

出土木材のリグニンに関する研究

南 享二*・玉井 篤*

はじめに

特定研究「古文化財」に参加して行なって来た本研究は、まだ結論に達していないし、また学会誌に未報告のため十分説明できないことを、予め原稿依頼者にお断りした。しかしどんな目的で、どんな方法で、どの程度の結果が出ているかについて述べることも、広い分野にまたがる研究者諸兄の参考にもなり得るというお話で、そのような積りで叙述する。

動 機

ある年の日本木材学会の講演発表において、出土木材が迅速に変色すること、乾燥による変形の著しいことが、奈良女子教育大研究者により報告され、非常に興味を引いた。さらに1973年ストックホルムで木造船 Wasa の展示を見て一層興味を深めた。幸いにして同じ研究班に属した元興寺文化財研の増沢氏がかつて小生の教室に在籍した誼で研究材料（出土木材）を供給して下さったので、特定研究第2年度から参加することになった。

目 的

出土木材の適切な保存処理を行なうためには出土木材の劣化状態を十分捕えることは極めて大切なことである。物性として強度、形の維持については、セルロースの変質が特に重要であるが、この面は同じ研究班の他の諸氏に任せ、我々は木材中でセルロースについて含有率の高いリグニンについて研究した。

すなわち、長期高水位土中に埋没していた木材中のリグニンがどの位変化しているのか、出土木材の堅さが異なる部分においてリグニンの変化に差があるのか。別して言えば、千数百年の年月をかけて徐々に化学変化が起きていると思われる換え難い実験の産物であり、現在リグニン化学構造研究は壁におつかった形になっているので、新しい発展の鍵を与えてくれる期待がもてた。

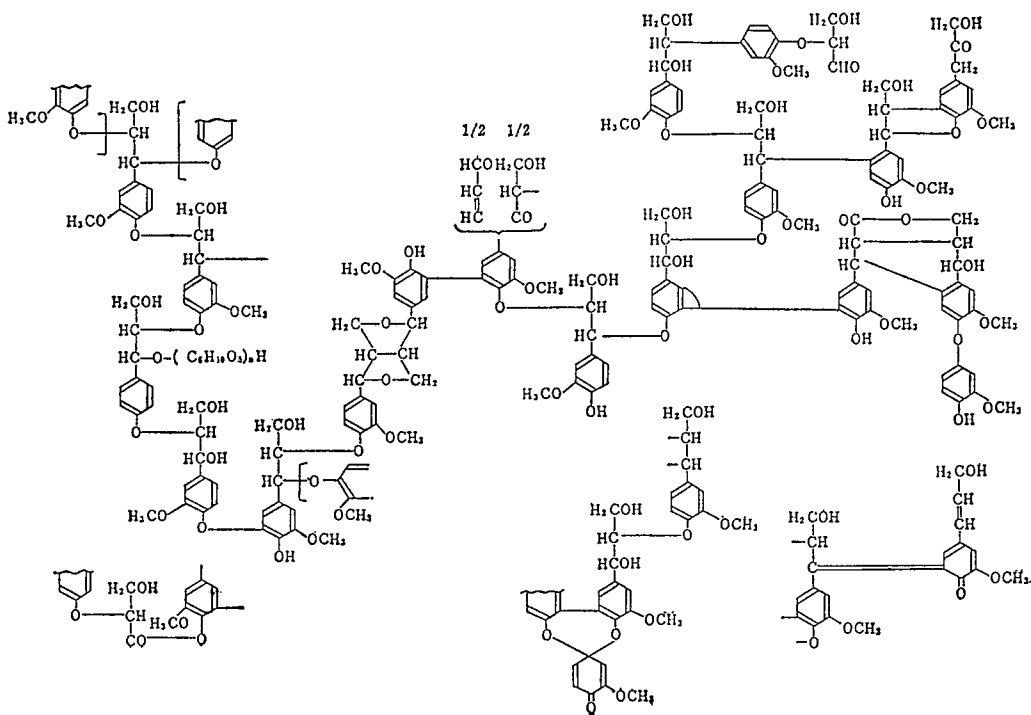
具体的には、第一には出土木材は出土後大気中において短時間に濃色化し、空気による酸化が予想され、しかもこの色調変化はどの成分に由来するのか知りたいわけである。この現象は出土木材

* 筑波大学農林工学系，茨城県新治郡桜村天王台1-1-1

の樹種により限定されず、木材共通の成分が役割を演じていることが推定される。昔の植物染料はフラボノイドなどの金属によるキレーションが呈色の要素になっていることもあり、この場合成分中のフェノール基が呈色に寄与することも考えられる。フェノール基を含有する木材共通成分としてリグニンが浮んでくる。従って長期埋没によるリグニンの変化がこれに関連することも想像される。金属については鉄が重要であることは従来からもいわれ、事実、同じ研究班諸氏¹⁾により $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$ が着色に重要な関係があることが報告されている。

さてリグニンは高分子化合物であるが、セルロースが単一のグルコースのポリマーであるのに反し、諸種のフェニルプロパン (C_6-C_3) 誘導体の構成単位が炭素-炭素結合またはエーテル結合で縮合した複雑な物質であり、その結合形成には一定のくり返しの規則性が見出されていない。諸種の分解反応生産物から推定して、第1図に示すような構造の模式図が得られている。

第1図 HARKIN-FREUDENBERGのリグニン構造 模式図
Harkin-Freudenberg's model scheme of the chemical structure of lignin.



出土木材は長年月水没した形で存在して来たので、特にエーテル結合開裂が起きている期待がある。その結果として C_6-C_3 の構成単位数の少ないポリマーが得られないか、それによりリグニンの結合様式解明に新しい展開がないかというねらいが生れる。エーテル結合が開裂すれば、その際フェノール基が生ずる機会が多く、上述の金属キレート化合物生成に都合が良い。これが第2の期待である。

次にリグニンが炭水化物と如何に化学結合しているかという問題がある。現在、リグニン-炭水化物結合体（LCC）の存在が認められているが、この長年月の緩徐な反応により、この点においても一層適切な化合物が得られないかというのが第三の期待である。

実験および考察

1. 実験材料

リグニンの変化を捕えるためにはトチノキ現生材（筑波大学ハケ岳演習林から採取）中リグニンとトチノキ出土木材（滋賀県守山市服部遺跡出土、弥生時代後期～古墳時代前期）中リグニンを比較した。しかも出土木材は部分により状態が異なり、圧縮強度の差が見出されているので²⁾、特に柔い脆い部分を変化の著しい部分として、そこから出土材試料を採取した。より堅い部分は改めて比較追究する積りである。

さてリグニンは材中の状態のまま抽出できることは考えられず、従ってどの抽出法によるリグニンを実験対象とするかは重要なポイントである。抽出による変質を前提とすれば木材中のリグニン（プロトリグニンProtolignin）を考慮して、木粉にも直接分析を行ない、抽出リグニンに対する実験結果を考査しなければならない。

低分子のリグニンとしては、真空凍結乾燥した木粉を諸種の溶媒抽出して求めた。ついで最も天然に近いリグニンといわれる Björkmann lignin（MWL=Milled wood lignin）を調製した。すなわち、溶媒抽出済木粉をトルエン中で摩砕し、その摩砕木粉をジオキサン・水（9：1）混液で数ヶ月振盪抽出し、その酢酸可溶部を水中に投じ、得られるクリーム色沈澱を採取した。この沈澱を精製処理したものがMWLである。

2. 木材分析

木材分析の結果は第1表に示す。

第1表 木材分析
Wood analysis

試料	温水抽出物	アルコール・ベンゼン抽出物	1%NaOH抽出物	ホロセルロース	クラージンリグニン	灰分
	%	%	%	%	%	%
現生材 心材	3.1	2.1	15.9	72.4	33.4	0.26
現生材 辺材	3.5	1.9	16.2	77.3	29.5	0.41
出土木材	0.9	1.2	18.4	34.2	74.9	0.64

第1表中のホロセルロースというのは、木材からリグニンを除去した残部すなわち通常セルロースとヘミセルロースからなる炭水化物部分である。上表により出土木材は炭水化物の崩壊が進み、相対的にリグニン量が増加していることがわかる。木材分析法のリグニンは硫酸による加水分解残渣（クラージンリグニンKlason lignin）を意味し、上記のC₆-C₃のポリマーのみとはいえず、濃硫酸難加水分解物質（加水分解物の再縮合物、その他成分）が含まれる。出土木材に温水抽出物、アルコール・ベンゼン抽出物の少ないのは、低分子化合物は長年月の間に溶出していると考えられる。このことはMWLを調製する前段階で、低分子リグニンが得られないかという期待が難しいものであることを示し、実際に出土木材においてこの段階の溶媒抽出物は出土木材に対し0.2%程度の少量である。しかし定性的には検討の望みもあるが、未実行で保存してある。出土木材の1% NaOH抽出物が増加したことは、比較的分子量の大きい抽出部分が増加したことを意味し、この程度に分解が進んだことになり、それは炭水化物系と予想されるか未だ追究していない。

3. MWL

MWLの収率、元素分析、官能基定量値を第2表に示す。

第2表 MWLの収率、元素分析、官能基定量値
Yield, elemental analysis and function group content of MWL.

試料	MWLの収率*		元素分析			メトキシル基	全水酸基	C ₉ 単位当り組成式
	A	B	C	H	O			
現生材 心材	% 10.9	% 32.5	% 57.29	% 5.78	% 36.93	% 20.94	% 10.71	C ₉ H _{8.24} O _{3.59} (OCH ₃) _{1.42}
現生材 辺材	13.5	45.8	57.64	5.76	36.60	20.43	10.57	C ₉ H _{8.21} O _{3.54} (OCH ₃) _{1.43}
出土木材	13.1	17.5	60.40	5.84	33.76	20.65	10.72	C ₉ H _{7.92} O _{2.98} (OCH ₃) _{1.37}

* A: 対木粉 B: 対クラージンリグニン

MWLの収率は対木材比において三者の間に大きな差はない。炭水化物系高分子成分の崩壊が考えられる出土木材の場合、対クラージンリグニンの収量が著しく小さいことは、可溶性低分子リグニンが増加したのか、MWL法により抽出されない高分子リグニンが増加したのか、何れか、あるいはどちらにもよるのかが問題である。しかしMWL抽出の前処理における溶媒抽出物が対木粉0.2%に止っていることは、高分子リグニンへの移行変化が有力と考えられる。

官能基定量値によれば、メトキシル基、全水酸基の値が三者殆んど変わらず、このことは三者の化学構造に著しい差がないことを意味し、MWLとして木材から分離されるリグニンについては、長期埋没による著しい変質はないと考えざるを得ない。なおフェノール性水酸基定量が三者とも値が

小さすぎて再検討中であるが、全水酸基量に差のないことからリグニン中のエーテル構造の開裂が促進された期待は空しかったようである。

また三者のMWLのUVスペクトルも似ており、IRスペクトルもカルボニル吸収率に若干の差が見られるが、他には差が見られない。

MWLのクラーズンリグニンに対する比率について、出土木材が著しく小さいことから、木粉からMWLを抽出した残渣について検討する必要があるが生じた。そこで差当って得られたデータとして元素分析の結果を第3表に示す。

第3表 MWL抽出残渣の元素分析
Elemental analysis of wood residue after extraction of MWL.

試料	C	H	O	N
現生材 心材	45.24 %	5.52 %	49.07 %	0.17 %
現生材 辺材	47.24	6.04	46.58	0.14
出土木材	68.81	7.21	23.17	0.81

第3表によれば、出土木材のMWL抽出残渣が他の二者に比し炭素が多く酸素が少ない。このことは二者に比べ、高分子リグニンが多く、炭水化物系のものが少ないことを、また脱水を伴う縮合が促進されていることを意味するのであろうか。

かくして、前述したようにMWLについては三者の材に着しい差が見出せなかったが、このMWL抽出残渣の追究から出土木材の性質について新しい展開が得られるかも知れない。

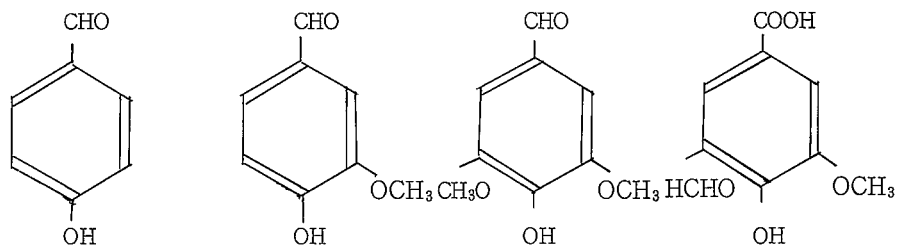
4. 酸化分解

分解反応による生成物からリグニンの化学構造を推定する手段として、酸化分解、水素化反応、アルコールシス（Alcohololysis）、アシドリシス（Acidolysis）、加水分解などがある。我々はこの中、酸化分解とアシドリシスを計画し実行しつつある。

酸化分解も諸種の方法、換言すれば異なる酸化条件によることができる。実験材料としては木材中のリグニン（プロトリグニン）、すなわち具体的には木粉、およびMWLを対象とした。

第一には比較的穏かなアルカリ・ニトロベンゼン酸化³⁾を行なった。結果はプロトリグニン、MWLを通じて、現生材心材・辺材および出土木材の間に着しい生成物の差はなく、一般に出土木材からの生成物の収量が少な目であった。ことにシリングアルデヒドとシリング酸が比較的少量のことが目立つ。この場合、検索定量された生成物はp-オキシベンザルデヒド、バニリン、シリング

ルデヒド，5-ホルミルバニリン酸，シリング酸でその構造は第2図に示す。

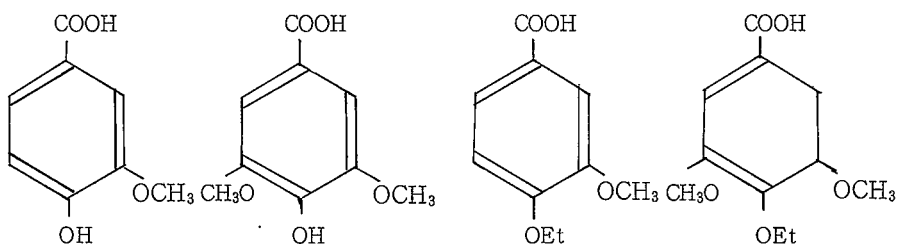


p-オキシ
ベンザルデヒド

バニリン

シリングアルデヒド

5-ホルミル
バニリン酸

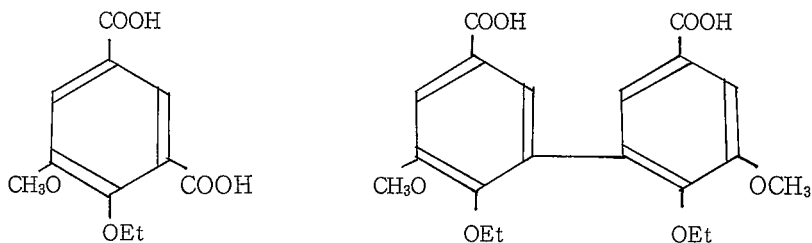


バニリン酸

シリング酸

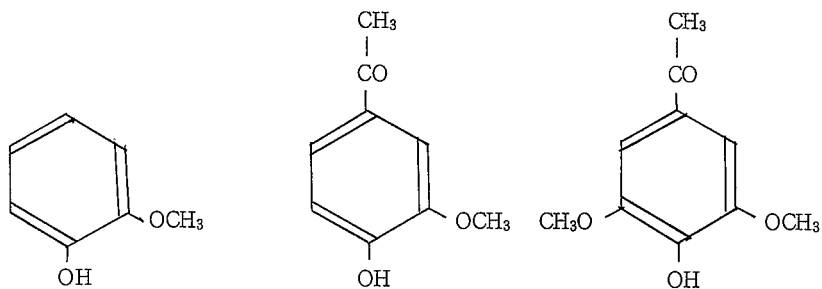
バニリン酸
エチルエーテル

シリング酸
エチルエーテル



イソヘミピン酸
エチルエーテル

デヒドロジバニリン酸
ジエチルエーテル



グアイアコール

アセトグアイアコン

アセトシリングオン

第2図

第二には、試料のエチル化後の KMnO_4 酸化 (Miksche 法)⁴⁾ においては、プロトリグニン (木粉) についてのみ結果が出ている。検索定量された生成物は、バニリン酸エチルエーテル, シリンガ酸エチルエーテル, イソヘミピン酸エチルエーテル, デヒドロジバニリン酸ジエチルエーテルでそれらの構造は第 2 図に示す。この場合も三者の材の間に生産物収量に大きい差はなく, ただデヒドロジバニリン酸ジエチルエーテルが出土木材に多い。このことは化学構造内 (第 1 図) に縮合型すなわちジフェニル型が多いことを意味し, 上述の MWL の元素分析の炭素が多く酸素の少ない結果に相応するのかも知れない。換言すれば長期の水没中に縮合が促進されたのかも知れないが, さらに十分に検討の要はある。

さらに穏やかな酸化銅酸化⁵⁾ を未だ木粉 (プロトリグニン) のみ行ったが, 生産物としてグアヤコール, アセトグアイアコン, アセトシリンゴン (第 2 図参照) が得られた。いずれも対クラーズソリグニンで 1 % 以下であり, 三者の材の木粉の間に著しい差はない。MWL の酸化は実験予定がある。

アシドリンスは 0.1 N 塩酸含有ジオキサン・水 (9 : 1) 混液で加熱するのであるが⁶⁾, これも小単位の分解物を得る方法であるが準備段階にある。

終りに

以上のように, 現生材の心・辺材と出土木材の木材分析やプロトリグニン, MWL の酸化分解を行なったが, 意外に三者の材の間に差が見出されず, 僅かに MWL および MWL 抽出残渣の元素分析から, 出土木材においてリグニン中縮合型構造がやや多い感を与えられ, 酸化生成物にもこの傾向が見られたのみである。しかしながらなお実験継続中であるので, MWL 抽出残渣の方から新しい知見の得られるのを期待する。

概観していえば, 出土木材は長期間土中に嫌氣的あるいは還元的条件下, 具体的には水没の形にあったと考えられる。これは附随した Fe^{2+} が出土後 Fe^{3+} に変化することからも立証される。既に岡本, 増沢氏らの報告の示すように, 出土木材中ではセルロースの劣化が著しく, 我々の得たリグニンに著しい変化のない事実と併せ考えると, 出土木材の変質は軟腐朽による劣化⁷⁾ に近似することになる。木材軟腐朽とは子囊菌および不完全菌による劣化であり, 木材中のセルロース, ヘミセルロースがより強く崩壊され, リグニンの分解は少ない。実際には, 木製水槽などにみられる現象である。そこで出土木材の劣化と現生材の軟腐朽による劣化を比較したいと考えている。

さらに出土木材保存のために出土木材の光分解および腐朽に対する挙動の追究も計画したが未だ実施に至っていない。

参 考 文 献

- 1) 増沢文武, 松田隆嗣: 昭和52年度特定研究「古文化財」年次報告書, p. 466 (1978)
- 2) 岡本 一, 増沢文武: 昭和53年度特定研究「古文化財」年次報告, p. 468 (1979)
- 3) B. Leopold: Studies on lignin. III. Oxidation of wood from *Picea abies* (L.) Karst. (Norway spruce) with nitrobenzene and alkali. Acta Chim. Scan., 6, 38 (1952).
- 4) Larsson, S. & G.E. Miksche: Gaschromatographische Analyse von Ligninoxydationsprodukten. II. Nachweis eines neuen Verknüpfungsprinzips von Phenylpropaneinheiten. Acta Chim. Scan., 23, 917 (1969); Gaschromatographische Analyse von Ligninoxydationsprodukten. IV. Zur Struktur des Lignins des Birke. Ibid., 25, 647 (1971).
- 5) Pepper, J. N., B. W. Casselman & J. C. Karapalley: Lignin oxidation. Preferential use of cupric oxide. Can. J. Chem., 45, 3009 (1967). Pearl, I. A. & A. Olcay: Studies on lignin and related products. XVII. Oxidation studies on softwood magnefite spent liquor. Tappi., 54, 1656 (1971).
- 6) Adler, E. & B. Stenemur: Ligninchemische Modellstudien. Über Chinonmethide. Ber., 89, 291 (1956).
- 7) Seifert, K. V. : Die Chemische Veränderung der Buchenholz-Zellwand durch Moderfaule (*Chaetonium globosum* Kunze). Holz als Roh- u. Werkstoff, 24, 185. (1966).

Study of the lignins in waterlogged wood

Kyoji MINAMI and Atsushi TAMAI

Institute of Agricultural and Forestry Technology, University of Tsukuba

The degree of deterioration of protolignin and MWL in prehistoric (Yayoi - Kofun periods) waterlogged wood was studied by comparison with their condition in new wood from living trees of the same species. Unexpectedly, no significant difference was found between the lignins from waterlogged wood and these from the new wood and this method was abandoned as a means of working out the chemical structure of lignin.

The deterioration of the waterlogged wood was attributed mainly to the breakdown of cellulose, similar to the deterioration of wood by soft rot.