

Sonderdruck aus: Material und Organismen 22. Bd. 1987 Heft 1

Verlag Duncker & Humblot GmbH, 1000 Berlin 41

**Changes in Chemical Components of Hardwood
and Softwood by Brown-Rot Fungi**

By TERRY L. HIGHLEY

Forest Products Laboratory,¹ Madison, Wisconsin (U.S.A.)

MATERIAL UND ORGANISMEN · MATERIALS AND ORGANISM · MATERIAUX ET ORGANISMES

Herausgeber: Prof. Dr. Martin Gersonde und Dr. Waltraut Kerner

Redaktionsmitarbeiterin: Frau Ingrid Lux

Bundesanstalt für Materialprüfung, Unter den Eichen 87, D-1000 Berlin 45.

Verlag: Duncker & Humblot GmbH, Postfach 41 03 29, Dietrich-Schäfer-Weg 9, D-1000 Berlin 41.

Die Zeitschrift erscheint viermal jährlich. Jedes Heft hat einen Umfang von 80 Seiten.
Diese Zeitschrift und alle in ihr enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes bedarf der Zustimmung des Verlages.

Satz: Klaus-Dieter Voigt, Berlin 61. Druck: Berliner Buchdruckerei Union GmbH, Berlin 61.

Printed in Germany.

Inhalt · Contents · Contenu

KERNER-GANG, W.: Dr. GERDA THEDEN zum 80. Geburtstag (Dr. GERDA THEDEN 80 years old)	1
BARNACLE, J. E.: <i>Limnoria quadripunctata</i> Holthuis - a Review of its Status as a Marine Wood Borer	7
COLLETT, O.: The Effect of Copper, Arsenic and Chromium Compounds on the Activity of Cellulolytic Enzymes of the Brown-rot fungus <i>Gloeophyllum</i> <i>trabeum</i>	25
HIGHLEY, T. L.: Changes in Chemical Components of Hardwood and Softwood by Brown-rot Fungi	39
YOSHIMURA, T. TSUNODA, K and NISHIMOTO, K.: Effect of Molybdenum and Tung- sten Compounds on the Survival of Coptotermes formosanus Shiraki (Isoptera: Rhinotermitidae) in Laboratory Experiments	47
MANNERS, K.B. and MORTON, L.H.G.: Effects of Antioxidant on the Stability of Tri-n-butyltin Oxide (TBTO)	57
EPILA, J. S. O.: The Susceptibility of Selected Building Pole Species to Wood-borer Attack in Rural Uganda	69

Indexed in Current Contents (Ser. Agric. Biol. and Environment Sci.)
and Current Awareness in Biological Sciences

Changes in Chemical Components of Hardwood and Softwood by Brown-Rot Fungi

By TERRY L. HIGHLEY*

Forest Products Laboratory,¹ Madison, Wisconsin (U.S.A.)

Keywords: Brown rot, wood decay, *Poria placenta*, *Gloeophyllum trabeum*, *Coniophoraputeana*, *Leucogyrophana arizonica*.

Contents

1. Introduction
2. Materials and Methods
 - 2.1 Wood samples and decay tests - 2.2 Analytical techniques
3. Results and Discussion
4. Summary

References

1. Introduction

Previously we (T. K. KIRK and T. L. HIGHLEY, 1973) reported that three brown-rot fungi, *Poria placenta*, *Lentinus lepideus*, and *Gloeophyllum trabeum*, removed glucomannan faster than cellulose or xylan in coniferous wood decayed in laboratory tests. There was variation in xylan removed, but it usually was faster than cellulose. K. SEIFERT (1968) found that *Coniophora cerebella*, a brown-rot fungus belonging to the Coniophoraceae, depleted cellulose and pentosans (xylan) from pine approximately simultaneously. He did not assay for the major hemicellulose, glucomannan. Only E. B. COWLING (1961) has assayed for removal of mannan from a hardwood substrate by a brown-rot fungus. He found that the mannan component was preferentially removed from sweetgum by *P. placenta*. Thus analysis of additional wood/fungus combinations needs to be done before it can be estab-

* The author thanks MARILYN J. EFFLAND, Chemist at Forest Products Laboratory, for chemical analysis of decayed wood.

¹ Maintained in cooperation with the University of Wisconsin. This article was written and prepared by U.S. Government employees on official time, and it is therefore in the public domain and not subject to copyright.

lished whether or not preferential removal of glucomannan is a valid generalization for brown-rot fungi in both hardwoods and softwoods.

Wood analyzed by T. K. KIRK and T. L. HIGHLEY (1973) was decayed in laboratory tests over a nutritious medium. The selective removal of cell wall components may be changed by nutritional factors that influence fungus physiology (R. A. BLANCHETTE et al., 1985). For example, BLANCHETTE et al. found that *Ganoderma applanatum* and *Ishnoderma resinosum* selectively delignified wood in nature, but in laboratory soil-block tests all cell wall components were removed. Also, low nitrogen enhanced lignin degradation in *Phanerochaete chrysosporium* (T. K. KIRK et al., 1978).

It is important to establish preferential removal of cell wall components of wood because such information is useful in the development of new preservative techniques. For example, if hemicellulose utilization is an essential early step in the decay process, blocking this step would stop the whole decay process. The specific purposes of obtaining these data were: (1) elaborate on the changes in individual hemicellulose polymers during decay by two species in Coniophoraceae and two non-coniophoroid brown-rot fungi in both hardwoods and softwoods and (2) determine the effect of exogenous nutrients on removal of cell wall constituents.

2. Materials and Methods

2.1 Wood samples and decay-tests

Sapwood blocks 6.35 mm × 6.35 mm × 3.18 mm ($\frac{1}{4} \times \frac{1}{4} \times \frac{1}{8}$ in., the small dimension in the fiber direction) were cut from western white pine (*Pinus monticola* Dougl.) and hard maple (*Acer rubrum* L.). (Small test blocks were used rather than large blocks because there is likely to be more uniform decay throughout, particularly in early stages.) The blocks were numbered, conditioned to constant weight at 27°C and 70% relative humidity, and then weighed. These were decayed by the standard American Society for Testing and Materials soil-block method (ASTM, 1971) and an agar-block method. The soil-block method involves contact of the test wood with soil, which provides a source of nutrients for the fungi, thus enhancing decay. The agar-block tests used in this study were designed to provide favorable conditions for decay, but also to prevent contamination of the block by foreign nutrient material and leaching of degradation products from blocks. With this method, the test fungi were grown on Whatman No. 1 filter paper strips placed over a nutrient-agar medium (T. L. HIGHLEY, 1973). After the fungi covered the filter paper, the strips were removed and placed on triangular-shaped glass rods over 1.5% water agar in 8-oz French square bottles. In both soil-block and agar-block chambers, 20 blocks/bottles were decayed at different lengths of time to obtain samples in various stages of decay. Following incubation, the blocks were removed, reconditioned, weighed, and their weight losses calculated. Noninoculated blocks served as controls.

Blocks were decayed by two brown-rot species of the family Coniophoraceae, *Coniophora puteana* (Schum.: Fr.) Karst. and *Leucogyrophana arizonica* Ginns, and two

brown-rot species not of the Coniophoraceae, *P. placenta* (Fr.) Cke. and *G. trabeum* (Pers.) Murr.

2.2 Analytical techniques

Sound and decayed wood blocks were ground to pass a 0.50-mm (40-mesh) screen, and the meal dried thoroughly at 45°C under high vacuum. The samples were analyzed for Klason lignin using previously described methods (M. J. EFLAND, 1977). Relative amounts of glucose, xylose, and mannose in acid hydrolysates were determined using high-pressure liquid chromatography as described by R. C. PETTERSEN et al. (1984). From these values the glucan, xylan, and mannan, and the losses of each during decay were calculated (E. L. SPRINGER, 1966).

The principal components of conifer wood are cellulose (~ 41%), hemicelluloses (~ 26%), and lignin (~ 29%). There are two principal hemicelluloses: (1) a galacto-glucomannan (~ 16%), which is about 70% mannan, and (2) an arabino-4-O-methylglucuronoxylan (~ 10%) of which about 65% is xylan (T. TIMELL, 1967). Thus, the measured amount of glucan is an estimate of cellulose content with a small error due to glucomannan; the amount of mannan is an estimate of the major hemicellulose, and the amount of xylan an estimate of the minor hemicellulose.

In angiosperm wood, the major hemicellulose (~ 25%) is of the 0-acetyl-0-methylglucuronoxylan type of which about 75 % is xylan. There is a minor amount of the glucomannan type (~ 3%) of which about 65% is mannan.

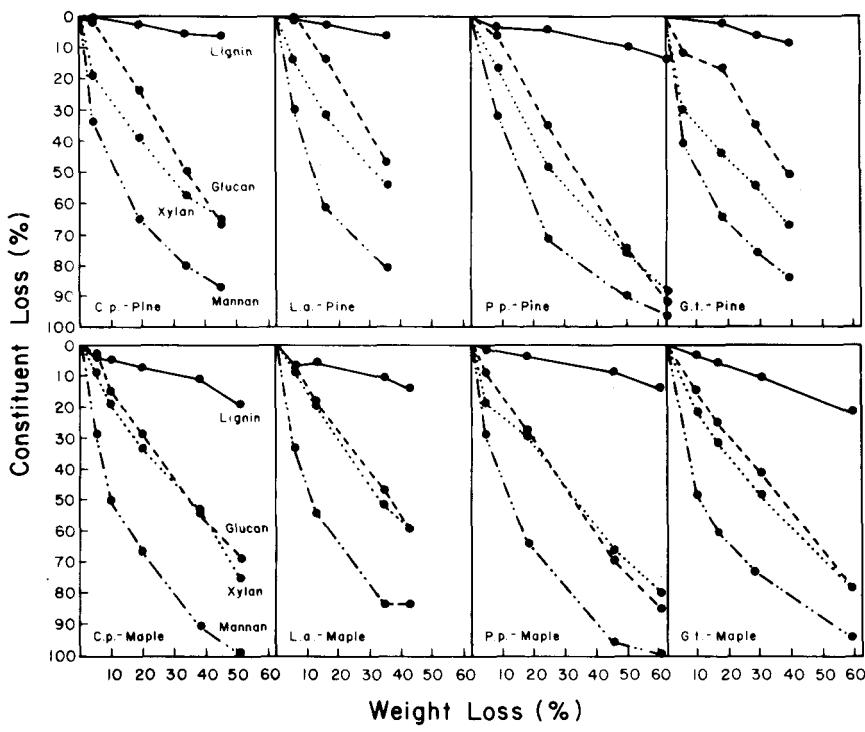
3. Results and Discussion

The analytical values for the decayed woods are illustrated graphically in Figs. 1 and 2 as loss in lignin, glucan, mannan, and xylan, with results expressed as a percent of the original amounts of each.

The removal of cell wall components by the coniophoroid brown rotters, *C. puteana* and *L. arizonica*, was similar to the nonconiophoroid brown rotters, *G. trabeum* and *P. placenta*. A few variations are seen in the relative rates of removal of the components, but overall it is clear that all the brown-rot fungi have similar effects on both hardwood and softwood substrates.

Typical of brown-rot decay, the polysaccharides were utilized by all the fungi before the lignin. The values for lignin removal were irregular, but generally the brown-rot fungi caused a slight depletion of lignin. This was particularly evident at the lower weight losses. Some surprisingly high values in lignin removal were observed, reaching around 20% in a few cases but only at the higher weight losses. For example, *G. trabeum* removed 22 % of the lignin in maple at 58% weight loss over the soil medium. However, there was not a consistent relationship between type of wood or nutrient medium in the amount of lignin removed by the brown-rot fungi.

The lignin analysis is based on the acid insolubles in the samples following acid hydrolysis (M. J. EFLAND, 1977). Therefore, in measuring lignin by the



ML86 5363

Fig. 1. Progressive loss of major structural components in pine and maple decayed by four brown-rot fungi by the soil-block method. Fifteen to twenty blocks of similar weight loss were combined for analysis. These data are based on a single determination of each component in the combined blocks and are expressed on the basis of the original amount of each component in the sound wood. The analytical methods have proven to give reproducible values (W. E. MOORE and D. B. JOHNSON, 1967).

sulfuric acid method, we have not determined the actual extent of lignin degradation. Both chemical analysis (T. K. KIRK and E. ALDER, 1970; T. K. KIRK, 1975) and ultrastructural studies (T.L. HIGHLEY et al., 1985) show that lignin remaining in brown-rotted wood is degraded. Thus the lignin analysis does not account for the acid-soluble, degraded lignin, but it is reproducible (T. K. KIRK and T. L. HIGHLEY, 1973).

The four brown-rot fungi were similar in the relative rates of removal of glucan and mannan in maple and pine - mannan was removed at a substantially faster rate than glucan in all cases. There was variation in xylan removal by the fungi, but it was usually depleted faster than the glucan. Removal of the carbohydrate constituents was similar when decayed by the soil-block method or the low-nutrient agar-block test. Thus it can be con-

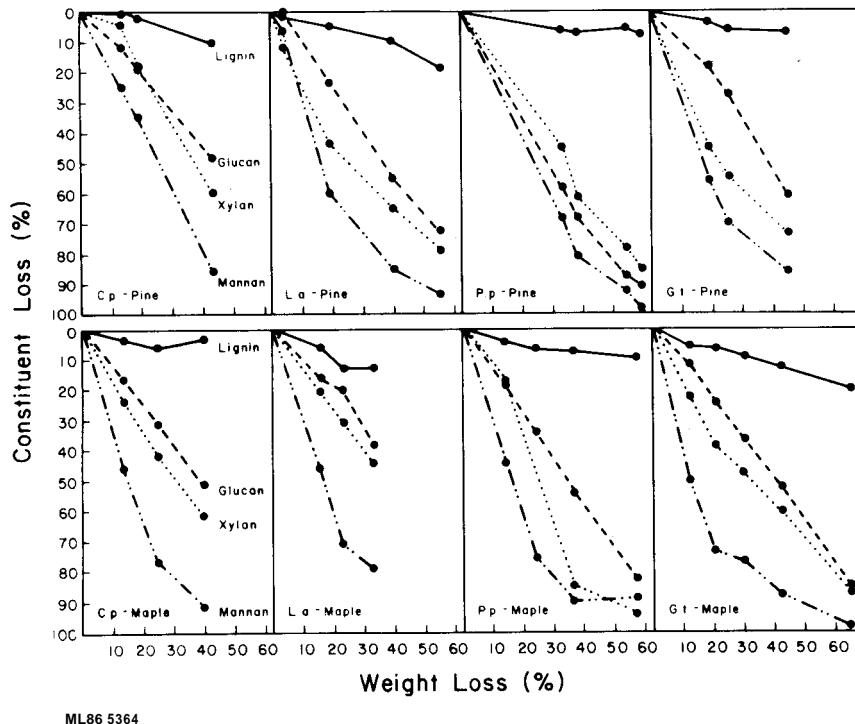


Fig. 2. Progressive loss of major structural components in pine and maple decayed by four brown-rot fungi by the agar-block method. See Fig. 1 for explanation of data.

cluded that with respect to the lignin, glucan, mannan, and xylan removal neither the wood species, nutrient medium, or fungus appear to markedly influence the pattern of decay.

Differences in ability of brown-rot fungi to utilize hemicelluloses in softwoods and hardwoods has been suggested as a significant factor for the preference of brown-rot fungi for softwoods (G. KEILICH et al., 1970). In nature, brown-rot fungi usually occur on softwoods, but under laboratory conditions such as in this study these fungi will decay both hardwoods and softwoods. The results of this study show that all the brown-rot fungi preferentially remove mannan, and to a lesser extent xylan, from both hardwood and softwoods. Softwoods contain considerably more mannan than hardwoods. It is possible, therefore, that the high mannan content of softwoods enables brown-rot fungi to compete better than other types of wood-decaying fungi in softwood substrates in nature.

Hemicelluloses form an encrusting envelope around the cellulose microfibrils, and this protects them against cellulolytic attack. Our results

strongly suggest that further degradation and removal of depolymerized cellulose may depend on prior removal of the hemicelluloses, particularly glucomannan. Thus, hemicellulose utilization may be a critical initial step in establishment of brown-rot fungi in wood; and if methods could be found to inhibit this step, the decay process should be inhibited.

4. Summary

Miniature blocks of pine and maple wood were decayed by four brown-rot fungi: *Coniophora puteana*, *Leucogyrophana arizonica*, *Poria placenta*, and *Gloeophyllum trabeum*. The blocks were decayed over a soil medium and a low-nutrient agar medium. Quantitative changes in lignin, glucan, mannan, and xylan during decay were determined. Removal of cell wall components by the fungi was similar in both pine and maple and by both decay tests. The fungi removed the polysaccharides but only slightly depleted the lignin. The mannan was removed substantially faster than glucan or xylan. Xylan was usually depleted faster than glucan.

Zusammenfassung

Veränderungen der chemischen Bestandteile von Laub- und Nadelhölzern durch Braunfäulepilze

Minaturklötchen aus Kiefer und Ahorn wurden durch 4 Braunfäulepilze abgebaut: *Coniophora puteana*, *Leucogyrophana arizonica*, *Poria placenta* und *Gloeophyllum trabeum* und zwar nach der Erde-Klötzen und der Agar-Klötzen-Methode (mit geringem Nährstoffgehalt). Die quantitativen Veränderungen des Lignin-, Glucan-, Mannan- und Xylan-Gehaltes während des Pilzangriffs wurden bestimmt. In beiden Holzarten und in beiden Verfahren verlief der Abbau der Zellwandbestandteile ähnlich. Die Pilze bauten die Polysaccharide ab, nutzten das Lignin jedoch nur in sehr geringem Maße. Mannan wurde erheblich schneller abgebaut als Glucan oder Xylan. Xylan wurde im allgemeinen schneller abgebaut als Glucan.

Résumé

Modifications des éléments chimiques constitutifs des essences résineux et feuillues par champignons de pourriture brune

Des blocs miniatures en pin et érable ont été dégradés par 4 champignons de pourriture brune: *Coniophora puteana*, *Leucogyrophana arizonica*, *Poria placenta* et *Gloeophyllum trabeum* selon la méthode en terre et celle sur agar (avec une quantité minimale d'éléments nutritifs). Les variations quantitatives en teneur de lignine, glucane, mannane et xylane ont été mesurées. Dans les deux essences et selon les deux méthodes la dégradation des parois cellulaires s'est effectuée de même manière. Les champignons dégradaient les polysaccharides, n'utilisaient toutefois qu'en faible quantité la lignine. Les mannanes furent détruits relativement plus rapidement que les glucanes et les xyloses. Les xyloses, en général, étaient plus rapidement détruits que les glucanes.

References

- American Society for Testing and Materials: Standard method for accelerated laboratory test of natural decay resistance of woods. ASTM D 2017. Philadelphia, Pa., 1971.
- BLANCHETTE, R. A., OTJEN, L., EFLAND, M. J., and ESLYN, W. E.: Changes in structural and chemical components of wood delignified by fungi. *Wood Sci. Technol.* 19 (1985) 35 - 46.
- COWLING, E. B.: Comparative biochemistry of the decay of sweetgum sapwood by white-rot and brown-rot fungi. U.S. Dep. Agric. Techn. Bull. 1258, 1961, 79 pp.
- EFLAND, M. J.: Modified procedure to determine acid-insoluble lignin in wood and pulp. *Tappi* 60 (1977) No. 10, 143 - 144.
- HIGHLEY, T. L.: Effect of alkaline treatment on decay resistance of wood. *For. Prod. J.* 23 (1973) 47 - 51.
- HIGHLEY, T. L., MURMANIS, L. L., and PALMER, J. G.: Micromorphology of degradation in western hemlock and sweetgum by brown-rot fungi, *Poria placenta*. *Holzforsch.* 39 (1985) 73 - 78.
- KEILICH, G., BAILEY, P., and LIESE, W.: Enzymatic degradation of cellulose, cellulose derivatives, and hemicelluloses in relation to the fungal decay of wood. *Wood Sci. Technol.* 4 (1970) 273 - 283.
- KIRK, T. K.: Effect of a brown-rot fungus, *Lenzites trabea*, on lignin in spruce wood. *Holzforsch.* 29 (1975) 99 - 107.
- KIRK, T. K. and ALDER, E.: Methoxyl-deficient structural elements in lignin of sweetgum decayed by a brown-rot fungus. *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 3379 - 3390.
- KIRK, T. K. and HIGHLEY, T. L.: Quantitative changes in structural components of conifer woods during decay by white- and brown-rot fungi. *Phytopathol.* 63 (1973) 1338 - 1342.
- KIRK, T. K., SCHULTZ, E., LORENZ, L. F., and ZEIKUS, J. G.: Influence of culture parameters on lignin metabolism by *Phanerochaete chrysosporium*. *Arch. Microbiol.* 117 (1978) 277 - 285.
- MOORE, W. E. and JOHNSON, D. B.: Procedures for the chemical analysis of wood and wood products (as used at the U.S. For. Prod. Lab.). USDA For. Serv., Madison, Wis., 1967.
- PETTERSEN, R. C., SCHWANDT, V. H., and EFLAND, M. J.: An analysis of the wood sugar assay using HPLC: A comparison with paper chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* 22 (1984) 478 - 484.
- SEIFERT, K.: Zur Systematik der Holzfäulen, ihre chemischen und physikalischen Kennzeichen. *Holz als Roh- u. Werkstoff* 26 (1968) 208 - 215.
- SPRINGER, E. L.: Hydrolysis of aspenwood xylan with aqueous solutions of hydrochloric acid. *Tappi* 49 (1966) 102 - 106.
- TIMELL, T.: Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. *Wood Sci. Technol.* 1 (1967) 45 - 70.

Address of the author: Dr. T. L. HIGHLEY, Forest Products Laboratory, Forest Service, U. S. Department of Agriculture, One Gifford Pinchot Drive, Madison, Wisconsin 53705 2398, U.S.A.

Die Zeitschrift „Material und Organismen“ bringt Abhandlungen, Mitteilungen und gelegentlich Buchbesprechungen aus dem Grenzgebiet der Biologie und Technik. Die Zeitschrift erscheint mit vier Heften jährlich.

Manuskripte sind zu senden an Prof. Dr. Martin Gersonde oder Dr. Waltraut Kerner, Bundesanstalt für Materialprüfung, Unter den Eichen 87, D-1000 Berlin 45.

Die Beiträge müssen neue und an anderer Stelle noch nicht veröffentlichte Ergebnisse enthalten. Sie können in Deutsch, Englisch oder Französisch abgefaßt sein und werden mit einer Zusammenfassung in allen drei Sprachen erscheinen. Die kurze Zusammenfassung soll den Manuskripten in mindestens zwei der drei Sprachen beigefügt sein.

Der Text ist so knapp wie möglich zu halten. Weniger wichtige Teile (Literaturübersichten, Versuchsausführungen u. a.) werden in einem kleineren Schriftgrad gesetzt. Seitenhinweise im Text sollen vermieden werden. Die Beigabe von Tabellen und Abbildungen muß auf das Notwendige beschränkt werden.

Die Manuskripte müssen völlig druckfertig in Maschinenschrift, auf einseitig beschriebenem Papier, der Schriftleitung eingesandt werden. Zu kennzeichnen sind: Kursivdruck (wissenschaftliche Gattungs- und Artnamen) durch geschlängelte Halbfettdruck durch lineare, Sperrung durch gestrichelte Unterstreichung; Autorennamen sind in großen Buchstaben zu schreiben.

Zeichnungen müssen in schwarzer Tusche auf Pergament oder weißer Unterlage angefertigt sein. Die Bildvorlagen sind vom Text gesondert einzureichen und mit dem Verkleinerungsmaßstab und dem Namen des Autors zu versehen. Die Bildunterschriften sind auf einem getrennten Blatt und nicht auf den Bildvorlagen anzugeben. Das Literaturverzeichnis soll nur die im Text zitierten Arbeiten enthalten und in folgender Weise abgefaßt sein: Autor, Vorname(n)-Anfangsbuchstabe(n): Titel der Arbeit (bei englischem Titel Kleinschreibung). Zeitschrift, Jahrgang (Jahreszahl in Klammern), Seiten (erste und letzte Zahl). Bei Büchern Erscheinungsort (Verlag in Klammern), Jahreszahl (hierbei nicht in Klammern), Seitenzahl.

Von jedem Beitrag werden 30 Sonderdrucke unentgeltlich zur Verfügung gestellt. Weitere Sonderdrucke können gegen Berechnung geliefert werden; sie müssen bei Rücksendung der Fehlenkorrektur beim Verlag bestellt werden.

Die Einsendung von Besprechungsexemplaren selbständiger erscheinender Werke auf dem Gebiet der Zeitschrift ist erwünscht.

Das Verlagsrecht an allen Beiträgen geht mit der Veröffentlichung auf den Verlag über.

Der Verlag

Duncker & Humblot GmbH
Dietrich-Schäfer-Weg 9
Postfach 41 03 29
D-1000 Berlin 41

Die Herausgeber

Prof. Dr. Martin Gersonde
Dr. Waltraut Kerner
Bundesanstalt für Materialprüfung
Unter den Eichen 87
D-1000 Berlin 45

Beihefte zu Material und Organismen / Supplement to Materials
and Organisms / Supplément à Matériaux et Organismes

- 1 Holz und Organismen.** Internationales Symposium Berlin-Dahlem 1965.
Hrsg. von G. Becker und W. Liese. 543 S. mit 148 Abb. 1966. DM 186,-

„Der vorliegende Band umfaßt 45 Vorträge eines internationalen Symposiums im Oktober 1965 in Berlin . . . Die Beziehungen zwischen Holz und Organismen wurden von Biologen verschiedener Arbeitsrichtungen, Chemikern, Holz- und Forstwissenschaftlern sowie Technologen, bearbeitet . . . Man darf den Herausgebern dankbar für dieses Werk sein, das erstmalig eine umfassende Darstellung des weitreichenden Gebietes der Schädigung des Holzes durch Organismen vermittelt.“

Naturwissenschaftliche Rundschau

- 2 Verhalten und Schutz von Holzspanplatten und anderem Plattenmaterial gegen Organismen.** IUFRO-Symposium London 1969. Hrsg. von G. Becker und K. Griffioen. 142 S. 1969. DM 54,-

„Die Broschüre . . . bietet einen guten Überblick über den derzeitigen Stand der Technik auf dem Gebiete des Schutzes von Spanplatten und anderen Holzwerkstoffen gegen Organismen. Veranstalter war der Holzschutz-Ausschuß der Sektion Holztechnologie des Internationalen Verbandes Forstlicher Forschungsanstalten (IUFRO), der die 1959 begonnenen Arbeiten eines ad-hoc-Ausschusses für Holzschutz der Food and Agriculture Organization (FAO) fortsetzt. Das Symposium wurde am 1. Juli 1969 in London abgehalten und war von rund 70 Teilnehmern aus 25 Ländern besucht.“

Holzforschung und Holzverwertung

- 3 Organismen und Holz.** Internationales Symposium Berlin-Dahlem 1975.
Hrsg. von G. Becker und W. Liese. 568 S. mit zahlr. Fig. und Tab. 1976.
DM 286,-

„Das Buch ist eine wahre Fundgrube neuester Erkenntnisse; es vermittelt nicht nur einen eindrucksvollen Überblick über den heutigen Stand der wissenschaftlichen Erkenntnisse und der Forschung auf dem behandelten Gebiet, sondern gibt auch grundlegende Hinweise zu weiterer Forschung über den großen Problemkomplex Organismen und Holz. Man darf die Leiter zu diesem Symposium beglückwünschen!“

Anzeiger für Schädlingskunde, Pflanzen- und Umweltschutz

D U N C K E R & H U M B L O T / B E R L I N