヒドをジエチルエーテルで抽出し、アセトグアイアコンを内部標準として、それらをガスクロマトグラフによって分析した。シリングアルデヒドのバニリンに対するモル比を S/V 比として算出した。

3. 結果と考察

3.1 抽出物量とリグニン量

表 1 に、各抽出物量および酸不溶性残量を示す。参考として灰分量も示す。全体としてベンゼン抽出物量および灰分量は小さく、また樹種による違いも少なかった。今回の実験で用いた 70% アセトン/水抽出法は、樹皮のタンニン等ポリフェノール類の抽出に用いられる一般的方法である。アセトン/水抽出物量が最も多い樹種はジェルトンで 9.0%、最も少ない樹種はカメレレで 2.3% であった。酸不溶性残量については、

Table 1 Contents of extractives and lignin in tropical hardwoods

	Benzene extractives (%)	70%Acetone/water extractives (%)	Acid-insoluble lignin (%) ^{a)}	Acid-insoluble residue (%) ^{b)}	Ash (%)
Amberoy	0.3	3.2	24.1	23.5	1.7
Intsia	0.1	3.0	32.3	28.3	0.9
Canarium	0.4	3.2	22.0	22.2	0.7
Kapur	0.2	8.2	32.3	32.2	0.9
Camerere	0.4	2.3	30.1	28.3	0.6
Calophyllum	0.4	4.7	31.9	28.0	0.7
Keruing	0.5	3.1	29.9	27.4	0.8
Jelutong	0.3	9.0	29.9	27.6	1.0
Taun	0.4	6.3	33.3	31.7	1.0
Terminalia	0.3	4.2	32.2	31.9	1.2
Phdiek	0.8	5.6	29.1	26.3	0.5
Malas	0.5	4.9	33.2	32.2	1.2
Light red meranti	1.7	8.2	30.9	33.1	0.9

Notes : a) Conditions of the primary hydrolysis : 72% sulfuric acid, 20°C, 2.5 hours, the secondary hydrolysis : 3% sulfuric acid, 121°C, 1 hour.

b) Conditions of the primary hydrolysis : 72% sulfuric acid, 20°C, 2.5 hours, the secondary hydrolysis : 4% sulfuric acid, 121°C, 1 hour.

アンペロイとカナリウムでは温帯産広葉樹程度で、それ以外は温帯産針葉樹程度であった。特にカプール材は酸不溶性残さ量とアセトン/水抽出物量の合計が40%であった。

なお、ここで用いた酸不溶性残さ量は121°Cの酸加水分解処理によって得られた値で、後述のようにクラークソンリグニン法によるリグニン量よりもやや小さい値を示したが、ここではリグニン量に相当する値と考えた。

3.2 第二次加水分解条件と酸不溶性残さ量

リグニンの定量にはクラークソンリグニン法が広く用いられるが、吉原ら⁸⁾によって第二次加水分解を硫酸濃度3%, 121°C, 30分で処理する簡便法が提案されている。吉原らがポプラ、ブナなどを用いて行った実験結果では、硫酸濃度2~4%, および処理時間30分から1時間の範囲において酸不溶性残さ収量は変わらなかった。したがって本実験では、硫酸濃度3%, 121°C, 1時間の条件を用いた。一方、硫酸濃度3%の加水分解では、多糖の単糖への加水分解が不十分であることが指摘されている⁸⁾。木材およびパルプの構成糖分析では、硫酸濃度4%で第二次加水分解処理を行う⁴⁾。硫酸濃度4%の条件を用いても酸不溶性残さ収量に変化が無いのであれば、同一の加水分解処理で構成糖とリグニンを定量できると期待し、硫酸濃度4%,

121°C, 1時間の条件による加水分解も行った。

表1に示すように、硫酸濃度4%とした条件では、硫酸濃度3%の条件と比較して酸不溶性残さ収量が小さい傾向が認められた。また、クラークソンリグニン法(100°C, 4時間)によるリグニン収量は、硫酸濃度3%, 121°C, 1時間の条件による収量に対して106%程度になる傾向が認められた(図1)。

熱帯産広葉樹材の分析では、硫酸濃度3%あるいは

Fig.1 Relationship of lignin contents between the two methods for the secondary hydrolysis (3% sulfuric acid).

4%, 121°C, 1時間の条件を用いると、クラースンリグニン法よりもやや小さい値を示す場合があることがわかった。なおアカマツパルプの場合では、4%, 121°C加水分解条件による値がやや小さいこと、およびパイログラムについては条件が異なってもほぼ同等であることを示した⁹⁾。そこで次項では、熱帯産広葉樹材酸不溶性残さのパイログラムを比較した。

3.3 酸不溶性残さのパイログラム

熱帯産広葉樹材の酸不溶性残さのパイログラムでは、特徴的な4つの熱分解物(グアイアコール、4-メチルグアイアコール、シリンゴール、4-メチルシリンゴール)が認められた。一例としてカプール、および比較としてブナのパイログラムを図2に示す。まず、カプールとブナの比較では、S/G比が異なる点を除き両者のパイログラムが4つの主な熱分解物を与える点で類似していた。

カプールの酸不溶性残さについて、加水分解条件の違いによる差異を詳細に比較すると、第二次加水分解が4%, 121°C, 1時間の処理によるパイログラムでは4-メチルグアイアコールのグアイアコールに対する比(G2/G1比)、および4-メチルシリンゴールのシリンゴールに対する比(S2/S1比)が、クラースンリグニン法(3%, 100°C, 4時間)の場合よりもやや大きかった(表2)。他の4つの樹種について調べたところ(表2)、4%, 121°C, 1時間の処理による残さのG2/G1比、およびS2/S1比が、クラースンリグニン法の場合よりも大きい傾向が認められた。

このように熱帯産広葉樹材の分析においては酸不溶性残さ収量、およびパイログラムの違いが認められた。ある種の熱帯産広葉樹材を1%水酸化ナトリウム水溶液によって熱抽出すると、リグニンに類似した物質が抽出されるという報告がある⁹⁾。このようなアルカリ

Fig.2 Py-GC traces of acid-insoluble lignins from kapur and buna (beech) wood.

Note: The names of pyrolysis products for the peak names are shown in Table 3.

Table 2 Phrolysis products ratios of acid-insoluble lignins from tropical hardwoods

Methods for hydrolysis	Py-GC : Phrolysis products ratios	Tropical hardwoods				
		Amberoy	Canarium	Kapur	Camerere	Calophyllum
The primary : 72%, 2.5 hours	G 2/G 1 molar ratios	0.81	0.85	0.84	0.91	0.87
The secondary : 3%, 100°C, 4 hours	S 2/S 1 molar ratios	0.85	0.97	0.91	0.97	1.00
	(S 1+S 2) / (G 1+G 2) molar ratios	0.93	1.85	1.01	1.98	0.70
The primary : 72%, 2.5 hours	G 2/G 1 molar ratios	1.07	1.23	0.93	1.13	1.22
The secondary : 4%, 121°C, 1 hour	S 2/S 1 molar ratios	1.32	1.43	1.17	1.34	1.71
	(S 1+S 2) / (G 1+G 2) molar ratios	0.92	1.68	0.98	1.81	0.66
References	S/G molar ratios by Py-GC of wood	1.22	1.47	0.81	1.68	0.53
	S/V molar ratios by ANO of wood	0.92	1.73	0.88	1.73	0.68

Legend : G 1 : guaiacol, G 2 : 4-methylguaiacol, S 1 : syringol, S 2 : 4-methylsyringol.

抽出成分の一部が4%, 121°C, 1時間の酸加水分解処理では酸に可溶化するため, 酸不溶性残さ収量が低くなるのではないと思われる。

なお, 硫酸濃度3%で行ったクラークソンリグニン法と121°C, 1時間処理による場合を比較すると, 酸不溶性残さ収量の差は小さく, またパイログラムはほぼ同等であった。残さ収量にやや差があるものの, 熱帯産広葉樹材のリグニン定量に吉原らの簡便法(硫酸濃度3%, 121°C, 30分間の第二次加水分解処理)を用いることが可能であると考えられる。

3.4 抽出木粉のパイログラム

図3に70%アセトン/水抽出カプールの材のパイログラムを示す。他の熱帯産広葉樹材および先に報告した日本産広葉樹材のパイログラムと同様に, G 1からG 13のグアイアシル型化合物, およびS 1からS 13のシリングル型化合物について同定と定量を行った。各熱帯産材の熱分解物収率, およびアルカリ性ニトロベンゼン酸化分解におけるアルデヒド収率を表3に示す。全熱分解物収率はニトロベンゼン酸化のアルデヒド収率よりもやや低かったが, 樹種間の非縮合型リグニンの特徴を比較する点では十分の収率であると考えられる。

図4に示すように, Py-GCによるS/G比とアルカリ性ニトロベンゼン酸化によるS/V比の関係では, ほぼ良い相関が認められ, 重相関係数は0.85であった。

日本産広葉樹材の結果(0.95)²⁾と比べてやや低かったが, S/G比およびS/V比の範囲が狭いことがその理由の一つに挙げられる。Py-GCは熱帯産広葉樹リグニンのシリングル核とグアイアシル核との比を調べる方法として, 簡便で有効な方法であり, ニトロベンゼン酸化法の代替法となりうることを示された。

なお, 表2には5種の材の酸不溶性残さについて, G 1, G 2, S 1, およびS 2を用いてS/G比を算出した結果を示したが, これらは木粉分析で得られたS/GおよびS/V比と比較的よく一致した。

3.5 カプール材抽出物の分析

3.5.1 アセトン/水抽出物

カプールは他の樹種に比べて多くの70%アセトン/水抽出物を与えた。図5にそのパイログラムを示す。特徴的なピークとしては, グアイアコール(G 1), 4-ビニルグアイアコール(G 4), シリングール(S 1), 4-ビニルシリングール(S 4)があげられる。その他に, 4-メチルグアイアコール(G 2), バニリン(G 6), 4-メチルシリングール(S 2), およびシリングアルデヒド(S 6)が認められた。これらはPy-GC/MSによって同定された。

グアイアコールの比率は木材リグニンの熱分解の場合と比較して非常に高く, このグアイアコールは熱帯産広葉樹材のポリフェノール類を起源にもつ可能性があると思われる。カプール材中には没食子酸, バニリ

Fig.3 Py-GC trace of kapur wood extracted with 70% acetone/water.

Note : The names of pyrolysis products for the peak names are shown in Table 3.

Legend : G 9 : acetoguaiacone

ン酸、フェルラ酸の存在が知られている¹⁰⁾。フェルラ酸およびシナップ酸は熱分解生成物としてそれぞれ、4-ビニルグアイアコールおよび4-ビニルシリンゴールを与えることが明らかにされている¹¹⁾。4-ビニルグアイアコールおよび4-ビニルシリンゴールのピークからこれらの存在が推定される。

ビノレジノール、およびシリンガレジノールは、熱分解物としてそれぞれ、少量の4-メチルグアイアコールとバニリン、および4-メチルシリンゴールとシリングアルデヒドを与えることが明らかにされている¹²⁾。カプール材のパイログラムにおけるこれらの熱分解物がリグナン類に由来する可能性は否定できないので、現在さらに検討中である。なお、タンニン等のポリフェノール類からの熱分解物で、カテコールなど芳香核に水酸基を2つ以上もつ化合物についても現在検討を行っている。タンニン等のポリフェノール類のPy-GCについては今後検討する。

別に、抽出前後のカプール材熱分解物収量を比較し

た。抽出によって木材重量に対する全熱分解物収量は6.06%から5.36%へ約0.7%減少した。またグアイアシル型化合物の方がシリング型化合物より減少が大きかった。各熱分解物ごとで比較すると、側鎖の短い化合物の方が大きく減少した。

3.5.2 水酸化ナトリウム水溶液熱抽出物

荻山ら⁹⁾はいくつかの熱帯産広葉樹材はリグニン類似物質を含み、1%水酸化ナトリウム水溶液熱抽出後のリグニン量は温帯産広葉樹程度になり、このリグニン類似物質はポリフェノール類が主体となると推定している。しかし、リグニン類似物質とタンニン等のポリフェノール類との構造の差異は明らかでない。そこで、カプール材についてさらにこのようなアルカリ抽出物の性状を調べた。

抽出後に1%水酸化ナトリウム水溶液を濃縮すると沈殿物が生じた。この沈殿物をPy-GCで分析したところ、グアイアシル型とシリング型の熱分解物は得られなかった。抽出液のクロロホルム抽出画分 (pH

Table 3 Phrolysis products yields by Py-GC and aldehydes yields by alkaline nitrobenzene oxidation (ANO) from tropical hardwood

Tropical hardwoods extracted with benzene and 70% acetone/water																																			
Py-GC : Pyrolysis products				Amberoy		Intsia		Canarium		Kapur		Camerere		Calophyllum		Keruing		Jeluton		Taun		Terminalia		Phdiek		Malas		Light red melanti							
Peaks				Factors ^{a)}																															
Guaiacol				G 1 ^{b)}	1.247	0.87	0.76	0.56	0.52	0.59	0.66	0.70	0.61	0.47	1.00	0.78	0.39	1.16																	
4-Methylguaiacol				G 2 ^{b)}	1.162	0.59	0.73	0.38	1.11	0.70	0.95	0.94	0.82	0.74	0.79	0.83	0.94	0.09																	
4-Ethylguaiacol				G 3	1.246	0.37	0.59	0.97	1.93	1.25	0.29	1.76	0.60	0.55	0.68	1.12	0.74	0.26																	
4-Vinylguaiacol				G 4 ^{b)}	1.673	1.33	1.16	0.95	1.38	1.29	1.33	1.20	1.01	1.00	1.30	1.23	1.44	1.72																	
Eugenol				G 5 ^{b)}	1.540	0.43	0.52	0.58	0.74	0.74	0.49	0.73	0.53	0.48	0.57	0.68	0.65	0.60																	
Vanillin				G 6	1.963	0.64	0.94	0.80	0.78	0.97	0.73	1.26	1.03	0.84	1.20	1.08	1.31	1.09																	
<i>cis</i> -Isoeugenol				G 7	1.817	0.20	0.26	0.32	0.30	0.25	0.35	0.38	0.25	0.31	0.27	0.30	0.35	0.34																	
<i>trans</i> -Isoeugenol				G 8 ^{b)}	1.817	1.20	1.32	1.10	1.38	1.10	1.89	1.33	1.29	1.15	1.23	1.18	1.73	2.03																	
Propioguaiacol				G 10	2.009	0.34	0.35	0.32	0.33	0.66	0.24	0.67	0.50	0.51	0.59	0.47	0.58	0.25																	
Coniferaldehyde				G 12	1.768	0.64	1.11	0.74	0.94	1.03	0.75	0.75	1.14	0.82	1.53	1.13	1.26	1.09																	
<i>trans</i> -Coniferyl alcohol				G 13 ^{b)}	2.198	2.08	3.68	1.61	1.12	1.50	1.52	0.22	2.42	0.72	4.35	1.66	1.35	3.70																	
Syringol				S 1 ^{b)}	1.601	1.30	0.72	1.19	0.54	1.05	0.59	1.00	0.89	1.33	1.24	1.33	1.23	1.10																	
4-Methylsyringol				S 2 ^{b)}	1.549	0.68	0.77	1.21	1.29	1.41	0.84	1.55	1.26	1.35	1.05	1.40	1.18	0.96																	
4-Ethylsyringol				S 3	1.696	0.36	0.34	1.28	0.00	0.00	0.65	1.89	0.58	0.54	0.20	0.99	0.45	0.62																	
4-Vinylsyringol				S 4 ^{b)}	1.904	1.56	0.26	0.86	0.57	2.11	0.95	1.28	1.26	1.95	1.84	1.94	1.36	1.25																	
4-Allylsyringol				S 5 ^{b)}	1.566	0.61	0.05	0.27	0.70	1.00	0.26	0.90	0.77	0.51	0.56	0.80	0.49	0.33																	
Syringaldehyde				S 6	2.076	0.59	1.13	1.31	1.18	1.94	0.49	0.14	1.14	1.10	1.27	1.71	0.82	0.65																	
<i>cis</i> -4-Propenylsyringol				S 7	1.82 ^{c)}	0.22	0.40	0.20	0.25	0.24	0.27	0.20	0.38	0.15	0.59	0.30	0.28	0.49																	
<i>trans</i> -4-Propenylsyringol				S 8 ^{b)}	1.82 ^{c)}	1.38	0.05	1.86	1.12	1.67	0.78	1.99	1.38	1.77	1.13	1.72	1.30	1.09																	
Propiosyringone				S 10	2.166	0.12	0.20	0.15	0.12	0.38	0.08	0.28	0.16	0.21	0.22	0.36	0.15	0.11																	
Dihydrosinapyl alcohol				S 11	2.918	0.23	0.20	0.20	0.21	0.79	0.09	0.40	0.17	0.21	0.21	0.36	0.17	0.17																	
Sinapaldehyde				S 12	2.852	0.90	1.19	1.16	1.37	2.25	0.42	1.46	1.03	1.75	1.55	2.02	0.77	0.36																	
<i>trans</i> -Sinapyl alcohol				S 13 ^{b)}	8.448	4.06	5.39	3.65	1.94	4.88	0.81	1.04	3.23	3.23	7.19	4.23	1.47	1.48																	
Py-GC : Guaiacyl compounds yields (%)					8.69	11.4	8.30	10.5	10.1	9.21	9.94	10.2	7.60	13.5	10.5	10.7	12.3																		
Py-GC : Syringyl compounds yields (%)					12.0	10.7	13.4	9.30	17.7	6.23	12.1	12.2	14.1	17.0	17.2	9.65	8.60																		
Py-GC : Total pyrolysis products yields (%)					20.7	22.1	21.7	19.8	27.8	15.4	22.1	22.4	21.7	30.5	27.6	20.4	20.9																		
ANO : Vanillin yields (%)					12.6	8.28	11.9	12.3	9.51	14.1	12.4	15.9	14.2	13.7	12.8	13.2	18.8																		
ANO : Syringaldehyde yields (%)					13.9	10.5	24.6	12.9	19.7	11.6	18.8	22.3	24.1	16.4	25.2	13.4	16.0																		
ANO : Total aldehydes yields (%)					26.5	18.8	36.5	25.2	29.2	25.7	31.2	38.2	38.3	30.1	38.0	26.7	34.8																		

Legend : Yields are based on acid-insoluble lignin (weight%).

Notes : a) Factor = compound weight (μg) $\div$ peak area ($\mu\text{V} \cdot \text{s}$) $\times 10^6$ b) Peaks are used for calculation of the S/G ratios in Fig. 4. c) Assumed factors

2) のパイログラムでは、主にグアイアシル型の熱分解物が得られた(図6)。バニリン(G6)が最も多いが、シリングアルデヒドは認められなかった。アセトグアイアコン(G9)も多いが、アセトシリンゴンは認められなかった。

Fig. 4 Relationship between syringaldehyde/vanillin (S/V) molar ratios by alkaline nitrobenzene oxidation (ANO) and syringyl/guaiacyl (S/G) molar ratios by Py-GC.

木粉の分析では糖由来ピークと重なるためアセトグアイアコン(G9)ピークの定量が難しい。Izumiら⁶⁾によってDHPのパイログラムではバニリン(G6)、およびアセトグアイアコン(G9)のピークは主要ピークではないことが明らかにされている。この点で、図6のパイログラムの特徴は明らかにリグニンの特徴と異なっている。

また、パイログラム上に2-メトキシ-4-ビニルカテコールのピークが認められた。Iiyamaら¹³⁾は熱帯産広葉樹等の天然リグニンの一部に5-ヒドロキシグアイアシル核が存在すると提案している。しかし今回、1%水酸化ナトリウム水溶液熱抽出部に5-ヒドロキシグアイアシル型熱分解物が得られたことから、リグニン類似物質の部分に5-ヒドロキシグアイアシル核が存在する可能性も否定できない。

なお、本研究では1%水酸化ナトリウム水溶液熱抽出処理を行う前の試料についてPy-GC、およびアルカリ性ニトロベンゼン酸化を行い、前述のリグニン類似物質も含めてリグニンのシリング核/グアイアシル核比として評価を行った。Py-GCは熱帯産広葉樹材のリグニン、タンニン等ポリフェノール類、および

Fig. 5 Py-GC trace of 70% acetone/water extractives from kapur wood.

Note: The names of pyrolysis products for the peak names are shown in Table 3.

Fig. 6 Py-GC trace of chloroform-soluble part of 1% NaOH hot-extractives from kapur wood.

Note: The names of pyrolysis products for the peak names are shown in Table 3.

Legend: G 9: acetoguaiacone

リグニン類似物質の構造解析に有効な手段であり、今後さらに詳細な検討を行う。

4. 結 論

熱帯産広葉樹材 13 樹種についてタンニン等ポリフェノール類の抽出に用いられる 70%アセトン/水抽出を行い、抽出木粉のリグニンを定量したところ、アンペロイとカナリウム以外の樹種は温帯産針葉樹材と同程度のリグニン量（約 30%）であった。特にカプール材はリグニン量とアセトン/水抽出物量の合計が 40%であった。

熱帯産広葉樹材のリグニン分析では、硫酸濃度 3%あるいは 4%、121°C、1 時間の条件で第二次加水分解処理を行うと、クラークソンリグニン法よりもやや小さい値を示す場合があることがわかった。

酸不溶性残さを Py-GC で分析したところ、4%、121°C、1 時間の第二次加水分解処理によるパイログラムでは、4-メチルグアイアコールのグアイアコールに対する比、および 4-メチルシリンゴールのシリン

ゴールに対する比がクラークソンリグニン法（3%、100°C、4 時間）の場合よりもやや大きかった。

Py-GC によって熱帯産広葉樹材リグニンのシリンギル核とグアイアシル核の比（S/G 比）を求めたところ、S/G 比はニトロベンゼン酸化によるシリンギアルデヒド/バニリン比とほぼ良い相関が認められ、Py-GC が簡便で有効な方法あることが示された。

カプール材 70%アセトン/水抽出物のパイログラムでは、主要ピークとしてグアイアコール、4-ビニルグアイアコール、シリンゴール、4-ビニルシリンゴールが同定された。

カプール材 1%水酸化ナトリウム水溶液熱抽出物のパイログラムでは、主要ピークとしてバニリンおよびアセトグアイアコンが認められ、この特徴は明らかにリグニンのパイログラムの特徴と異なっていた。

謝 辞

熱帯産広葉樹材木粉を恵みいただいた森林総合研究所成分利用科科長島田謹爾博士に深く感謝いたします。

引用文献

- 1) 島田謹爾：未利用熱帯森林資源の有効利用，日本木材学会研究第6分科会，p.46-62 (1993)．
- 2) 和泉明子，黒田健一，大井 洋，山口 彰：紙パ技協誌，49 (9)，1339-1346 (1995)．
- 3) Ohara, S., Yanagi, K. : Mokuzai Gakkaishi, 41 (4), 406-413 (1995)．
- 4) J. TAPPI 紙パルプ試験方法 NO.42-84：紙パ技協誌，38 (3)，361-364 (1984)；TAPPI TEST METHODS T 249 cm-85, TAPPI PRESS 1996．
- 5) 大井 洋，具 延，黒田健一：第46回日本木材学会大会研究発表要旨集，熊本，1996，p.384．
- 6) Izumi, A., Kuroda, K. : Mokuzai Gakkaishi, 43 (2), 194-202 (1997)．
- 7) 中野準三，飯塚堯介 (翻訳，監修)：リグニン化学研究法，ユニ出版，p.217-232 (1994)．
- 8) 吉原一年，小林 武，藤井利郎，赤松 勲：紙パ技協誌，38 (4)，466-475 (1984)．
- 9) 荻山紘一，谷口栄一：紙パ技協誌，25 (10)，494-498 (1971)；荻山紘一，安江保民：同上，27 (9)，441-448 (1973)．
- 10) 今村博之 他：林試研報，第232号，65-96 (1970)．
- 11) Kuroda, K., Suzuki, A. : Mokuzai Gakkai-shi, 41 (9)，851-857 (1995)．
- 12) 鈴木 聡，筑波大学農学研究科博士論文，1996年3月；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)．
- 13) Iiyama, K., Suzuki, S., Lam, T. B. T. : Proceedings of the 41 st Lignin Symposium, Nagoya Japan, October 1996, p.37-40.
(受理 '97.3.6)

走査吸液測定による紙の吸液特性の解析 (第2報) 紙の表面平滑性と表裏差

東京大学大学院農学生命科学研究科 片岡裕司, 空閑重則, 尾鍋史彦

紙の表面構造が吸液特性に与える影響を動的走査吸液試験によって調べた。市販の上質紙および新聞用紙の水吸収では明確な表裏差があり、これは表面粗さの違いに起因すると考えられる。手抄き紙の調製時にウェットプレス条件と乾燥法を様々に変えると、条件に応じて粗さ指数と吸収速度が変化した。ウェットプレス時にサンドペーパーを押し当てることにより粗さを調節した手抄き紙はサンドペーパーの粗さに応じた粗さ指数を与えた。水に対しては粗さ指数と吸収係数の間に一般に正の相関があり、表面粗さ自体が吸収挙動を支配する因子であるが、両者の関係はサイズ度にも依存する。アモニ油での走査吸液では粗さの違いがより直接的に粗さ指数に反映するが、水の場合と異なり吸収係数には影響がない。各種の試料について粗さ指数と空気漏洩式平滑度試験値は広い範囲にわたり高い相関を示した。

(本文 74 ページ)

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 (第6報) 熱帯産広葉樹材リグニンの分析

筑波大学農林工学系 大井 洋, 安田有紀野, 和泉明子, 黒田健一

Py-GC によって熱帯産広葉樹材リグニンのシリングル核とグアイアシル核の比 (S/G 比) を求めたところ、S/G 比はニトロベンゼン酸化によるシリングアルデヒド/バニリン比とほぼ良い相関が認められ、Py-GC が簡便で有効な方法あることが示された。カプール材 70% アセトン/水抽出物のパイログラムでは、主要ピークとしてグアイアコール、4-ビニルグアイアコール、シリングール、4-ビニルシリングールが同定された。カプール材 1% 水酸化ナトリウム水溶液熱抽出物のパイログラムでは、主要ピークとしてバニリンおよびアセトグアイアコンが認められ、この特徴は明らかにリグニンのパイログラムの特徴と異なっていた。

(本文 79 ページ)