

林産化学への Py - GC / Py - MS 分析法の適用

筑波大学農林工学系

黒田健一

1. 始めに

近年、Py - GC あるいは Py - MS が天然高分子の分析に適用されるようになった。ここでは天然高分子のうち主として木材に適用した例を紹介する。木材はセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンの3つの高分子から構成される。したがって、これらの3つの成分に由来する多くの熱分解物が生成するが、我々の研究室ではとくに、リグニン由来の熱分解物について注目し、分析を進めている。

リグニンは cinnamyl alcohol 類が脱水素重合して3次元に架橋したフェノール性高分子(図1)で、高等植物の骨格を形成する主要成分である。その量は木材では20 - 35%、草本類では15 - 25%に達し、セルロースについて多量に存在する有機物である。

リグニンは木材を化学的に利用する際に(例えば、パルプ)木材の反応性などに大きな影響を及ぼすために、その性質や化学構造が分解反応や分光学的手法により種々検討されてきた。しかしながら、その多くは分析に大量の試料と長時間を要している。近年高分子の分析法として発展してきた Py - GC / Py - MS 法がリグニン分析への適用が検討され、その迅速性、鋭敏性が認められるようになった。さらに、Py - GC / Py - MS 法は上記の利点のほかにリグニン構成単位の側鎖の情報を与える多くの分解物を生成する利点を示した。また、現在純粋のリグニンが単離されていないことから、木材中のリグニンの情報を与える分析手段としても注目されている。

2. 木材の熱分解条件

熱分解物は GC にて分析し、標品との保持時間の比較および Py - GC/MS データから同定している。針葉樹リグニンの熱分解物は約25ヶ確認しているが(図2) これらのうち coniferyl alcohol (25) は重合しやすいので、Coniferyl alcohol が最もよく検出

でき、さらに分解物の収量が最大になる実験条件をもちいている。
 熱分解装置 日本分析工業 JHP-3 (パイプ温度 270、分解炉温度 270); 熱分解条件 500 × 4 秒; GC 分析条件 ShimadzuGC 14A; カラム温度 70 - 250 (70 で 1 分間保持後、4 /min 昇温) カラム ULTRA ALLOY - 130m × 0.25mm (0.50 μm) スプリット比 1/30、キャリアガス He(30mi/min), 検出器 FID, injection temp.170, detector tem. 280 .

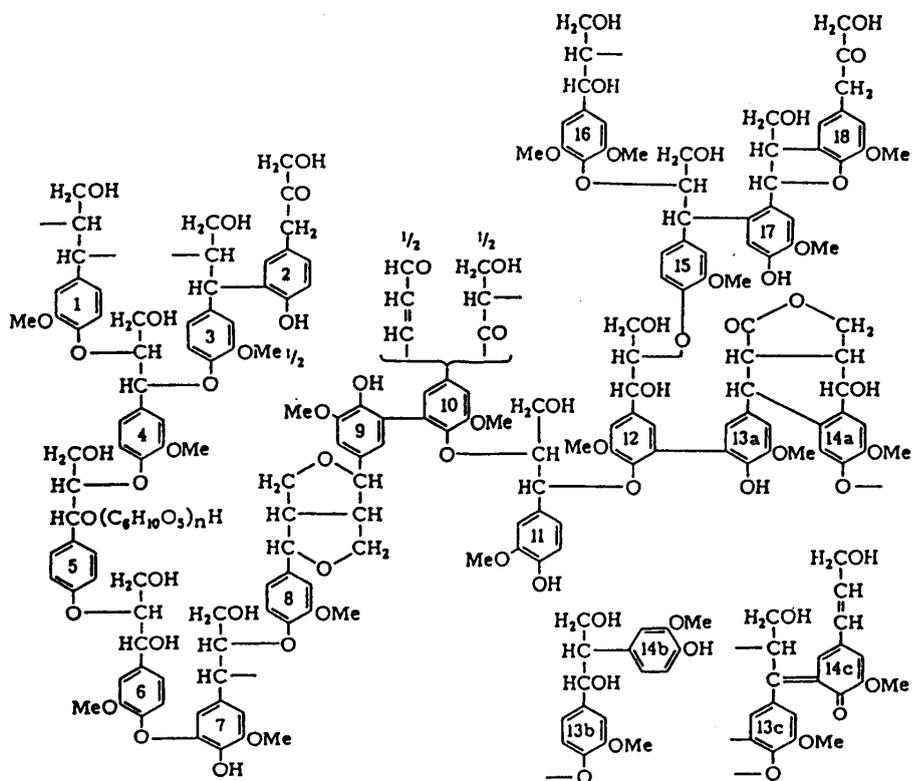


図1 トウヒリグニンの模式図 (Freudenberg et al., 1968).

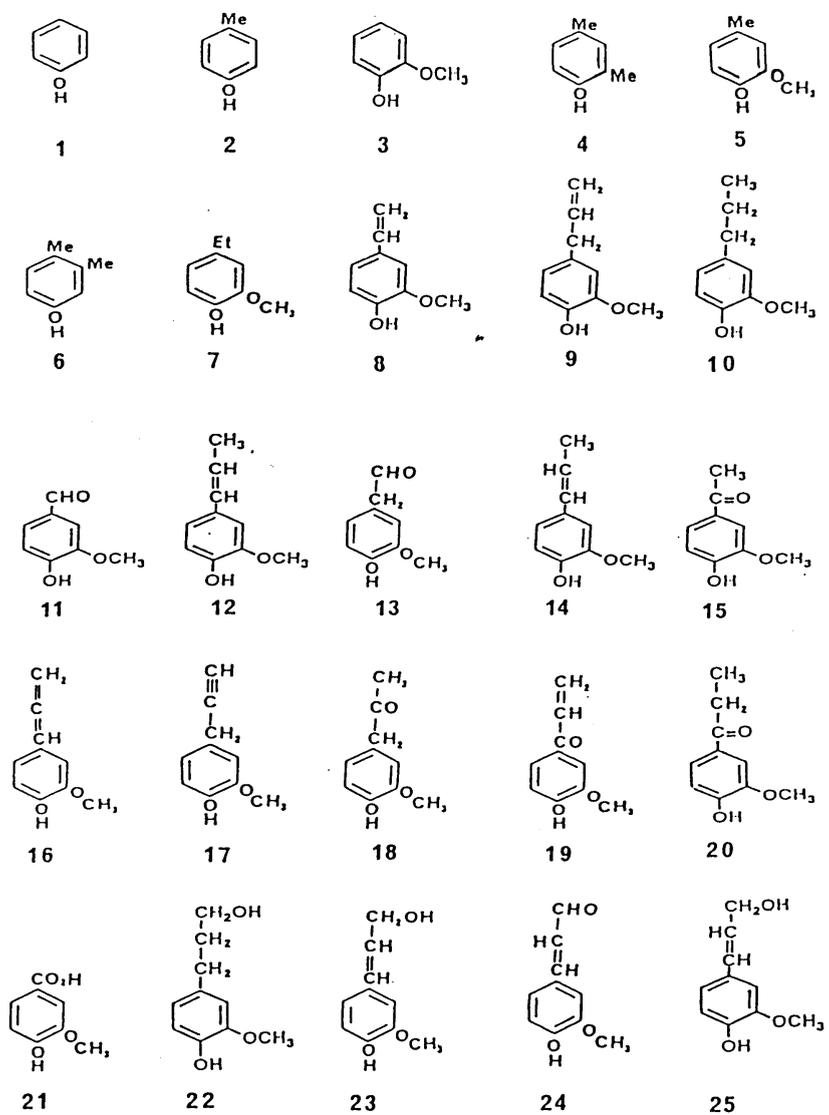


図2 スギからのリグニン由来の熱分解生成物

- 1: phenol, 2: p-cresol 3: guaiacol, 4: 2,4-xylenol
 5: 4-methylguaiacol, 6: 3,4-xylenol 7: ethylguaiacol,
 8: 4-vinylguaiacol, 9: eugenol, 10: 4-propylguaiacol,
 11: vanillin, 12: *cis*-isoeugenol, 13: homovanillin,
 14: *trans*-isoeugenol, 15: acetoguaiacone, 16: guaiacylallene,
 17: guaiacylpropyne, 18: guaiacylacetone, 19: guaiacylvinyl-
 ketone, 20: propioguaiacone, 21: vanillic acid, 22: dihydro-
 coniferyl alcohol, 23: *cis*-coniferyl alcohol, 24: conifer-
 aldehyde, 25: *trans*-coniferyl alcohol

3. 針葉樹と広葉樹の Py - GC

スギやアカマツなどの針葉樹のリグニンはグアイアシル (1 - hydroxy - 2 - methoxyphenyl) 核単位から、ブナなどの広葉樹のリグニンはグアイアシル核単位の他にさらにシリギル (1 - hydroxy - 2, 6 - dimethoxyphenyl) 核単位から構成される。したがって、広葉樹のリグニン由来の熱分解物は針葉材の熱分解物の約 2 倍となり、熱分解生成物の分布パターンから容易に針葉材と広葉樹を区別できる。図 3 に針葉材型の、図 4 に広葉樹型の合成リグニン (DHP) のパイログラムを示した。

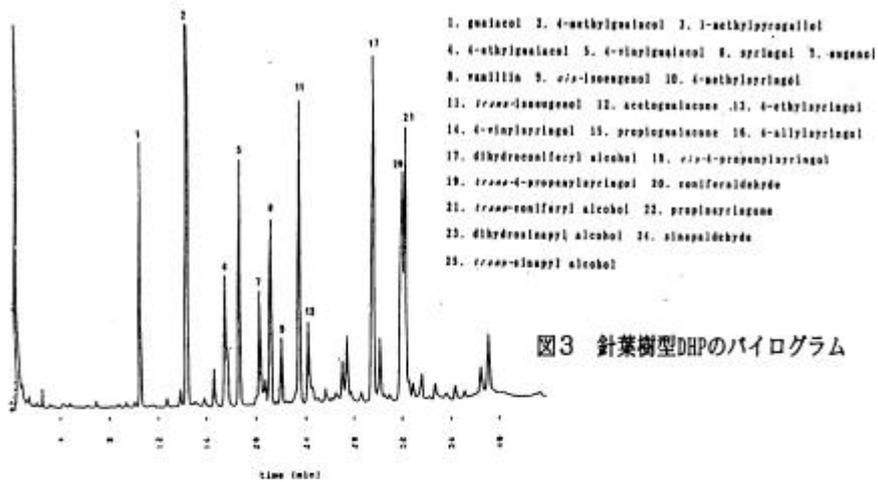


図3 針葉樹型DHPのパイログラム

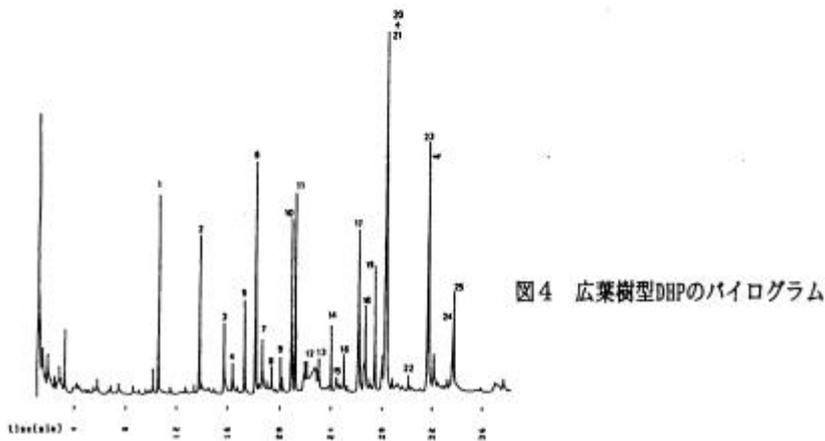


図4 広葉樹型DHPのパイログラム

4. 針葉樹の識別

針葉樹を識別するためにスギなどの16種の日本産針葉樹のPy-GC分析を行った。針葉樹のパイログラムはリグニン由来の熱分解物の分布パターンから大体3つに分類された。図5~7に代表的なパイログラム(スギ、イチイ、トガサワラ)を示した。trans-coniferyl alcohol ピーク(25)の強度の差が特徴的である。

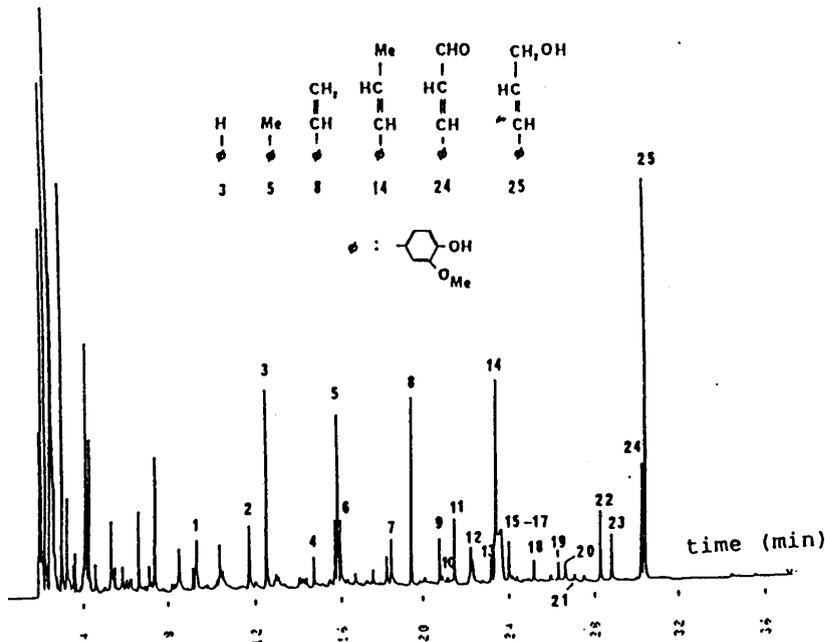


図5 スギのパイログラム
化合物名は図2参照

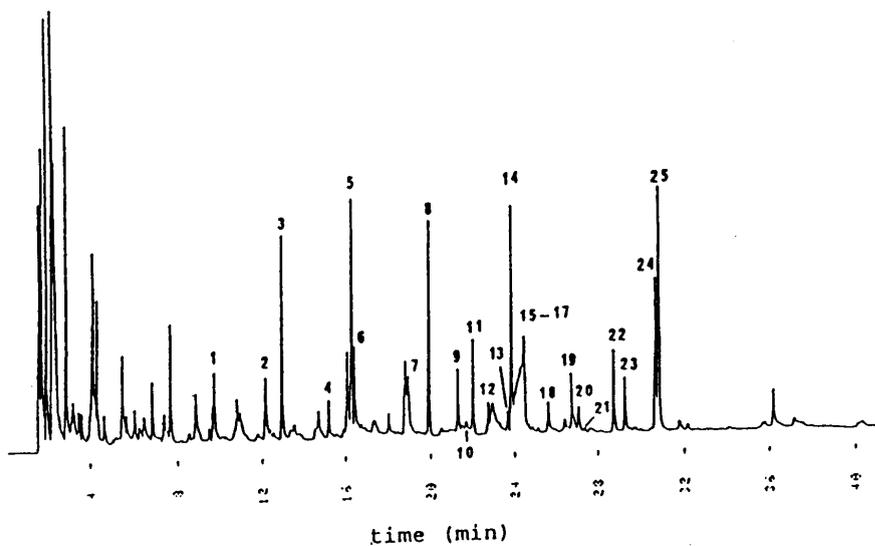


図6 イチイのパイログラム
化合物名は図2参照

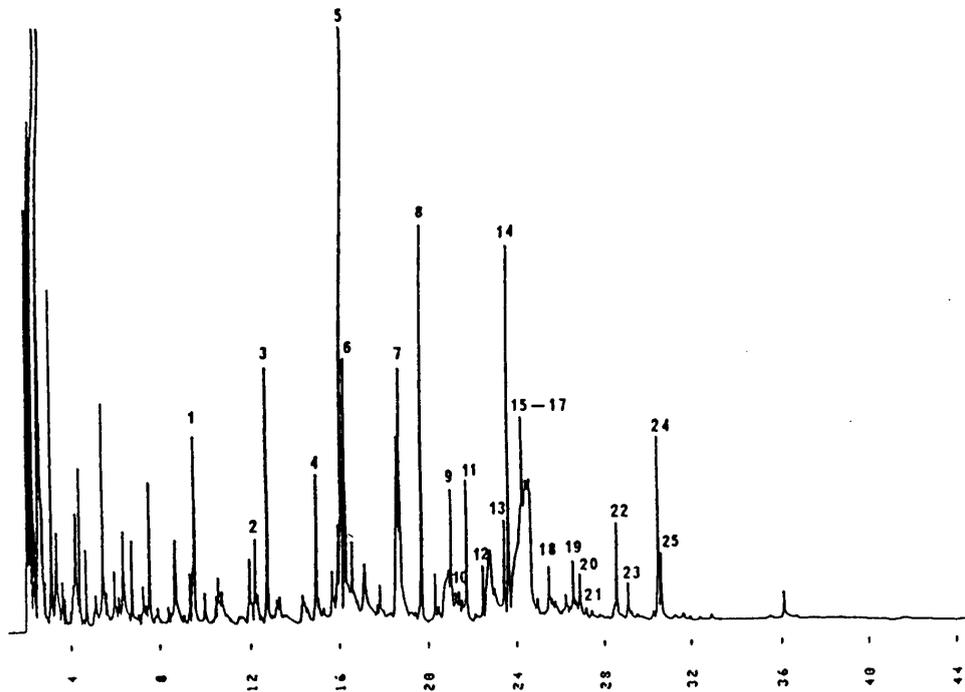


図7 トガサワラのパイログラム
化合物名は図2 参照

5. 草本類の Py - GC

草本類のイネの熱分解生成物は針葉樹や広葉樹と異なり、桂皮酸由来の4-ビニルフェノール類が主体である。これらの生成物の収率はイネの品種や成長段階と関連していた。桂皮酸類は細胞壁内のリグニンと多糖類をエーテルあるいはエステル結合により架橋し、草本類の強度を高めているとされている。図8、9に成長段階の異なるイネ（日本晴）のパイログラムを示した。

6. リグニンの Py MS

リグニンは図2のような単量体生成物のほかにも2量体あるいは3量体の熱分解物を生じるが、これらはPy-GCでは検出することは困難である。現在、これらについてはPy-MSを用いて検討を進めている。図10に広葉樹型DHPおよびトチノキのリグニンのPy-MSの結果を示した（キューリーポイントDIプロブJDI800, 500 × 4s, 20eV）。モデル実験などからm/z418はシリンガレジノールによるものと考えている。

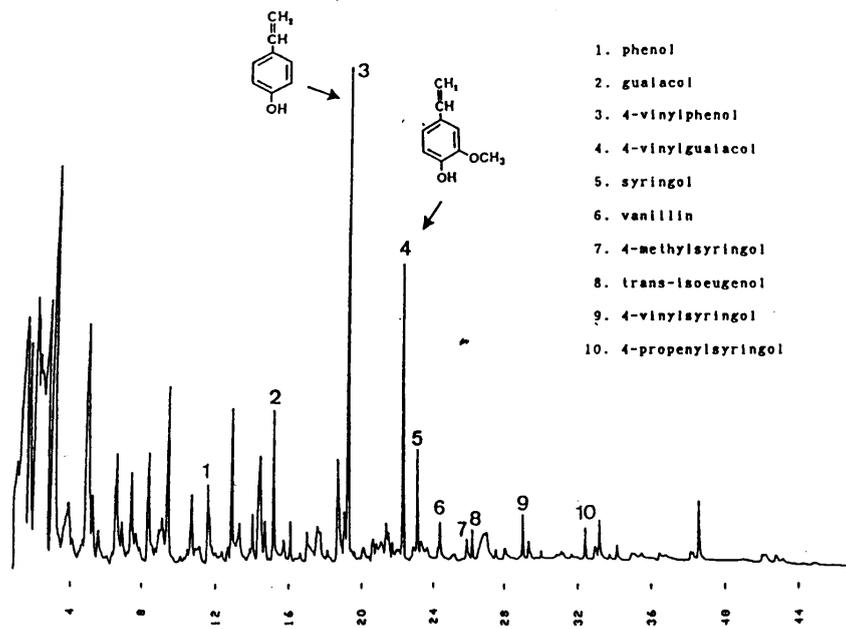


図 8 完熟期の日本晴（茎）のピログラム

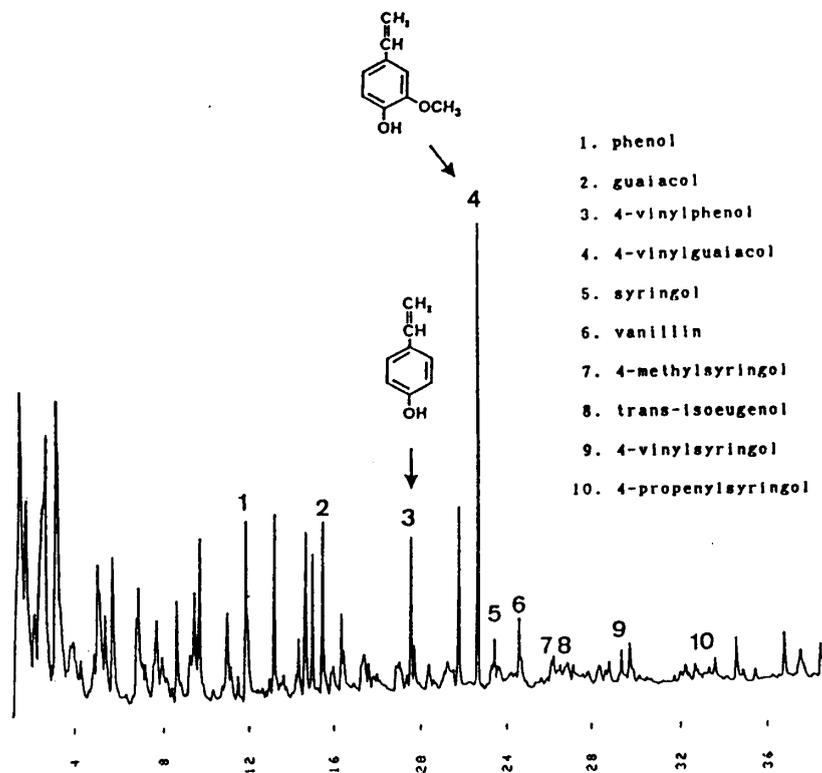


図 9 栄養成長期の日本晴（茎）のピログラム

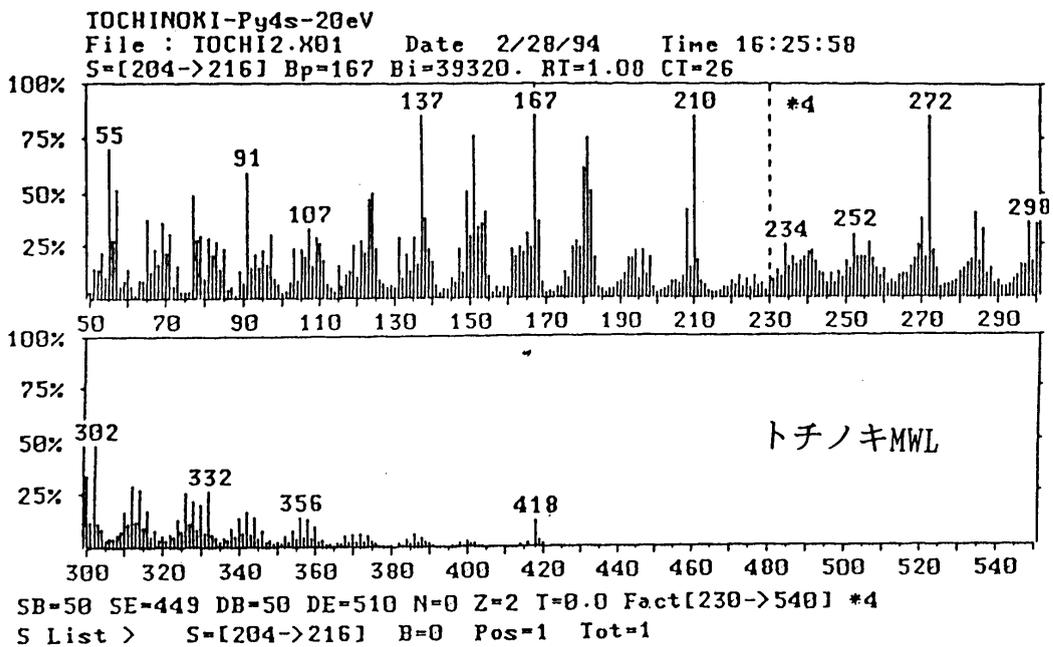
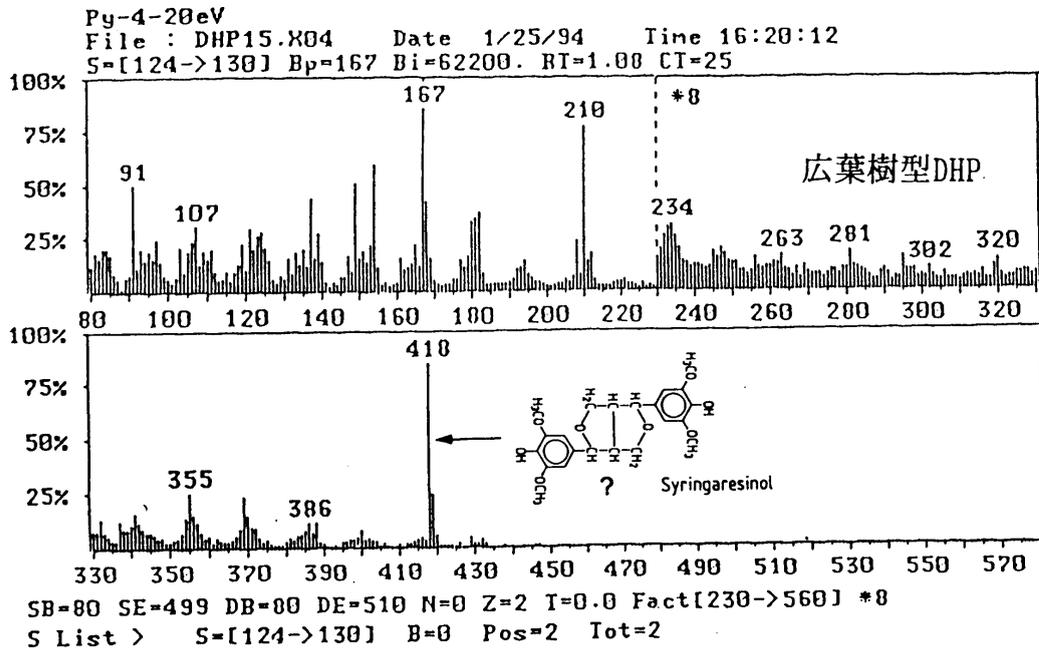


図 10 Py MS による広葉樹型 DHP およびトチニキ MWL の分布

7. 参考文献

Py-GC、Py-GC/MS あるいは Py-MS をリグニンの分析に用いている例として次のような文献があげられる。

1. J. R. Obst and L. L. Landucci: *J. Wood Chem. Techn.* **6** (1986) 311.
2. O. Faix et al.: *Holz als Roh- und Werkstoff*, **47** (1989) 67; **48** (1990) 281, 351.
3. S. Salo et al.: *Holzforschung* **43** (1989) 257.
4. A. D. Pouwels et al.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **17** (1990) 351; **11** (1987) 417.
5. J. Ralph and R. D. Hatfield: *J. Agri. Food Chem.*, **39** (1991) 1426.
6. R. J. Evans et al.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **9** (1986) 207.
7. K. Kleen and Gellerstedt: *ibid.*, **19** (1991) 139.
8. D. Meier and O. Faix: in "Methods in Lignin Chemistry", S. Y. Lin and C. W. Dence (eds.), Springer-Verlag, 1992, pp 177-199.
9. C. Saiz-Jimenez and J. W. de Leeuw: *Org. Geochem.*, **10** (1986) 869.
10. K. Kuroda, Y. Inoue and K. Sakai: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **18** (1990) 59.
11. K. Kuroda and K. Sakai: *Mokuzai Gakkaishi* **39** (1993) 584.
12. 黒田健一: *木材工業* **48** (1993) 460.
13. 和泉明子ら: 第38回リグニン討論会講演要旨集, 1993年, pp 1-4.
14. 黒田健一ら: 同上、1993年, pp 5-8.