

A LIGNIN BIOLÓGIAI ÁTALAKULÁSA

GULYÁS FERENC

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest

A növényi maradványok fő tömegét a cellulóz, a hemicellulóz és a lignin alkotják. Közös vonásuk, hogy egyformán szénből, hidrogénből és oxigénből állanak, de az elemi összetevők %-os aránya a ligninben lényegesen eltér a poliszacharidokétól. Az alapvető különbség a poliszacharidokkal szemben az, hogy a lignin aromás alapegységekből épül fel, míg a cellulóz és a hemicellulóz nyílt szénláncú szerkezeti elemeket tartalmaz. E három növényi frakció talajbiológiai jelentősége nem csupán abban áll, hogy a talajmikroorganizmusok számára közvetlenül vagy közvetve energiaforrást szolgálnak, hanem elbontásuk és transzformációjuk során különböző biotikus és abiotikus folyamatok eredményeképpen szerves nitrogénvegyületekkel kölcsönhatásba lépve részt vesznek a talaj humuszanyagainak képzésében. A ligninnek, mint a humuszanyagok forrásának jelentősége a kutatók többségében nem keltett kételyt. A múlt század kémikusai MULDER és LIEBIG a humusz fő forrásának az inkrusztáló anyagokat tartották. HOPPE—SEYLER [37] kísérleteiben a növényből elkülönített ligninmentes sejtfalanyag (cellulóz és hemicellulóz) mikrobiológiai lebontásakor nem képződtek humuszanyagok, ugyanakkor pedig faforgáccsal végzett hasonló kísérletében sötétszínű termékeket kapott. Ennek alapján ugyancsak az volt a véleménye, hogy a humuszanyagok képzésében a lignin vesz részt. DEHERAIN [16] az elsők között feltételezte, hogy a humusz lignin és fehérje komponensekből tevődik össze. WAKSMAN [69] szerint a humuszt szintén két alapvető csoportra lehet felosztani. Az egyik az aromás komponens, amely a ligninből, illetve annak származékaiból tevődik össze, a másik csoportot pedig a fehérjék képezik. A modern humuszképződési elméletek szerzői, így KONONOVA [39] BREMNER [8] rámutattak, hogy a növényi szervesanyag ligninfrakciójának közreműködését a humuszanyagok képzésében nem lehet kizárni, különösen fontos szerepe lehet a humifikáció későbbi stádiumaiban, bár nem tekinthető a humuszsavak aromás komponensei egyetlen forrásának.

A lignin a természetben rendkívül elterjedt növényi frakció. KONONOVA [39] adatai szerint a főbb növényi csoportok lignintartalma fás növényekben 20–30%-ra, lágyszárú növényekben pedig 10–20%-ra tehető. Az inkrusztáló

anyagok mennyisége egyazon növényben a növény fejlődési foka szerint is változik. Így például WAKSMAN és TENNEY [72] a különböző korú rozsnövényekből az alábbi lignin értékeket nyerték.

30 cm magasságú növényben	9,9%
kalászás előtt	11,8%
virágzás előtt	18,0%
érés szakaszában	17,0%

A lignin előfordul egyes alacsonyabbrendű növényekben is. FUCHS [29] adatai szerint a mohákban 3–7% lignin található. Más szerzők, így THOM és PHILLIPS [66], PHILLIPS [51], PINCK és ALLISON [53] közleményeikben arról adnak számot, hogy egyes makro- és mikrogombák micéliumában ligninként meghatározható anyagok képződnek.

A lignin kémiai felépítésének, a növényben való képződésének és biológiai átalakulásának problémája hosszú ideje foglalkoztatja az e kérdéssel kapcsolatos tudományágak szakembereit és erre vonatkozólag nagyszámú kísérleti adat halmozódott fel az irodalomban. Mindezek ellenére a felvetődő problémák jelentős részét napjainkig teljes mértékben még nem sikerült megoldani.

A lignin kémiai felépítésére és szerkezetére vonatkozó kutatások adataiból megállapítható, hogy a különböző növénycsoportok ligninanyaga nem egységes felépítésű. Jelentős különbség van a fás- és lágyszárú növények, de még a zárva- és nyitvatermő fák ligninjének felépítésében is.

A lignin felépítésére és szerkezetére vonatkozó ismeretek FREUDENBERG [24] FREUDENBERG és munkatársai [25, 26] valamint HIBBERT [36] adatai alapján az alábbiakban összegezhetők:

A ligninmolekula szerkezeti elemei: az aromás gyűrűből és három szénatomos oldalláncból álló fenilpropán egységek. A lignint felépítő fenilpropánok meghatározott funkcionális csoportokat — metoxil-, fenolos és alkoholos hidroxil-, valamint karbonilgyököket — tartalmaznak. A ligninmolekula a fenilpropánok kondenzációja és polimerizációja révén épül fel. Ezen folyamatok eredményeképpen olyan láncalakú molekulák jönnek létre, amelyek 7–10 fenilpropán egységből állanak. BONDY és MEYER [3] vizsgálatai szerint, a lágyszárú növények ligninmolekulája csak három aromás gyűrűt tartalmaz, és sokkal szorosabb a kapcsolata a növény nitrogénvegyületeivel. A fenilpropán egységek között FREUDENBERG [24] C-O-C, C-C kapcsolatokat feltételez. A ligninből lúgos nitrobenzollal történő oxidációval elemi aromás vegyületek nyerhetők. A fenyők ligninje vanillint, a lombos fáké vanillint és sziringaldehidet, a lágyszárú növényeké pedig az előbbieken kívül még p-hidroxibenzaldehidet tartalmaz.

A korszerű biokémiai vizsgálatok eredményei szerint a lignin szintézise szoros kapcsolatban áll a sejtek légzésével. HIBBERT [36] a lignin elődjének a

fenilpropán sorozat vegyületeit tartja, amelyek hidrogén akceptorul szolgálnak a légzés folyamataiban. A fenilpropánvegyületek, diénol csoportjaik révén, a kinon $\rightleftharpoons$ hidrokinonhoz hasonló oxidációs-redukciós rendszert képeznek. A magasabbrendű növények sejtjeinek előregedésével ezek a fenolvegyületek erősen oxidálódnak és kondenzáció, valamint polimerizációs folyamatok után bonyolultabb formába (lignin) mennek át, míg az alacsonyabbrendű növényekben az enyhén savanyú kémhatású sejtközegben eredeti alakjukban megmaradnak. FREUDENBERG [24], FREUDENBERG és RICHTZENHAIN [27, 28] MANSZKAJA [47, 48] a lignin képződését ugyancsak a légzési folyamatokkal hozzák kapcsolatba. Fiatal fenyőkön lefolytatott vizsgálataik azt mutatják, hogy a lignin-szintézis a fenyőkben a koniferilalkoholra keresztül megy végbe. A fenyőkben a koniferin és származékai töltik be a légzési folyamatokban a hidrogén akceptor szerepét. A kambiumréteg élő fiatal sejtjeiben az oxidációs és redukciós folyamatok egyensúlyban vannak és koniferilalkohol nem képződik. Az idősebb fásodó sejtekben az oxidációs folyamatok eluralkodnak s ennek következtében koniferilalkohol és származékai keletkeznek, amelyek felhalmozódnak, majd polimerizálódnak és besűrűsödve leülepednek a cellulóz sejt-falra. A növények aromás vegyületeit HIBBERT [36] a metilglioxálból származtatja. A metilglioxálból aldolkondenzáció útján gyűrűs vegyület keletkezik, amelyből további vízvesztés után kinon képződik. Más szerzők (KURSZANOV [45], BROWN és NEISH [10]) a fenolok képződését a kinasavval hozzák kapcsolatba, amely dehidratáció, dekarboxileződés és oxidáció útján kinonná alakulhat.

Az aromás vegyületek, valamint a lignin biológiai átalakulását a fenol-oxidáz fermentek szabályozzák. A fenoloxidázoknak két típusát különböztetik meg, ezek a tyrosinázok és a polifenoloxidázok.

A tirozinázok specifikus szubsztrátumai a monofenolok. A korábbiakban még úgy vélték, hogy a monofenoloxidázok oxidálják a tirozint sötét színű termékévé melaninná. BURGESS [11] FÄHRAEUS és LJUNGREN [20], valamint MIHLIN [49] rámutatnak, hogy a monofenoloxidázok katalizálta reakció eredményeképpen tirozinnál csak dioxifenilalanin keletkezik. A dioxifenilalaninból polifenoloxidáz közreműködésével kinonvegyület képződik, amely enzimek részvétele nélkül gallokrommá alakul és ebből oxidatív polimerizáció útján melanin jön létre. A polifenoloxidázok a di- és trifenolok, valamint egyes monofenolok oxidációját szabályozzák. A polifenoloxidázok prosztetikus csoportja rezet tartalmaz. Megkülönböztetnek orto- és para-polifenoloxidázokat. A para-polifenoloxidázok sokkal ellenállóbbak és kevésbé érzékenyek a kedvezőtlen környezeti tényezőkre, mint az orto-fermentek. A legismertebb enzimsorozatjuk a lakkázok. FAHRAEUS [18], FAHRAEUS és LINDENBERG [19] magasabbrendű gombákból nyertek lakkáz preparátumot. A gombák között nagy számban találhatók olyan szervezetek, amelyek egyidejűleg tirozinázt és lakkázt is képeznek. A két enzimsorozat megkülönböztetésére FAHRAEUS

és LJUNGREN [20] az enzimspecifikusságot használták föl, a különböző szubsztrátumokkal szembeni aktivitásuk alapján:

Enzim	Tirozin	p-krezol	p-fenilén-diamin	Hidrokinon
Tirozináz	+	+	—	—
Lakkáz	—	—	+	+

FAHRAEUS és LJUNGREN [20], valamint BURGESS [11] rámutatnak, hogy a fentiektől eltérően a lakkáz monofenolok oxidációját is katalizálhatja, így pl. a lignin aromás származékainak átalakulását. A lakkázaktivitás reakcióján alapszik BAVENDAMM [2] teszt módszere, amelyet a lehetséges ligninbontó gombaszervezetek elkülönítésére alkalmazott. Bavendamm által kidolgozott módszer azon alapszik, hogy az egyes gombák extracellulárisan képződő lakkázproduktuma — a tannint tartalmazó agaros közegben — a csersavat sötétszínű terméké oxidálja. A tanninsav elszíneződése, azaz a pozitív Bavendamm reakció, a lakkáz által katalizált kinon formáció létrejöttével kapcsolatos. LAW [43] PRESTON és MC-LENNAN [54] rámutattak, hogy a tannin elszíneződése kapcsolatos a gombák által képzett polifenoloxidázok hatásával. A pozitív Bavendamm reakció polifenoloxidázok jelenlétére utal és korrelációban van a gombák ligninbontó képességével.

Gombák között nagy számban találhatók fenoloxidázokat szintetizáló szervezetek. LYR [46] 182 gombával végzett fenoloxidáz vizsgálatokat, amelyek közül 75 gomba lakkázt, 62 pedig tirozinázt képezett. DION [17], DAY, GOTTLIEB és PELCZAR [15] egyes makrogombák tenyészetében, intenzív micéliumnövekedés esetében, szintén tapasztalták az extracelluláris polifenoloxidázok jelenlétét. BOULTER [4] és KÜSTER [42] felhívják a figyelmet arra, hogy egyes gombaszervezetek endocelluláris lakkázt tartalmaznak. Ilyen esetben lakkázaktivitásuk csak a kultúrájuk autolízise után, illetve felületaktív anyagok alkalmazása segítségével észlelhető. Ilyen felületaktív anyag a nátrium-cholát, amely lehetővé teszi a fenoltartalmú szubsztrátum bejutását a micéliumokba.

KÜSTER [41], valamint ŠEVČIK [61, 62] módosított "Bavendamm" teszt alkalmazásával kromogén *Streptomyces* törzseknél is tapasztalt polifenoloxidáz aktivitást. A módosítás szerint csersav helyett hidrokinont alkalmaztak, mely esetben — semleges pH viszonyok mellett — a sugárgombák is levizsgálhatók a Bavendamm reakció tekintetében. KÜSTER vizsgálatai azt mutatják, hogy a lakkázt képző *Streptomyces* törzsek, enzimpdukciójuk révén oxidálják a különböző aromás vegyületeket. Az enzimatis oxidáció a környezet által szolgáltatott, aromás vegyületek mellett a sugárgombák aromás produktumaira is kiterjed.

Polifenoloxidázok a magasabbrendű növényekben is megtalálhatók. FREUDENBERG és RICHTZENHAIN [27], MANSZKAJA [47, 48] vizsgálatai szerint, a ligninanyagok szintézise a növényekben polifenoloxidázok közreműködésével megy végbe. A fenti megállapításokat látszanak igazolni FREUDENBERG és RICHTZENHAIN [28], RICHTZENHAIN [56, 57] által lefolytatott vizsgálatok. Az *Agaricus campestris* nevű gombából előállított enzimkivonat — enyhén lúgos közegben, bőséges levegőzés mellett — fenoltartalmú komponensekkel összehozva, ligninhez hasonló polimer keletkezett. Az enzimatisus folyamatok eredményeképpen C—O—C, C—C kötésekkel kapcsolódó lánemolekulákat nyertek. FREUDENBERG [23] közlése szerint koniferilalkohol és a fenti enzimpreparátum közötti reakció eredményeképpen nyert termék teljesen azonosnak bizonyult a fenyőkből BRAUNS [7] eljárásával előállított úgynevezett natív-lignin készítménnyel.

FREUDENBERG [24] rámutat, hogy a lignin szintézisét és a növényi maradványokban történő lebontását egy és ugyanazon enzim a lakkáz típusú polifenoloxidáz szabályozza.

Abból a tényből kiindulva, hogy nagyszámú gomba képez extracelluláris polifenoloxidázokat és fenoltartalmú anyagokat is tartalmaz, logikusan következnék, hogy a gombákban is képződhetnek ligninanyagok. Különböző szerzőknek ásványi savakkal történő ligninelőállítási eljárások segítségével sikerült — gombákból — ligninre emlékeztető anyagokat elkülöníteni.

THOM és PHILIPS [66] 3,4—54,8% ligninszerű anyagot nyert különböző farontó gombákból 42%-os HCl történő meghatározás útján. PINCK és ALLISON [53] vizsgálatai szerint nagyszámú talajgomba képes szénhidrát vagy cellulóz szénforrást tartalmazó tápközegen ligninként meghatározható anyagot szintetizálni. SCHUBERT és NORD [59] a *Trametes pini* nevű gomba micéliumából Brauns módszerével 1% „natív” lignint nyert, amely 12,7% metoxilt tartalmazott, de nem adott jellemző elszíneződést floroglucinnal. Mindezek azt mutatják, hogy a gombákban levő ligninhez hasonló anyagok és a magasabbrendű növények ligninje között jelentős különbségek vannak.

A lignin biológiai lebontását különböző külső és belső faktorok határozzák meg. Ezek közül a legfontosabb a lignintartalmú szervesanyag minősége (könnyen felvehető szénforrások és a különböző nitrogénforrások jelenléte), valamint a ligninbontó szervezetek aktivitása, azaz fenoloxidáz szintetizáló képessége. A legismertebb és legjobban tanulmányozott ligninbontó szervezetek a magasabbrendű ún. farontó gombák (Basidiomycetes) között találhatók. A ligninbontással kapcsolatban az első megállapítások az egyszerű megfigyelések során tapasztaltakra szorítkoztak. Ezen megfigyelések alapján vált általánossá a farontó gombák fehér- és barna-korhasztók csoportjára való felosztása, tekintve azt, hogy a bontási maradványban a cellulóz, vagy pedig a lignin maradt vissza túlsúlyban.

CAMPBELL [12, 13, 14] az elsők között alkalmazta a főbb növényi frakciók

arányának kémiai analízisek útján történő meghatározását, a különböző farontó gombák tevékenységének jellemzése céljából. A vizsgálati eredmények alapján a fehér-korhasztókat három csoportra különítette.

1. A lignin lebontása már a mineralizáció első szakaszában megkezdődik, a cellulóz lebontása késik. Pl. a *Polyporus versicolor*.

2. A cellulóz lebontása már az első szakaszban megkezdődik, a lignin lebontása késik és nincs kapcsolatban a cellulóz lebontásával. Pl.: *Armillaria mellea*.

3. A lignin és a cellulóz lebontása már a bontás első szakaszában megkezdődik, de különböző arányokban. Pl. *Polyporus adustus*, *Pleurotus ostreatus*, *Polystictus abietinus*.

A kutatók másik csoportja a ligninlebontás tanulmányozása céljából különböző kémiai ligninpreparátumokkal folytatott vizsgálatokat. ADAMS és LEDINGHAM [1] a cellulóz nátriumsulfittal történő előállításánál során nyert Na-lignoszulfonát lebontását tanulmányozták. Vizsgálataik során nagyszámú magasabbrendű gomba képes volt növekedni a szulfitligninen. DAY és munkatársai [15] Brauns alkoholos extrakciós módszerével előállított ún. natív lignin lebontását tanulmányozták. A *Polystictus versicolor* nevű gomba ezt a ligninkészítményt egyedüli szénforrásként hasznosította. GOTTLIEB és munkatársai [30] vizsgálataik során 15 féle ligninpreparátum elbonthatóságát tanulmányozták. A kísérleteikben felhasznált preparátumok laboratóriumi és ipari technikával előállított (cellulózgyártási melléktermék) készítmények voltak. Két gomba, a *Poria subacida* és a *Polyporus abietinus* csaknem minden ligninkészítményen képes volt növekedni.

A mikrogombák ligninbontó tevékenységére vonatkozólag — korábban — WAKSMAN és HUTCHINGS [71] WAKSMAN és TENNEY [72], WAKSMAN és CORDON [70] közöltek adatokat. LEDINGHAM és ADAMS [44] néhány *Fusarium* és *Alternaria* faj növekedését tanulmányozták Ca—lignoszulfonátot tartalmazó tápközegben. A kísérleteikben tanulmányozott talajgombák 12—18% lignoszulfonátot lebontottak. FISCHER [21] vizsgálatai során a *Fusarium nivale*, *Fusarium lactis*, *Trichoderma lignorum*, *Alternaria tenuis*, *Stemphylium botryosum* nevű mikrogombák aktív ligninbontó szervezeteknek bizonyultak. HENDERSON és FARMER [35] dolgozatukban mintegy 30, a *Fungi imperfecti* csoportjába tartozó talajgombáról számolnak be, amelyek részt vesznek a lignin mikrobiológiai lebontásában és elbontják a ligninből származtatható aromás vegyületeket is. HENDERSON [31, 33] az aromatikusan származékokkal szembeni viselkedésük alapján nagyszámú mikrogomba ligninbontó szerepére utal.

Baktériumok ligninbontásban betöltött szerepére vonatkozólag viszonylag kevés számú közlemény jelent meg. PHILLIPS és munkatársai [52] arról közölnek adatokat, hogy a különböző növényi maradványok aerob, baktériumos lebontása során mintegy 48% lignin lebomlott. VIRTANEN és munkatársai

[68] termofil baktériumflóra jelenlétében 11,4% ligninbontást tapasztaltak és a metoxiltartalom erős csökkenését. RAYNAUD és munkatársai [55] szerint egyes baktériumfajok az *Achromobacter* és a *Pseudomonas* nemzetségből kitűnően bontják a lignin anyagot. SØRENSEN [63] ligninbontó *Pseudomonas*-okat és *Flavobaktérium*okat izolált. SUNDMAN [64, 65] talajból — lignint tartalmazó szilikagél lemezeken — *Agrobacterium* törzseket izolált. A tanulmányozott baktériumtörzsek oxidálták az α -konidendrint és több ligninből származtatható aromás vegyületet is.

A lignin lebontásának mechanizmusa teljes részleteiben még nem ismert, többnyire szoros kapcsolatban van a többi növényi frakció, vagyis az egész szerves komplexum biológiai átalakulásával.

A növényi szervesanyag mineralizációja nagymértékben függ a növényi maradványok kémiai összetételétől, a környezeti viszonyoktól, valamint a makro- és mikroflóra összetételétől. Az erdei fás növénymaradványok lebomlása egyes esetekben, egy vagy néhány szervezet részvételével is lefolyhat, amelyek a mineralizáció egész irányát megszabhatják. RYPÁČEK [58] vizsgálatai során steril fenyődarabokat fertőzött farontó gombákkal. A *Poria sinuosa* és a *Coniophora putanea* esetében a mineralizáció a cellulóz sejtfal lebontásával kezdődött. A *Trametes versicolor* és a *Pleurotus stipticus* steril kultúráinak a tevékenysége delignifikálással indult meg. A fehér-korhasztók tevékenysége nyomán a lignin bomlik le elsősorban, míg a barna-korhasztók esetében a lignin változatlanul visszamarad.

A talajba kerülő növénymaradványok lebontását a mikroszervezetek bonyolult biocönózisa végzi, így a mineralizáció folyamatát nem egy vagy néhány organizmus, hanem a mikroszervezetek egész sora határozza meg. A növényi szervesanyag talajviszonyok között történő lebomlása során az oldható szénhidrátokat a különböző mikroszervezetek gyorsan felhasználják. A poliszacharidok lebontása is sokkal intenzívebben megy végbe mint a lignin, ennek következtében a lignin relatív mennyisége növekszik. A lignin csökkenti a cellulóz és hemicellulóz lebontásának intenzitását. SCHUBERT és NORD [50, 60] megállapításai szerint a lignin és a cellulóz — a növényi szövetekben — kémiai kötésekkel kapcsolódik egymáshoz, így a lignin és a cellulóz, valamint más növényi frakciók közötti kapcsolatok föloldása, a növényi szervesanyag lebontás egyik fontos szakaszának tekinthető. Megállapításaikat azzal támasztják alá, hogy *Brauns* alkoholos extrakciós módszerével olyan szervesanyagból, amely barna-korhasztók tevékenységének volt kitéve, sokkal több lignint (22,7%) lehet kinyerni, mint az eredeti anyagból. WAKSMAN és CORDON [70] szintén kémiai kapcsolatot feltételez a lignin és a cellulóz között, annak alapján, hogy a cellulóz lebontásának intenzitása a növényi maradványokban sokkal kisebb, mint a tiszta cellulózé.

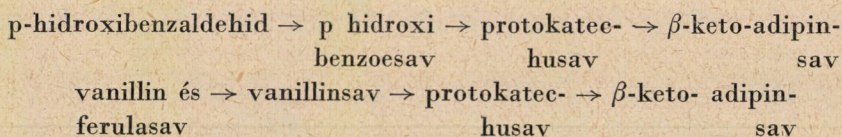
FLAIG és munkatársai [22] és FISCHER [21] megállapításai szerint a növényi szervesanyag humifikációjának első szakaszában megszakadnak a lignin

és a többi növényi összetevő közötti kapcsolatok. A lignin átalakulásának első szakaszát a metoxil- és a metilcsoportok elvesztésében látják, amellyel párhuzamosan megjelennek a karboxilcsoportok. A továbbiakban a lignin nitrogéntartalmának fokozatos emelkedését tapasztalták, amely azzal kapcsolatos, hogy a lignin átalakulási termékei kölcsönhatásba lépnek a mikroorganizmusok nitrogéntartalmú anyagcseretermékeivel, így a különböző aminosavakkal és fehérjékkel. JOHNSTON [38] a növényi szervesanyagok delignifikációja során ugyancsak a metoxilcsoportok eltűnését tapasztalta, mégpedig elsőként a ligninmolekula dimetoxi-fenoljaiból. Demetoxiláció után karbonilcsoport képződést figyelt meg.

SØRENSEN [63] a Brauns módszerével előállított „natív” lignin baktériumos lebontása során, a metoxiltartalom nagymértékű csökkenését és a nitrogéntartalom emelkedését tapasztalta. Rámutat arra, hogy a mikrobiológiai lebontásnak kitett lignin sokkal nagyobb mértékben képes reakcióba lépni a szerves nitrogén komponensekkel, mint az eredeti ligninanyag. SØRENSEN véleményével csatlakozik BREMNER [9] azon megállapításához, hogy a talaj humuszsav komplexei a — többé kevésbé megváltozott — ligninanyagok és a talajmikroorganizmusok által szintetizált aminosavak és fehérjék közötti reakció eredményeképpen képződnek. KONONOVA [39] humuszképződési elmélete a lignin közreműködését a humuszanyagok szintézisében ugyancsak lehetségesnek tartja. Véleménye szerint a humuszsavak aromás komponenséül a lignin csak mélyreható változások után szolgálhat. Valószínűnek tartja, hogy a növényi szervesanyagban levő úgynevezett ligninelődők, mint pl.: a monomolekuláris fenilpropánok, valamint ezeknek alacsonyabb fokban polimerizált termékei, a humuszképzésben már a növényi maradványok humifikációjának kezdeti szakaszában részt vesznek. Az elfásodott szövetek kialakult ligninjei a humuszképződés későbbi stádiumába kapcsolódnak be, miután egyszerűbb aromás vegyületekké bomlottak le.

HENDERSON és FARMER [35] a ligninbontás két fő szakaszának az aromás összetevők felszabadítását, és a benzolgyűrű teljes szétbontását tartják. Az aromás összetevők felszabadítását HENDERSON [32] kísérletileg is igazolta. Fűrészporból a *Trametes pini* és a *Polystictus versicolor* nevű gomba tenyészeiteiben aromás ligninszármazékok keletkeztek (vanillin, sziringaldehid, illetve a megfelelő aromás savak).

Az aromás vegyületek elbontása fokozatos oxidáció útján a benzolgyűrű szétszakadásához vezet és egyszerű alifás vegyületek keletkeznek. HENDERSON [34] az aromás ligninszármazékok talajgombák által történő lebontását az alábbiak szerint vezeti le:



Az aromás ligninszármazékok lebontásának intenzitása HENDERSON [33] megállapításai szerint fordított arányban van a metoxilgyökök számával. A p-hidroxi-benzaldehid, amely metoxilgyököt nem tartalmaz, sokkal gyorsabban bomlik mint a vanillin és a ferulasav. Legnehezebben a szirnigaldehid bomlik le, amely két metoxilgyökkel rendelkezik.

A ligninből származtatható fenolaldehidek oxidációjának közbelső termékei a vanillinsav, sziringilsav és a p-hidroxibenzoésav. HENDERSON [33] megállapításai szerint a vanillin- és a sziringilsav sokkal lassabban bomlik le mint a megfelelő aldehidek. Ez azt eredményezi, hogy az aromás savak felhalmozódnak és mint átmeneti termékek a kultúrközegben megtalálhatók, ellentétben a p-hidroxibenzoésavval, amely képződésének mértéke szerint azonnal tovább bomlik.

BÖRNER [5, 6] megállapításai szerint a természetes lignint tartalmazó szubsztrátumok talajban történő lebomlása során is felszabadulnak aromás vegyületek, mint pl. ferulasav, vanillin és vanillinsav. A talaj monometoxifenoljai a lakkáz közreműködésével polimerizálódhatnak és az aromás polimerek a humusz képződéséhez aromás komponensül szolgálhatnak. TROJANOWSKI és MATWIJOW [67] lengyel kutatóknak — lakkázaktivitást — talajviszonyok között is sikerült kimutatni. Véleményük szerint a talaj lakkáz típusú polifenoloxidázai a talajban növekvő gombák extracelluláris produktumainak tekinthetők.

WIERINGA [73] kísérleteiben egyes spórás baktériumok és sugárgombák — aromás vegyületeket tartalmazó tápközegben — sötétszínű, humuszhoz hasonló anyagot képeztek. Úgy véli, hogy a fenolvegyületekből kinon, illetve kinonszerű anyagok képződnek, amelyek a polifenoloxidázok hatására polimerizálódhatnak, majd kölcsönhatásba lépve a mikroorganizmusok nitrogéntartalmú anyagsere termékeivel, huminszerű anyaggá alakulnak.

A humusz aromás komponenséül szolgáló alapegységek nemcsak a ligninből, hanem más aromás jellegű anyagból is származhatnak (pl.: a cseisavanyagok.) Fenolvegyületeket, illetve kinonokat egyes mikroszervezetek aromás szénforrást nem tartalmazó tápközegen is szintetizálnak. KONONOVA és ALEXANDROVA [40] megállapításai szerint, az *Asperillus niger* és egy *Penicillium* sp. glükóz szénforrást tartalmazó szintetikus tápközegen huminszerű anyagot képez. Véleményük szerint ezen sötétszínű termékek szénkomponense kinonvegyületek polimerizációjával épül fel, a fenoloxidázok közreműködésével. Az aromás polimerek kölcsönhatásba léphetnek a mikroorganizmusok nitrogéntartalmú anyagsere termékeivel, illetve az autolizáló sejtek proteinjével. A keletkező sötétszínű termékek a huminsavak kondenzációjának kezdeti stádiumát képezhetik.

KÜSTER [42] folyékony glicerol-glicin tápközegen növekvő Streptomycesek és mikrogombák tenyészeiből különített el huminszerű termékeket,

amelyek képzésében véleménye szerint közreműködnek ezen mikroszervezetek által szintetizált kinonalapegységeket tartalmazó antibiotikumok is. Az orto-kinonokat tartalmazó antibiotikumok-extracelluláris lakkáz jelenlétében aromás polimerekké alakulnak.

A lignin biológiai átalakulásának fontos kérdései tisztázódtak a modern kémiai és biokémiai vizsgálatok segítségével. Ezek közül kiemelkednek a lignin bioszintézisét és biológiai átalakulását szabályozó fenoloxidáz rendszer kutatásában elért jelentős tudományos eredmények. A korszerű kutatási módszerek alkalmazásával mód nyílik az egyes, részleteiben még nem ismert jelenségek földerítésére.

IRODALOM

1. ADAMS, G. A. and LEDINGHAM, G. A. (1942): Biological decomposition of chemical lignin III. Application of a new ultra-violet spectrographic method to the estimation of sodium lignosulphonate in culture media. *Can. J. Research*. **20**. C. 101—107.
2. BAVENDAMM, W. (1927): Neue Untersuchungen über die Lebensbedingungen holzzerstörender Pilze. Ein Beitrag zur Immunitätsfrage. *Ber. botan. Ges.* **45**. 357—367.
3. BONDI, A. and MEYER, H. (1948): Lignin in young plants. *Biochem. J.* **43**. 2.
4. BOULTER, D. (1957): The oxidase of *Gelasinospora tetrasperma* in relation to the endogenous respiration. *J. Gen. Microbiol.* **16**. 305—316.
5. BÖRNER, H. (1955): Untersuchungen über phenolische Verbindungen aus Getreidestroh und Getreiderückständen. *Naturwissenschaften*. **42**. 583—584.
6. BÖRNER, H. (1956): Der papierchromatographische Nachweis von Ferulasäure in wässrigen Extrakten von Getreidestroh und Getreiderückständen. **43**. 129.
7. BRAUNS, F. E. (1951): *The Chemistry of Lignin*. The Academic Press. New York. N. Y.
8. BREMNER, J. M. (1954): A review of recent work on Soil organic matter. Part. I., II. *J. Soil Sci.* **2**. 67—82 (1951) *J. Soil Sci.* **5**. 214—232.
9. BREMNER, J. M. (1955): Studies on Soil humic acids. I. The chemical nature of humic nitrogen. *J. Agric. Sci.* **46**. 247.
10. BROWN, S. and NEISH, A. (1955): Studies of lignin biosynthesis using isotopic carbon. *Canad. J. Biochem. and Physiol.* **33**. 948.
11. BURGESS, N. A. (1963): Enzymes Associated with phenols. *Enzyme chemistry of phenolic compounds*. J. B. Pridham. Pergamon Press. London.
12. CAMPBELL, W. G. (1930): The chemistry of the white rots of wood. I. Effect on wood substance of *Polystictus versicolor*. *Biochem. J.* **24**. 1235—1243.
13. CAMPBELL, W. G. (1931): The chemistry of the white rots of wood. II. The effect on wood substance of *Armillaria mellea*, *Polyporus hispidus* and *Stereum hirsutum*. *Biochem. J.* **25**. 2023—2027.
14. CAMPBELL, W. G. (1932): The chemistry of the white rots of wood. III. The effect on wood substance of *Ganoderma applanatum*, *Fomes fomentarius* *Polyporus adustus*, *Pleurotus ostreatus*, *Armillaria mellea*, *Trametes pini* and *Polystictus abietinus*. *Biochem. J.* **26**. 1829—1832.
15. DAY, W. C., PELCZAR, M. J. and GOTTLIEB, S. (1949): The biological degradation of lignin. I. Utilization of lignin by fungi. *Arch. Biochem.* **23**. 360—369.
16. DEHERAIN, P. (1902): *Traité de chimie agricole*. éd. 2. Paris.
17. DION, W. M. (1952): Production and properties of a polyphenol oxidase from the fungus *Polyporus versicolor*. *Can. Journ. of Botany*. **30**. 9—21.
18. FAHRAEUS, G. (1954): Further studies in the formation of laccase by *Polyporus versicolor*. *Phys. Plantarum*. **7**. 704—712.
19. FAHRAEUS, G. and LINDENBERG, G. (1953): Influence of tyrosine and some other substances on the laccase formation in *Polyporus* species. *Phys. Plant*. **6**. 150—158.
20. FAHRAEUS, G. and LJUNGREN, H. (1961): Substrate specificity of purified fungal laccase. *Biochim. Biophys. Acta*. **46**. 22—32.
21. FISCHER, G. (1953): Untersuchungen über den biologischen Abbau des Lignins durch Mikroorganismen. *Arch. Microbiol.* **18**. 397—424.
22. FLAIG, W., SCHOBINGER, U. und DEUEL, H. (1959): Umwandlung von Lignin in Huminsäuren bei der Verrottung von Weizenstroh. *Chem. Ber.* **8**. 1973.

23. FREUDENBERG, K. (1949): Die Bildung ligninähnlicher Stoffe unter physiologischen Bedingungen. Sitzungsberichte der Heidelberg. Akad. Wiss. **5**. 151—158.
24. FREUDENBERG, K. (1959): Biosynthesis and constitution of lignin. *Nature*. **183/2**. 1152—1155.
25. FREUDENBERG, K., JANSON, A., KNOPT, E. und HAAG, A. (1936): Zur Kenntnis des Lignins. *Ber. deut. chem. Ges.* **69**. 1415—1425.
26. FREUDENBERG, K., LAUTSCH, W. und ENGLER, K. (1938): Die Bildung von Vanillin aus Fichtenlignin. *Ber. deut. chem. Ges.* **73**. 167—171.
27. FREUDENBERG, K. und RICHTZENHAIN, H. (1943): Enzymatische Versuche zur Entstehung des Lignins. I. *Ber. deut. chem. Ges.* **76**. 997—1006.
28. FREUDENBERG, K. und RICHTZENHAIN, H. (1949): Enzymatische Versuche zur Entstehung des Lignins. *Holzforschung*. **1**. 90—94.
29. FUCHS, W. (1926): Die Chemie des Lignins. Springer.
30. GOTTLIEB, S., DAY, W. C. and PELCZAR, M. J. (1950): The biological degradation of lignin. II. The adaptation of white rot fungi to growth on lignin media. *Phytopathology*. **40**. 926—935.
31. HENDERSON, M. E. K. (1957): Metabolism of methoxylated aromatic compounds by soil fungi. *J. Gen. Microbiol.* **16**. 686—695.
32. HENDERSON, M. E. K. (1955): Release of aromatic compounds from birch and spruce sawdusts during decomposition by white rot fungi. *Nature*. **175**. 634—635.
33. HENDERSON, M. E. K. (1956): Study of the metabolism of phenolic compounds by soil fungi using spore suspensions. *J. Gen. Microbiol.* **14**. 684—691.
34. HENDERSON, M. E. K. (1961): The metabolism of aromatic compounds related to lignin by some Hypomycetes and yeast-like fungi of soil. *J. Gen. Microbiol.* **26**. 155—165.
35. HENDERSON, M. E. K. and FARMER, V. C. (1955): Utilization by soil fungi of p-hydroxybenzaldehyde, syringaldehyde, ferulic acid and vanillin. *Journ. Gen. Microbiol.* **12**. 37—46.
36. HIBBERT, H. (1942): Lignin. *Ann. Rev. Biochem.* **11**. 183—202.
37. HOPPE-SEYLER, F. (1889): Über Huminsubstanzen ihre Entstehung und ihre Eigenschaften. *Z. physiol. Chem.*, **69**. 165.
38. JOHNSTON, H. H. (1964): The relationship of Brown humus to lignin. *Plant and Soil* **21**. 191—200.
39. KONONOVA, M. M. (1963): *Organicszeszkoje vescsesztvo pocsüvü*. Izd. AN. SSSR. Moskva.
40. KONONOVA, M. M., ALEKSZANDROVA, J. V. (1956): The biochemistry of the process of formation of humus of humic matter. VI. Congr. int. Sci. Sol. Rapp. III. **22**. 133.
41. KÜSTER, E. (1955): Humusbildung und Phenoloxidasen bei Streptomyceten. *Z. Pflanzenern. Düng. Bodenkunde*, **69**, (114) 137—142.
42. KÜSTER, E. (1963): Phenoloxidasen in Streptomycetes. *Enzyme chemistry of phenolic compounds*. J. B. Pridham. Pergamon Press. London.
43. LAW, K. (1950): Phenoloxidasen in some wood rotting fungi. *Ann. Bot.* **14**. 69—78.
44. LEDINGHAM, G. A. and ADAMS, G. A. (1942): Biological decomposition of chemical lignin. II. Studies on the decomposition of calcium lignosulphonate by wood destroying and soil fungi. *Can. J. Research*. **20**. C. 13—27.
45. KURSCHANOV, A. (1952): Szintéz i prevrascenije dubilnüh vescsesztv v csajnom rasztenii. *Bahovszkije cstenija*. VII. Izd. A. N. SSSR. Moskva.
46. LYR, H. (1957): Über die an der Ligninbildung beteiligten Fermentsysteme. *Naturwissenschaften*. **44**. 235.
47. MANSZKAJA, Sz. M. (1946): Ucsasztie okszidaz v obrazovanii lignina. *D. A. N. SSSR*. **62**.
48. MANSZKAJA, Sz. M. (1947): Obrazovanije lignina v rasztenijah. *Uszpehi szovremennoj biologii*. **23**. 203.
49. MIHLIN, D. M. (1956): *Biologicszeszkoje okiszlenie*. Izd. A. N. SSSR. Moskva.
50. NORD, F. F. and SCHUBERT, W. J. (1950): Enzymatic studies on cellulose, lignin and the mechanism of lignification. *Holzforschung* **5**. 1—9.
51. PHILLIPS, M. (1934): Chemistry of lignin. *Chem. Revs.* **14**. 103—170.
52. PHILLIPS, M., WEIHE, H. D., and SMITH, N. R. (1930): The decomposition of lignified materials by soil microorganisms. *Soil. Sci.* **30**. 383—390.
53. PINCK, L. A. and ALLISON, F. E. (1944): The synthesis of lignin like complexes by fungi. *Soil. Sci.* **57**. 155—161.
54. PRESTON, A. and MC. LENNAN, E. I. (1948): The use of dyes in culture media for distinguishing brown and white wood rotting fungi. *Ann. Bot.* **12**. 53—64.
55. RAYNAUD, M., FISCHER, G. PRÉVOT, A. R., BIZZINI, B. (1956): Au sujet de la disparition lignine dans les cultures de Pseudomonas. *Ann. Inst. Pasteur*. **91**. 267—269.

56. RICHTZENHAIN, H. (1948): Enzymatische Versuche zur Entstehung des 5-allil pyrogallol 1,3-dimethyläther. Chem. Ber. **81**. 260—265.
57. RICHTZENHAIN, H. (1949): Enzymatische Versuche zur Entstehung des Lignins. IV. Dehydrierungen in der Guajacolreihe Chem. Ber. **82**. 447—453.
58. RYPAČEK, V. (1960): Die Veränderungen in der Struktur der verholzten Zellwand im Verlaufe der Humification. Acta Agrobot. **9**. 53—61.
59. SCHUBERT, W. J. and NORD, F. F. (1950): A methoxil containing lignin like component of the mold *Trametes pini*. J. Am. Chem. Soc. **72**. 5337—5338.
60. SCHUBERT, W. J. and NORD, F. F. (1950): Investigations on lignin and lignification. II. The characterization of enzymatically liberated lignin. J. Am. Chem. Soc. **72**. 3835—3838.
61. ŠEVČIK, V. (1957): The character of the phenol oxidase of the Actinomycete *Streptomyces antibioticus* and the influence of surface active agents, the determination of its activity. Folia Biol. **3**. 212—217.
62. ŠEVČIK, V. (1957): Determination of phenoloxidase using a manometric method by *Streptomyces antibioticus*. Nature. **179**. 966—967.
63. SØRENSEN, H. (1962): Decomposition of lignin by soil bacteria and complex formation between, autoxidized lignin and organic nitrogen compounds. J. Gen. Microbiol. **27**. 21—34.
64. SUNDMAN, V. (1964): A description lignanolytic soil bacteria and their ability to oxidize simple phenolic compounds J. Gen. Microbiol. **36**. 171—183.
65. SUNDMAN, V. (1964): The ability of α -conidendrin decomposing *Agrobacterium* strains to utilize other lignans and lignin related compounds. J. Gen. Microbiol. **36**. 185—201.
66. THOM, C. and PHILLIPS, M. (1932): Lignin like complexes in fungi. J. Wash. Acad. Sci. **22**. 237—239.
67. TROJANOWSKI, J. and MATWIJOW, J. (1964): On the occurrence of laccase in the process of humification. Roczniki gleboznawcze. **14**. 45—50.
68. VIRTANEN, A. J. and HUKKI, J. (1946): Thermophilic fermentation of wood. Suomen Kemist. **19**. 4—13.
69. WAKSMAN, S. A. (1936): Humus. The Williams and Wilkins Co. Baltimore.
70. WAKSMAN, S. A. and CORDON, T. C. (1938): Method for studying decomposition of isolated lignin, and the influence of lignin on cellulose decomposition. Soil Sci. **45**. 199—206.
71. WAKSMAN, S. A. and HUTCHINGS, I. J. (1936): Decomposition of lignin by microorganisms. Soil Sci. **42**. 119—130.
72. WAKSMAN, S. A. and TENNEY, F. G. (1928): Composition of natural organic materials and their decomposition in the soil. III. Influence of nature of plant upon the rapidity of its decomposition. Soil Sci. **26**. 155—171.
73. WIERINGA, K. T. (1964): The humification of high-moor peat. II. Soil microorganisms decomposing aromatic compounds, and synthesis of complex humus-like substances. Plant and Soil. **21**. 333—344.

(Érkezett: 1966. május 4-én.)