

熱帶産闊葉樹材의 Xylan에 관한 研究 (Ⅲ)*1

—精製Xylan의 性狀—

李 鍾 潤*2

Studies on the Xylans of Tropical Hardwoods (Ⅲ)*1

—Property of Purified Xylan—

Jong Yoon Lee *2

要 約

4 樹種의 熱帶産闊葉樹材 Xylan의 性狀을 分析하였다. Xylan은 24%KOH로 抽出하였으며 ethanol 滴下法으로 精製하고, Uronic acid殘基, methoxyl基 및 acetyl基의 含有量과 精度法에 의하여 重合度를 測定하였다. Uronic acid殘基에 대한 Xylose殘基의 比는 Xylan含有率이 溫帶産闊葉樹材의 그것과 비슷한 mangrove材의 경우만이 溫帶産闊葉樹材의 그것과 匹敵하는 높은 값을 나타내었다. Methoxyl基도 Uronic acid殘基 含有量의 結果와 同一하였다. DMSO抽出 Xylan中에는 D-xylose殘基 이외의 Hemicellulose도 多數 含有되어 있으며, acetyl基분은 MDX 5.4%, RDX 6.8%로 Xylose 殘基 5~6個當 1個이고, DMSO抽出 되지 않은 Xylan에는 acetyl基가 存在하였다. 精度法에서 測定한 \bar{P}_n 는 200前後로 溫帶産闊葉樹材와 비슷하였고, Uronic acid殘基로 計算한 \bar{DP}_n 도 熱帶産闊葉樹材와 비슷하였다.

ABSTRACT

The property of four tropical hardwoods were analyzed. xylans, extracted with 24% of potassium hydroxide and purified according to ethanol titration procedure, were examined for \bar{P}_n , the uronic acid, methoxyl groups and acetyl groups content. Only mangrove, whose xylan content is similar to that of hardwoods in the temperature zone, had the ratio of units of xylose residue to the units of uronic acid residue as high as that of hardwoods in the temperature zone. Content of methoxyl groups showed the same result as uronic acid residue content. Various hemicellulose including D-xylose residue were contained in xylans extracted by DMSO. Acetyl groups content was compressed of 5.4% of MDX and 6.8% of RDX. Xylans unextracted by DMSO had acetyl groups. \bar{P}_n measured by the viscosity method was about 200 and similar to the hardwood xylans of temperature zone. \bar{DP}_n calculated by uronic acid residue was similar to that of tropical zone.

Key words: tropical hardwoods; temperature zone; residue; uronic acid; xylans.

緒 論

闊葉樹材에서 얻어지는 xylan은 glucurono-xylan이며, 樹種에 따라, 그 収率에는 差異가 있지만, 어느 것이나 β , 1→4 結合한 D-xylose殘基 主鎖에 4-O-methylglucuronic acid가 單一側鎖으로써 α , 1→2 結合하고 있다.² 그리고 acetyl基의³ 存在가 알려져

있으며 數平均重合度(\bar{P}_n)는 200정도이고 xylan當 2~3개의 分岐를 가진다는 것이 알려져있다.^{2,3}

Uronic acid는 그 대부분이 4-O-methylglucuronic acid이지만² pectin 및 xylan에서^{1,4} 由來한다는 galacturonic acid도 있다.

Uronic acid의 定量法으로 가장 많이 利用되는 것

*1. 接受 6月25, Received June 25, 1982.

*2. 慶北大學校 農科大學 College of Agriculture, Kyungbook National University, Daegu, Korea.

은 脱炭酸法이며⁶⁾ 闊葉樹材(以下 L材)에서는 D-xylose殘基 5~15개 당 1개, 針葉樹材(以下 N材)에서는 4~9개 당 1개의 比率로 Uronic acid가 존재한다. 그리고 methoxyl基는 이 4-O-methylglucuronic acid殘基에서 由来한다.

闊葉樹材中에 2~5%含有되어있는 acetyl基가 glucuronoxytan에서 由来한다는 것은 holocellulose에서 DMSO抽出한 xylan이 11~17%의 acetyl基를 가진 0-acetylglucuronoxytan이라는 것으로 明白해졌다.³⁾ Acetyl基의 分布는 Lindberg等¹⁶⁾의 置換度 0.62의 天然acetyl化 Birch材 xylan의 研究에서 未置換, C₂置換, C₃置換 및 C₂와 C₃兩者에 置換한 xylose殘基의 比는 44:24:22:10이었다. 그러나 針葉樹材 xylan은 acetyl基를 가지지 않는다.

數平均重合度(P_n)는 Lindberg等³⁾에 의하여 L材는 약 200, N材는 100 정도로 알려져 있으며, 測定法에는 많이 있지만 粘度法과 浸透圧法이 많이 이용되고 있고, 溶濟로써는 알칼리 수용액, acetone, chloroform, chloroform ethanol, DMSO 및 銅에 치렌다이아민등 多數있으며 각각의 性질도 검토되어 있다.

本研究에서는 前報^{13, 14, 15)}에 계속하여 열대산환삼수재 xylan을 단치, 정제하여 Uronic acid殘基, methoxyl基 및 acetyl基量等을 定量함과 동시에 粘度法에 의한 P_n을 測定하여 xylan의 化學構造 해명을 위한 性狀을 明白히 하였다.

材料 및 方法

1. Uronic acid의 定量⁶⁾

에타놀滴下法으로 精製한 xylan 100mg(絶乾)과 12% 鹽酸 25ml을 후라스크에 넣고 窒素로 室温에서 20分, 80℃에서 10分間 置換하였다. 다음에 0.2N NaOH와 0.05M-BaCl₂水溶液 25ml을 넣은 吸接管을 設置하여 145℃의 油浴上에서 3時間 窒素를 통과시키면서 비등시켰다. 그후 吸接管에 10ml의 2N-NH₄Cl을 넣어 2分間 窒素를 통과시켜 混合시킨다. 浸澱物을 유리필타로 여과시켜 50%에타놀로 吸接管과 필타위의 浸澱物을 洗淨한다. 다음에 0.5N-HCl 5ml로 吸接管과 필타위의 浸澱物을 溶解시킨後 全量10ml의 물로 3회 洗淨한다. 여과액과 洗液에 1/6M의 HIO₄ 10ml을 넣으면 浸澱이 생긴다. 이 浸澱을 10分後에 유리필타로 여과한다. 이때에 필타를 통과한 微細한 浸澱을 補集하기 위하여 여과액을 2회 반복해서 유리필타에 여과한다. 이 浸澱을 95% 에타놀 5ml로 5회 洗淨後, 여기에 20ml의 10%KI와 5ml의 2N H

Cl을 넣고 浸澱을 溶解시켜 전분지시약을 넣고 0.1N의 Na₂S₂O₃으로 滴定하였다.

$$\text{Uronic acid\%} = \frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ml} \times \text{N} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 194.1 \times 100}{\text{試料 mg} \times 12 \times 1.019}$$

2. Methoxyl基의 定量

Methoxyl基量은 Pyridine法¹⁷⁾에 의하여 定量하였다.

3. Dimethylsulfoxide (DMSO)에 의한 xylan의 單離

卍塩素酸法에 의하여 調製한 holocellulose 60g을 5%冷에타놀性 monoethanolamine 500ml에 넣고 하루 밤 냉장고 속에 방치했다.²²⁾ 여과後 에타놀, 에틸로 溶媒置換하여 風乾하였다. 이 前処理한 holocellulose에 새로이 증류한 DMSO 600ml를 넣고 室温에서 10時間 攪拌後 一夜放置하여 抽出했다. 이것을 1G3 유리필타로 여과하였다. 이 操作을 1회 반복한後 여과액과 水洗液을 CH₃COOH 5ml를 넣은 4倍량의 에타놀에 攪拌下에 注入하여 浸澱시켜 xylan을 遠心分離後 에타놀로 1회 洗淨했다. 여기에 물 84ml을 넣어 不溶物을 遠心分離로 除去하고 上澄液을 CH₃COOH로 pH4 로하여 4倍량의 에타놀에 注入하여 浸澱을 遠心分離後 에타놀, 아세톤으로 順次 洗澱後 五酸化인 위에서 減圧乾燥했다. 取率은 3% 構成糖은 alditol acetate法으로 GLC로 分析하였다.

4. Acetyl基의 定量

에타놀, 벤젠抽出한 木粉 2.0g을 2.5% 黃酸 100ml로 3時間 還流下에 加熱했다. 이것을 炭酸가스를 除去한 물로 250ml로 하여 이 溶液 100ml을 사용하여 生成한 CH₃COOH를 물과 같이 留去시켜 200ml을 얻었다. 이 溶液을 1/20N-NaOH으로 滴定했다. 여기에 푸로키온酸 나트륨(CH₃CH₂COONa)을 内部標準으로하여 넣고 乾固시켰다. 여기에 滴定에 의하여 알려진 CH₃COOH를 遊離시킬 量보다 조금 過剩의 濃鹽酸과 아세톤 1ml을 넣어 glc로 定量했다.

칼람은 tween 80+H₃PO₄ 處理한 유리칼람 2.25ml, 칼람온도는 130℃, 入口溫度는 150℃, 캐리아가스는 N₂ 15ml/min, 檢出은 FID로 했다.

DMSO單離 xylan(100mg)의 acetyl基 定量도 上記와 같이 하였다.

5. 數平均重合度 測定

1) 銅에 치렌다이아민 溶液의 調製^{8, 19)}

約 4.5N(135g/l)의 ethylene diamine液에 水酸化

銅110g(特級)을 넣고 물을 넣어 1ℓ로 하여 一夜攪拌했다. 이溶液을 하루 靜置한後 上澄液을 暗褐色의 瓶에 옮겨 窒素로 3回 置換하여 保存한다. 이 溶液 5 ml(이것을 Vml로 한다)에 100ml의 물을 넣어 1N 黃酸으로 pH3.05가 될때까지 滴定한다(이것을 b ml로 한다). 이 液에 다시 50ml의 2N-CH₃COOH과 3g의 옥화카리(KI)를 넣고 0.1N-Na₂S₂O₃로 滴定한다(이것을 aml로 한다). 얻어진 R은 1.96이었다.

銅量A=0.1a/Vml, 알칼리도B=b/Vml, 되견상의 R=(B-2A)/2A, R;ethylene diamine과 銅의 比率

2) Xylan의 精度測定

絶乾 xylan 1.0g을 銅에 처리한 다이나민溶液에 溶解시켜 100ml로 하였다. 이 溶液을 0.2~1%까지 6種類의 濃度로 調製하여 ubbelohde型 精度計를 사용하여 30±0.01℃에서 相對精度를 測定했다. 이것을 濃度 0에 外插하여 極限精度를 구했다. 數平均重合度(P_n)은 越島等の 式을 사용하여 計算했다.¹⁹⁾

$$[\eta] = 2.2 \times 10^{-2} P_n^{0.72}$$

結果 및 考察

1. Uronic acid 및 Methoxyl基의 含有量

闊葉樹材 xylan의 酸性構成糖으로서 4-0-methylglucuronic acid가 大部分이지만 가끔 galactaromic acid도 發見되고 있다.^{8, 21)}

Methoxyl基는 4-0-methylglucuronic acid의 methoxyl基에서 出來한다. 結果는 Table 1에 표시하였다.

Table 1. Analytical results of xylan.

Xtlan	[η]*	Pn	DPn**	Uronic% acid	OMe%
BX3'	1.06	217	143	21.5	4.4
RX3	1.02	209	137	20.6	3.8
KX3	0.93	181	120	18.8	3.3
MX3	0.93	181	120	12.7	2.7

* Cupriethylenediamine.
** Based on uronic acid residue.

Uronic acid含有量은 mangrove材 Xylan(MX 3) 12.7%, Keruing材 Xylan(KX 3) 18.8% Red lauan材 Xylan(RX3) 20.6%, Bangkirai Xylan(BX3) 21.5%의 順으로 많고 methoxyl基 含有量도 MX3 2.7% KX3 3.3% RX3 3.8% 및 BX3' 4.4%로 많았다.

一般的으로 溫帶產闊葉樹材의 Uronic acid 含有量은 D-xylose/uronic acid의 比率은 5~15 정도로서 높고 birch材(*Betula patyrifera*)에서는 10~11; Beech材(*Fagus sylvatica*)에서는 8~12²¹⁾ 및 aspen材(*Populus tremulodes*)에서는 約9²²⁾ 針葉樹材 xylan은 5로 製造되어 있다. 그러므로 MX3는 溫帶產闊葉樹材정도의이지만, KX3, RX3 및 BX3는 낮고 오히려 針葉樹材정도의이다. 그리고 Xylan의 Uronic acid 含有量이 높은材 일수록 lignin 含有量이 높은 것이 臭味가 있다.

2. DMSO에 의한 Xylan의 單離

Holocellulose에서 DMSO抽出하여 單離된 hemicellulose가 acetyl基를 含有한다는 것이 많이 알려져 있다. 그러나 이 溶劑로는 木材에서 hemicellulose가 直接抽出되지 않기 때문에 一般的으로 holocellulose에서 抽出하고 있다. 또 卍堊素酸法으로 調製한 holocellulose라도 5% 에탄올性 monoethanolamine處理하면 收率が 좋게 抽出되어진다.²³⁾

Table 2. Sugar composition of DMSO extracted xylan(GLC %).

Xylan Yield*%	Ara.	Xyl.	Man.	Gal.	Gld.	Rham.
MDX	3.6	1.4	74.2	6.0	2.7	15.5
RDX	3.9	2.4	81.1	7.9	1.4	7.2

* Based on holocellulose.

얻어진 hemicellulose을 酸加水分解하여 alditol-acetate法으로 g.l.c.로 定量한 糖組成을 Table 2에 표시하였다.²⁴⁾ Hemicellulose의 收率은 holocellulose에 對하여 Red lauan材 xylan(RDX)3.9%, mangrove材 xylan(MDX)3.6%, 杉 xylan(0.5%) 각각 37%와 20%였다. Lindberg等은 Birch材(*Betula patyrifera*)의 holocellulose를 DMSO抽出하여 17% acetyl基를 含有한 xylan을 Timell²⁵⁾은 Birch材의 holocellulose에서 9.3% acetyl基를 含有한 xylan을 각각 총 xylan의 約50%를 單離하였다. 이와같이 低收率인것은 DMSO의 膨潤力에 限界가 있기 때문이다 라고 생각 되어진다. 그리고 DMSO는 天然 xylan의 acetyl基 및 glucoside結合에는 아무런 影響을 주지 않는다는 것도 明確해져 있다.²⁶⁾

3. Acetyl基의 含有量

闊葉樹材에 2~5% 含有되어있는 acetyl基가 glucuronoxylan에서 出來한다. 이것은 DMSO 抽出

Xylan이 11~17%의 acetyl基를 가지는 것에서明白해졌으며, 그 分布는 Lindberg等에 의하여 明確해졌다.¹⁶⁾

Acetyl基의 定量은 試料를 酸處理하여 얻어진 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ 를 같이 蒸留하여 알칼리로 滴定하는 方法이 있다. 그러나 GLC를 사용하여 CH_3COOH 를 定量하는 것이 보다 正確하리라 생각되어 이 方法을採用했다. 結果는 Table 3에 사용한 檢量線을 Fig. 1에 표시하였다.

Table 3. Acetyl groups of xylan (GLC).

Sample	Yield%	Xylan%	Acetyl%
Holocellulose (M)	70.0	20.2	4.2
" (R)	67.4	10.5
DMSO Extracts (M)	3.63	74.2	5.35
" (R)	3.89	81.1	6.84
Residues (M)	96.37	3.16
" (R)	96.11	1.58

M: Mangrove, R: Red lauan, Column; Tween 80+ H_2PO_4 , Temp.; 130°C, Carrier gas; N_2 (15ml/min.). Detector: FID.

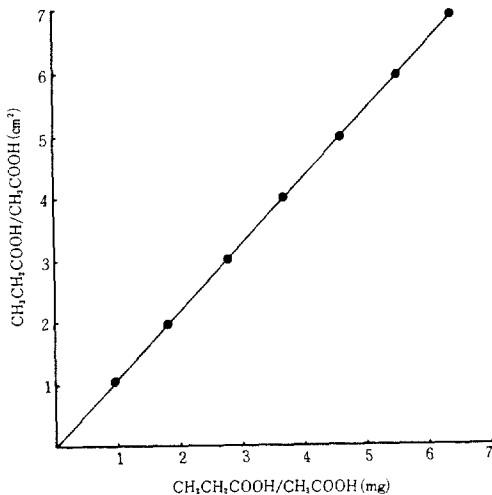


Fig. 1. Calibration curve of acetic and propionic acid by gas-liquid chromatography.

Condition: 130°C, N_2 15ml/min., 2.25m glass column, Tween+ H_2PO_4 .

GLC에 의한 CH_3COOH 定量은 lignin 化学에서는 잘 이용되는 方法으로서 結果는 滴定法보다 GLC法

이 正確하였다.

Acetyl基는 MDX 및 RDX에서는 각각 5.4%와 6.8%, 또 OAC/Xyl.는 0.17과 0.23이었으며 각각 D-Xylose 殘基 6個와 5個당 1個의 acetyl基가 存在하였다. 이것은 지금까지 알려져있는 溫帶産闊葉樹材의 6~7個와 거의 同一하였다. 그리고 DMSO抽出되지 않은 Xylan中에도 acetyl基가 存在하였다.

4. 數平均重合度

銅에 칠렌다이아민溶液으로 測定한 還元粘度를 프 로트하여 外插法으로 極限粘度 $[\eta]$ 를 구하였다 (Fig. 2). 이 極限粘度에서 越島等⁹⁾이 구한 $[\eta]=2.2 \times 10^{-2} \bar{P}_n^{0.72}$ 의 式을 사용하여 數平均重合度 (\bar{P}_n)을 計算하여 Table 1에 표시하였다.

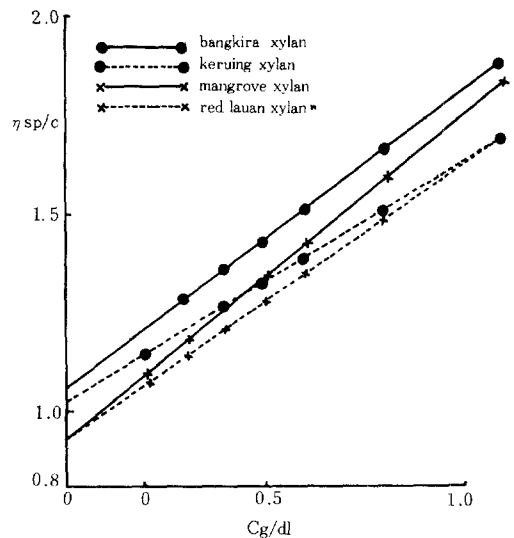


Fig. 2. Viscosity measurement of xylan by cupriethylenediamine.

Lindberg, 越島等の 研究 및 他的 많은 報告에 의하면 溫帶産闊葉樹材 Xylan의 \bar{P}_n 는 거의 200 정도이며 BX3' 및 RX3는 217과 209로 약간 높고 KX 3와 MX 3는 181로 조금 낮지만 溫帶産闊葉樹材 Xylan과 거의 같은 結果로 생각된다. 그리고 精度法으로 計算한 \bar{P}_n 을 Uronic acid 殘基當으로 計算하면 Table 1의 DP_n 와 같아지며, 熱帶産闊葉樹材인 Red cotton wood材 Xylan 142¹²⁾와도 비슷하다.

結 論

1) Uronic acid 및 Methoxyl基 含有量은 MX 3,

KX3, RX3 및 BX3'의 順으로 많으며, MX3는 溫帶產闊葉樹材 Xylan 정도이지만 他의 3 樹種은 오히려 溫帶產針葉樹材 정도였다. 또 Uronic acid殘基含有量은 각각 D-xylose殘基 10, 7, 6 및 6個當 1個이며 lignin含有量이 많은 木材의 Xylan일수록 Uronic acid殘基 및 methoxyl基含有量이 많았다.

2) DMSO抽出Xylan의 全 xylan當의 收率은 MDX 20%로 낮지만, RDX37%는 既往의 報告와 비슷하였다. 또 Xylan이외의 hemicellulose도 많이 抽出되어 있었다.

3) Acetyl基量의 定量은 滴定法보다도 GLC 法이 正確하였다. MDX 및 RDX의 acetyl基量의 5.4%와 6.8%로 D-xylose殘基 5~6個當 1個이며, DMSO抽出되지 않은 xylan中에도 acetyl基는 存在하였다.

4) 極限粘度에서 計算한 \bar{P}_n 는 MX3와 KX3에서는 181, RX3와 BX3'는 209와 217이었으며 溫帶產闊葉樹材 Xylan과 비슷하였으며, Uronic acid殘基當으로 計算한 \bar{DP}_n 는 120, 126, 137 및 143으로 熱帶產闊葉樹材 Xylan과 같았다.

謝 辭

本研究 遂行을 위하여 직접 지도하여 주신 日本國 東京大學 農学部 林産學科 木材化學研究室 中野 準三教授 및 石津 敦助教 그리고 여러 가지로 협력해 주신 同研究室의 여러분들께 深深한 感謝를 드립니다.

引用文獻

1. A. Spinnell, G. O. E. L. Hirst, and R. S. Mahomed. 1954. Hemicellulose of a beechwood (*Fagus sylvatica*). J. Chem. Soc. :1734.
2. Bouveng, H. O., P. J. Garegg, and B. Lindberg. 1960. Position of acetyl groups in birch xylan. Acta Chem. Scand. 14 :742-746.
3. Glaudemans, C. P. J. and T. E. Timell. 1958. The polysaccharide of white birch (*Betula papyrifera*). J. Am. Chem. Soc. 941 :1209-1211.
4. Hägglund, E., B. Lindberg, and J. Mcperson. 1956. Dimethylsulphoxide, a solvent for hemicellulose. Acta Chem. Scand. 10 :1160-1162.
5. Johansson, A., B. Lindberg, and O. Theander. 1954. Semimicro determination of uronic acid. Svensk Papperstidn. 57 :41-45.
6. 高分子學會. 1958. 高分子材料試驗法 II. 日本. 265p.
7. 石田伸彦. 1943. パルプ及製紙工業実験法. 日本. 148p.
8. Koshijima, T. 1960. Studies on mannan in wood pulp Acetyl-mannose linkages in the hemicellulose extracted with dimethylsulfoxide. 5 :194-195.
9. Koshijima, T., T. E. Timell and M. Zinbo. 1965. The number-average molecular weight of native hard wood xylans. J. Polymer Sci. C-11 : 265.
10. 李鍾潤. 1977. 熱帶產闊葉樹材의 xylan에 관한 연구 (I) 木材分析. 韓國林學會誌 35 :19-24.
11. 李鍾潤. 1977. 熱帶產闊葉樹材의 xylan에 관한 연구 (II) Xylan의 관리 및 精製. 韓國林學會誌 35 :24-28.
12. 李鍾潤, 趙南奭, 石津敦, 中野集三. 1981. 熱帶產闊葉樹材キシランに関する研究. 木材學會誌 27(10) :745-747.
13. Lindberg, B., K. G. Rosell, and S. Svensson. 1973. Position of O-acetyl groups in birch xylan. Svensk Papperstidn. 76 :30
14. Shimizu, K. and O. Samuelson. 1973. Uronic and in birch hemicellulose. Svensk Papperstidn. 76 :150-154.
15. Tappi standard, T-230. SU-66
16. Timell, T. E., C. J. Glaudemans, and J. K. Gillham. 1959. Recent studies on the polysaccharide of white birch and other hardwoods. Tappi. 42 :623-625.
17. Whistler, R. L. 1965. Meth. carbhyd. chem. Vol. V, Academic press. 1479.
18. Zinbo, M. and T. E. Timell, 1965. The Degree of branching of hardwood xylans. Svensk Papperstidn. 68 :647.