

# ジオキサンリグニンの光酸化 (1)<sup>\*</sup>

## 被光によるリグニンの化学変化

Photooxidation of Dioxane Lignin (1)  
Chemical Changes in Lignin during Irradiation of Light

善本知孝<sup>\*\*</sup>, 田口幸央<sup>\*\*</sup> 南 享二<sup>\*\*</sup>

Tomotaka YOSHIMOTO, Yukio TAGUCHI and Kyōji MINAMI

### 1. 緒 言

木材が長い間屋外に放置されるとウェザリングすなわち光・空気などの化学作用, 放湿・吸湿, 寒暖の変化による収縮・膨張などの物理作用をうけて変質し, よくしられているようにもろくなる。この種の変質をうけた木材について分析した結果の一例をTable 1<sup>1)</sup>に示す。Table 1によると, 光・空気などの作用をうけた外層部では内層部とくらべてリグニンの減少, 熱水抽出物の増加が目立つ。

Table 1.---Analysis of weathered white pine

Material	Extracted by		Lignin	Holo-cellulose	Cross and Bevan cellulose	Ash
	Alcohol benzene	Hot water				
	Pct.	Pct.	Pct.	Pct.	Pct.	Pct.
Gray surface scrapings	3.6	15.9	14.6	58.4	55.5	6.1
Gray and brown surface shavings	5.9	6.2	18.9	62.2	59.5	---
Brown underlayer	5.1	---	24.7	63.0	58.5	0.2
Unchanged central portion	5.4	4.9	27.8	62.7	55.0	0.2

人工光を空気雰囲気中で木材にあてる方法は, ウェザリングを短期間で行う代用法としてしばしば使われている。この方法で光酸化した木材の分析結果をTable 2<sup>2)</sup>に示す。Table 2によると, ウェザリングによるのと似た変化のほかセルロースの減少, 還元性基の増加が目立つ。

ウェザリング, 光酸化による木材の劣化のときにはさまざまな成分がかかわるので, 劣化の光化学的研究はむつかしく, 行われた例は非常に少ない<sup>1)</sup>。しかし劣化のとき主成分が変化する

\* 本報告を「木材の光分解 (第24報)」とする。

\*\* 東京大学農学部林産学科 Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, University of Tokyo.

Table 2. . . . The effect of Fade-Ometer exposure  
of roundwood sheets

Item	Unexposed	Exposed	Difference
Copper number	2.55	14.14	+11.59
Cross and Bevan cellulose (Pct.)	59.7	52.7	- 7.0
Pentosans (Pct.)	12.4	10.7	- 1.7
Lignin (Pct.)	27.3	23.8	- 3.5
Methoxyl in lignin (Pct.)	15.67	13.10	- 2.57
Solubility in ethanol-benzene (Pct.)	0.6	4.1	+ 3.5
Solubility in I percent NaOH (Pct.)	12.4	38.4	+26.0
Solubility in petroleum ether (Pct.)	0.32	0.12	- 0.20

るから、単離された主成分について行われた研究は木材劣化の究明に役立つであろう。主成分のうちセルロースの光分解は、繊維の劣化と関連して、低分子化反応について詳しく研究されている<sup>3)</sup>。またリグニンの光分解は、紙の変色と関連して、研究されているが<sup>4)</sup>、これらはリグニンの低分子化反応とは異質なものを扱っている。なお、木材の光劣化は顕微鏡を使って詳しく観察されており、多くの観察事実がリグニン、ヘミセルロースが光分解されたことに起因するものとして説明されている<sup>5)</sup>。

筆者らは先にヘミセルロースの光分解について一連の研究を行ったが<sup>6)</sup>、今回はリグニンの光分解、特に低分子化について研究し若干の知見をえた。本報告では被光によるリグニンの化学変化について述べる。

## 2. 実験結果および考察

### 2.1 被光による低分子化

リグニンの被光による重量変化はTable 3の通りであった。Table 3から本条件でリグニンはガス化しなかったと云える。

Table 3 Alteration of weight of  
Lignin on irradiation

Irradiation time	Milligram
Hours	
0	3.4
2	3.2
4	3.0
8	3.5
16	3.3
30	3.4

被光前および被光後のリグニンについて同じ方法でゲル口過し、えた各フラクションの重量をTable 4に示した。Table 4によると被光によりNo 6, No 7のフラクションが著しく増え、No 1~No 4が減っているの、リグニンは光照射により低分子化したと云える。似た傾向が各フラクションの280m $\mu$ 吸光度についても認められた。すなわ

Table 4 Gel filtration of lignin unexposed and exposed to light (Observed value ; Milligram)

Fraction number	Unexposed	Exposed	Difference
1	2.0	0.8	-1.2
2	2.3	0.9	-1.4
3	1.9	1.2	-0.7
4	1.5	1.0	-0.5
5	2.0	2.0	0.0
6	2.7	4.2	+1.5
7	0.4	0.9	+0.5
8	0.4	0.4	0.0
Total	12.2	11.4	
Recovery	100 %	95 %	

\* Irradiation for 30 hr under current of oxygen

\*\* Column; Sephadex G-50 fine. Solvent : DMSO

Table 5 Gel filtration of lignin unexposed and exposed to light (Observed value ; Absorbance at 280 m $\mu$ )

Fraction number	Unexposed	Exposed
1	1.05	0.17
2	1.00	0.18
3	0.78	0.22
4	0.55	0.29
5	0.50	0.43
6	0.50	0.61
7	0.48	0.43
8	0.41	0.09
9	0.22	0.01
10	0.17	0.01
Total	5.66	2.44

\* Irradiation for 53 hr under current of oxygen

\*\* Column; Sephadex G-50 fine. Solvent : DMSO

ち吸光度の測定値 Table 5 によると被光により, No 5, No. 6 の値が増え, No. 1 ~ No. 3 が減った。280m $\mu$  の吸収を芳香族環によるとみなせば, 吸光度と重量測定の結果とは似た傾向を示すので, ベンゼン環を結ぶ鎖でリグニンの低分子化の一部がおきたと推定出来る。

## 2. 2 被光による化学構造の変化

被光前および被光後の試料について, 紫外および可視吸収スペクトル(UV) を Fig. 1 に, 赤外吸収スペクトル(IR) を Fig. 2 に, 核磁気共鳴吸収スペクトル(NMR) を Fig. 3 に, それぞれ示した。

UV では 280 m $\mu$  附近の吸収ピークが被光によりまったく消え, その吸光度は 1/3 にも減少した。他の波長領域でも被光により吸光度は減り, あらたなピークは現われなかった。上記 280 m $\mu$  ピークの消滅は芳香族環上置換状況の変化ではなく環自体の変化を示すものと云えよう。IR では 1,500 cm $^{-1}$  附近の芳香族 C-H による吸収ピークが被光により減少し, NMR では  $\tau = 3$  附近の芳香族プロトンによる吸収ピークが被光により約 1/3 にへった。これから, 芳香族環が被光により開裂したものと推定される。

被光によりおきた第 2 の変化はカルボキシル基の増加で, IR で 1,720 cm $^{-1}$  附近に吸収ピークが被光によりあらわれたこと, 被光したジオキサリグニンが重曹に易溶となったことから推定される。<sup>\*</sup>

\* カルボキシル基の存在を示す呈色反応は陽性であった。(次報参照)

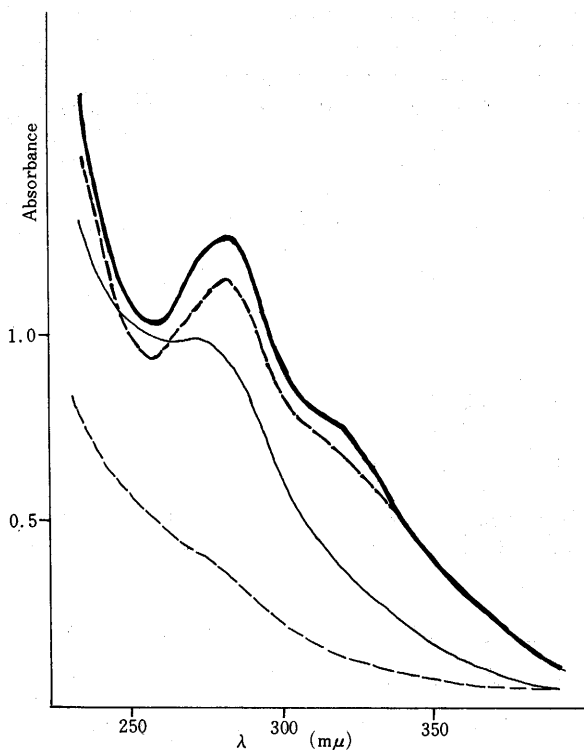


Fig. 1. UV spectra of lignins

Solvent : Dioxane

Sample : One ml containing 1 mg of each lignin

— Lignin unexposed

----- Lignin unexposed under current of oxygen for 30 hours

— Lignin exposed to light for 4 hours under current of oxygen

..... Lignin exposed to light for 30 hours under current of oxygen

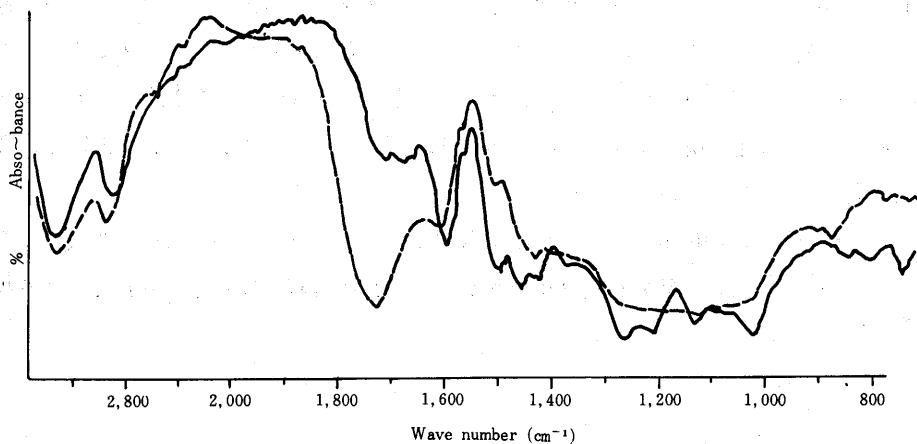


Fig. 2. IR spectra of lignins

Sample : Pelet in KBr

— Lignin unexposed

----- Lignin exposed to light for 30 hours under current of oxygen

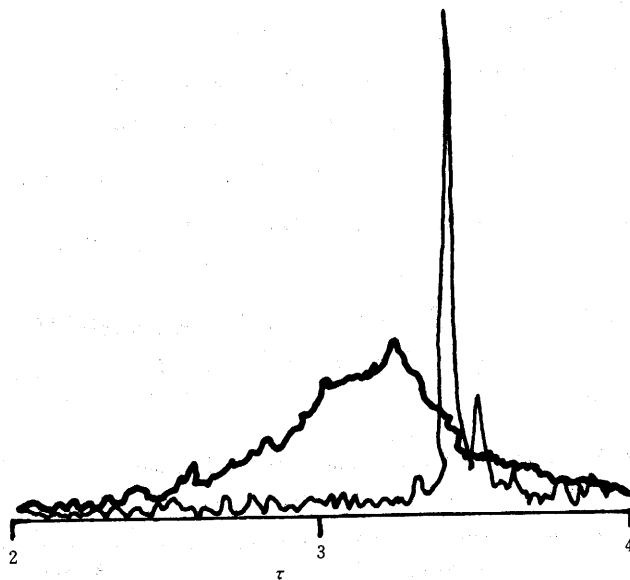


Fig. 3 NMR spectra of lignin

Solvent : DMSO

Sample : 0.2 ml containing 50 mg of each lignin

— Lignin unexposed

- - - Lignin exposed to light for 30 hours under current of oxygen

### 2.3 光反応に影響を及ぼす諸因子

酸素気流下と窒素気流下におけるリグニンの光反応の進み方はUV吸光度を目安とすると

Table 6 UV absorbance of lignin irradiated under current of oxygen and of nitrogen

Atmosphere		Oxygen				Nitrogen			
		280	350	400	500	280	350	400	500
Irradiation time Hours	0	1.23×20	0.30×20	1.17	0.25	1.23×20	0.30×20	1.17	0.25
	2	1.14 "	0.13 "	0.83	0.13	—	—	—	—
	4	0.98 "	0.12 "	0.73	0.10	—	—	—	—
	8	0.93 "	0.11 "	0.63	0.05	—	—	—	—
	30	0.37 "	0.05 "	0.20	0.03	1.18 "	0.12 "	0.60	0.06
	60	—	—	—	—	1.13 "	0.11 "	0.50	0.04
	100	—	—	—	—	0.66 "	0.08 "	0.38	0.04

Footnote of Table 6 and Table 7

One mg of lignin in 1 ml of dioxane was irradiated by light. Irradiated solution was used for the observation of visible spectra. One ml of the above solution was diluted with 19 ml of dioxane. Diluted solution was used for the observation of ultraviolet spectra.

Table 6 の通りであった。Table 6 で、酸素気流下の被光では紫外吸光度は特に著しく減少した。すなわち、280  $m\mu$  および 350  $m\mu$  附近の吸光度が同程度まで減少するには、窒素気流下では酸素気流下におけるより照射時間が約10倍も多く必要であった。これにくらべ、可視吸光度が同程度になるのに要した照射時間は酸素気流下での約4~5倍を要したにすぎない。なお酸素気流下30時間暗所放置により、紫外吸光度はFig. 1のように変った。Fig. 1によると通気によりおきた変化は極めて弱く、したがって酸素は被光下ではじめて強い役割をはたすと云える。

本研究で使った溶剤ジオキサンは水素供子力を持ち、屢々反応促進作用を示す。そこでジオキサンの影響の有無を調べる目的で水素供子力がないベンゼン中でリグニンを照射した。

Table 7 UV absorbance of lignin irradiated in benzene and in dioxane under current of oxygen for 30hr

Solvent	Dioxane				Benzene			
	280	350	400	500	280	350	400	500
Wave length ( $m\mu$ )								
Unirradiated	1.23×20	0.30×20	1.17	0.25	1.23×20	0.30×20	1.17	0.25
Irradiated	0.37 "	0.05 "	0.20	0.03	0.50 "	0.09 "	0.50	0.09

両溶剤中での反応の進み方はTable 7 の通りで、水素供子力の影響はほとんど認められなかった。

### 3. 実験方法

ヒノキ *Chamaecyparis obtusa* (千葉演習林産) を心辺材の区別なく20~60メッシュの木粉としてジオキサンリグニン調整に使った。

#### 3.1 試料の調整

脱脂木粉100gをジオキサン1  $l$  (市販濃塩酸5  $ml$ を含む) で95℃, 6時間抽出した。抽出液は濃縮後、多量の水中に注ぎ、生じた沈殿を十分に水洗した。乾燥後、ソックスレー抽出器により6時間クロロフォルム抽出し、残査を試料とした。(収率は気乾材に対して約20%)

#### 3.2 照射条件

光源にはウシオ電機(株)450W高圧水銀燈UM-450を石英の外套に包んで用いた。試料は1  $mg/ml$ ジオキサン溶液とし、パイレックスガラス試験管(厚さ1  $mm$ )にいれ、光源から10  $cm$

の距離においた。試料温度は試験管付近で20~25℃になっているように空調した。酸素、窒素は市販ガスボンベから直接に試験管へ導入した。光照射時間は原則として30時間とした。

### 3.3 ゲル口過

吸着剤はSephadex G-50 fine, 展開溶剤はジメチルスルフォキシドDMSOを用いた。1回の操作に用いた試料は3mgとし、DMSO 3mlにとかしてカラムに流しこんだ。使用カラムはPharmacia社, Sephadex column SR25/25であった。注入試料がカラムから流れではじめるのは初留分30mlのあとであることをBlue Dextran (Pharmacia 社)を使って確認した。各フラクションは10mlとした。なお、重量測定には同じ操作を6回おこない、えた対応するフラクションをあわせたものを使った。

### 3.4 機器分析

紫外・可視吸収スペクトルは島津DU-II型, 赤外吸収スペクトルは島津IR-27C型を使ったKBr錠剤法, 核磁気共鳴吸収スペクトルは日本電子JUN-4H-100型(100メガ)でそれぞれ測定した。なお、被光による変化の程度をしる目的で、測定条件を被光前後の試料について一定に保つよう努めた。

被光後の試料については下記の方法で測定した。UVの測定では試料溶液をそのまま(1mg/1ml)または希釈して(1mg/20ml), IRの測定では試料溶液から溶剤を除去後, KBrとよくまぜて, NMRの測定では試料溶液から溶剤を除去, 乾燥後, DMSOに溶かして, それぞれスペクトル測定に用いた。

本実験をおこなうにあたり榊口久美さんの協力をえた。記して謝意にかえる。

## 文 献

- 1) M. A. Kalnins : U. S. Forest Service Research Paper, FPL 57 (1966)
- 2) H. F. Lewis and D. Fronmuller : Paper Trade J. 121, 25 (1945)
- 3) 善本知孝 : 木材誌, 18, 49 (1972)
- 4) K. P. Kringstad : Das Papier, 27, 462 (1973) など。
- 5) V. P. Miniutti : J. Paint Technology, 45, No. 577, 27 (1973) など。
- 6) 彭振揚 : 東京大学農学博士論文 (1971) 一部, 木材誌, 13, 155 (1967) に発表。

## Summary

A study was made on photodegradation of dioxane lignin isolated from Hinoki wood meals (*Chamaecyparis obtusa*). The solution in dioxane was exposed for 30 hours to high pressure mercury lamp through Pyrex glass under current of oxygen at room temperature.

Dioxane lignin was not gasified by irradiation, as the weight of solid substance in solution was not changed before and after exposure (Table 3). It was surely depolymerized by irradiation, as in the exposed lignin higher fragments of molecule are less and lower fragments more in comparison with the unexposed one, as shown in Table 4 and in Table 5. It was suggested by UV, IR and NMR spectra (Fig. 1, 2 and 3) that aromatic rings may be cleaved and carboxyl groups produced by irradiation.

This photoreaction proceeded similarly in benzene as in dioxane (Table 7) and was nearly inhibited under current of nitrogen (Table 6). Oxygen could not bring about any reaction without irradiation of light (Fig. 1).