

熱帶產 廣葉樹材의 Xylan에 관한 研究 (I)*¹

—木材分析—

李 鍾 潤*²

Studies on Xylan of Tropical Hardwood (I)*¹

Wood Analysis

Lee Jong Yoon*²

Tropical hard wood produces a number of extracts, especially hot-water extracts. The lignin content in the two kinds of bangkirai and red lauan belonging to genus Shorea, was as high as in temperate zone soft wood, mangrove wood of genus Rhizophara contained it on the same level as temperate zon hard wood and keruing of genus Dipterocarpus was in between the two kinds of bangkirai and red lauan, and keruing wood.

The xylose content of saccharose composition in the tree of genus Shorea, was as low as in needle-leaved trees, mangrove wood contained it on the same level as broad-leaved trees and the xylose content in keruing wood was in between the above two kinds of wood.

The total retrieving rate of alditol acetate acetificated with sulphuric acid and acetic anhydride, did not reach 100%, even if it was supplemented. There was no difficulty in analyzing alditol immediately after acetification but, when it was left for four or five days, the acetificated alditol acetate was dissolved. The pyridine alditol acetificated with pyridine and acetic anhydride, showed the same result.

熱帶產 廣葉樹材에는 抽出物이 많고, 特히 溫水抽出物이 많다.

Lignin 含有量은 Shorea屬의 2樹種(Bangkirai, Red lauan)이 溫帶產 針葉樹材정도로 높고, Rhizophara屬의 Mangrove材는 溫帶產 廣葉樹材정도이며, Dipterocarpus屬의 Keruing材는 이것들의 中間정도이다.

糖組成은 Xylose 含有量이 Shorea 屬의 그 樹種이 溫帶產 針葉樹材정도로 낮고, Mangrove材는 溫帶產 廣葉樹材정도이며, Keruing材는 이것들의 中間정도이다.

黃酸과 無水酢酸에 의한 acetyl化한 alditol acetate의 全收率은 補正하여도 100%가 되지 않는다.

Acetyl化한 直後이던 分析에 지장이 없지만, 4~5日 放置하면 分解가 일어난다. 그리고 Pyridine과 無水酢酸으로 acetyl化한 것도 같은 結果였다.

緒 論

熱帶產 廣葉樹材(TL材)의 Hemicellulose에 관한 報告例는 적으며, 現在까지 報告된 諸研究는 木材成分의 分析, pulp化에 관한 樹脂障害 및 pulp品質等에 관한 것이 大部分이었다⁽¹⁻⁴⁾.

이것과 比較하여 溫帶產 廣葉樹材(L材)의 Hemicellulose에 관한 研究는 대단히 많으며, 이에 대한 研究方

法에도 현저한 發展이 있었고, 主要한 構造도 大部分 明白해져 가고 있다.

木材 hemicellulose는 一般的으로 xylan 및 mannan을 칭하고 있으며, 現在 xylan은 4-O-methylglucuronoxylan으로서 L材 hemicellulose의 主體이며, 또 4-O-methylglucuronoarabin xylan으로서 溫帶產 針葉樹材(N材)中에서만 發見되고 있다.

木材組成成分의 分析은 木材의 化學的인 研究 및 利用의 時에 有用한 參考資料가 되며, 木材의 化學組成은

*¹ 第23回 日本國木材學會(京都), 1973 發表

*² 日本國 東京大學 農學部 Faculty of Agriculture, Tokyo University, Tokyo, Japan

樹種, 部位 및 定量法에 따라서 定量値가 相違하여 진다.

木材糖組成的 分析法로서는 試料를 酸加水分解하여 얻어진 單糖類를 chromatography에 의하여 測定 및 定量을 하고 있다.

單糖類를 trimethylsilyl(TMS)化⁵⁾, methyl化⁶⁾ 및 還元後 acetyl化(alditol acetate)⁷⁾ 등에 의하여 揮發性的 透導體를 만들어 gasliquid chromatography (g.l.c.)로 分析하는 것이 一般的이다. 또 揮發性透導體를 만들지 않고 이온交換樹脂 chromatography⁸⁾에 의한 分析이 特別히 酸性糖類에서는 많이 研究되어 왔다.

Xylan의 酸性構成糖인 uronic acid殘基와 xylose殘基間的 結合은 酸加水分解에 대하여 강한 抵抗性을 가지고 있어⁹⁻¹¹⁾, 一般的인 加水分解後는 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose의 aldobiouronic acid가 主로된 酸性糖이 單離된다.

Alditol acetate法에서는 中性糖類에 定量되지 않으며 酸性糖은 定量되지 않고, 이것의 補正이 必要하다.

本研究에서는 東南아시아地域에 많이 分布하고 있는 樹種中에서 lignin 含有量이 높고, pentosan 含有量이 N材정도로 낮은 Shorea屬의 2樹種(Bangkiria 및 Red lauan), 그외에 Shorea屬의 樹種보다도 pentosan 含有量이 높고, lignin 含有量이 낮은 Phizophara屬의 Mangrove, 그리고 pentosan 含有量이 前述한 樹種의 中間정도인 Dipterocarpus屬의 Keruing을 選定하여, 木材化學組成 및 構成糖의 分析을 하였다.

實 驗

1. 試料調製

日本國 農林省 林業試驗場에서 分與한 木材 chip를 wiley mill로 粉碎하여, 40~80 mesh의 木粉을 使用하였다.

抽出物은 朝比奈式抽出器를 使用하여 ethanol·benzene (1:2 v/v) 混液으로 24時間 抽出한 後, 抽出殘渣를 風乾하였다.

2. 木材組成成分의 分析

溫水抽出物, ethanol·benzene (1:2 v/v) 抽出物, methanol 抽出物, pentosan 및 klason lignin 등의 分析은 林産化學實驗書¹³⁾에 따라 各各 定量하고, 酸可溶性 lignin은 klason lignin의 濾液을 紫外線吸收 spectra(UV)에 의하여 測定하여, 檢量線으로 定量했다.

3. 木材構成糖(中性糖)의 分析¹⁴⁾

Ethanol·benzene 抽出物을 除去한 木粉 0.3g에 72% H₂SO₄ 3ml를 添加시켜, 30±1°C에서 1時間處理한後

물 84ml을 添加하여 3%로 稀釋한 後, autoclave로 120°C 1時間 加水分解하였다. 冷却後 inositol 0.10g을 內部標準으로 添加한後, canco red를 2~3滴 넣은다음 이 飽和水酸化바리움으로 中和(pH5.5) 시켰다. 이것은 50°C 前後로 加熱하여 黃酸바리움을 凝集시켜, 바리움濾紙를 使用하여 濾過하였다.

이 溶液의 25ml에 NaBH₄ 0.1g을 添加하여, 2時間 還元한 後 過剩의 NaBH₄를 酢酸으로 分解시킨後, 減壓乾固시켜 10ml의 methanol을 添加한 다음 乾固하였다. 이 操作을 5회 반복하였다.

다음에 105°C에서 15分間 乾燥後, 無水酢酸 7.5ml와 濃黃酸 0.5ml을 添加하여 50~60°C에서 1時間 acetyl化시켰다.

Acetyl 化合物은 水中에 攪拌하면서 넣고, 混合物에서 alditol acetate를 methylene chloride 30, 20, 10ml로 3回抽出하여, 抽出物을 乾固後, 殘渣를 acetone에 溶解시켜서 g.l.c.로 分析하였다.

g.l.c. column充填劑는 3% ECNSS-Mon gas chrom Q 100~120 mesh, column溫度는 190°C, 入口溫度는 200°C, 檢出溫度는 235°C, Carrier gas는 N₂ 20ml/min., 檢出은 FID, Column 길이는 2.25m의 스텐레스 Column을 使用하였다.

結果 및 考察

1. 抽出成分 pentosan, lignin

L材는 N材에 比較하여 lignin含有量이 約 10% 적고 hemicellulose가 많은 것뿐만 아니라, 그것의 構成糖成分에도 顯著的한 差異가 있다. 즉 pentosan은 L材가 10% 前後로 많고, mannose는 N材에 많다.

熱帶産 針葉樹材(以下 TN)는 N材와 비슷하지만, L材에도 顯著的한 差異가 있다¹⁵⁻¹⁷⁾. 즉 熱帶産 廣葉樹材(以下 TL)은 lignin이 많고, pentosan 및 galactan이 적은 것은 N材와 비슷하다. 그리고 TL에는 抽出成分이 많은 것 등이 特異하였다. (Table 1 參照)

Table 1은 使用한 4樹種의 抽出成分, pentosan, lignin 및 糖組成的 分析結果이다. 抽出成分은 樹種에 따라 差異가 있으나 8~15%로 많으며, 特別히 溫水抽出物이 대단히 많다. 이것은 水溶性多糖類, 즉 arabinogalactan 등이 抽出 되었다고 생각된다.

pentosan 含有量은 Shorea屬의 2樹種이 높고, 다음에 Keruing材로, Mangrove材는 L材정도로 높다.

lignin中的 klason lignin은 Shorea屬의 2樹種이 높고, Keruing材, Mangrove材의 順으로 낮으며, 酸可溶性 lignin은 이와 반대였다. 이 結果는 이제까지 알려진

Table 1 Composition of tropical woods.

Species	Bangkirai	Red lauan	Keruing	Mangove
Genus	Shorea	Shorea	Dipterocarpus	Rhizophara
Hot-water extract	7.9%	5.5%	5.2%	8.2%
Benzene-ethanol extract	5.1	1.6	1.4	2.1
Methanol-extract	2.3	1.3	2.1	2.0
Pentosan*	8.6	8.5	11.6	15.4
Klason lignin*	33.4	31.2	25.2	20.4
Acid-sol. lignin*	3.9	2.9	4.4	6.1
Total lignin*	37.3	34.1	29.6	26.5
Arabinose*	+	+	+	+
Xylose*	8.5	9.5	10.2	14.6
Mannose*	1.1	2.2	2.2	3.2
Galactose*	+	+	+	+
Glucose*	44.6	46.7	49.2	45.5
Rhamnose*	+	+	+	+

* All values in per cent of extractive-free wood.

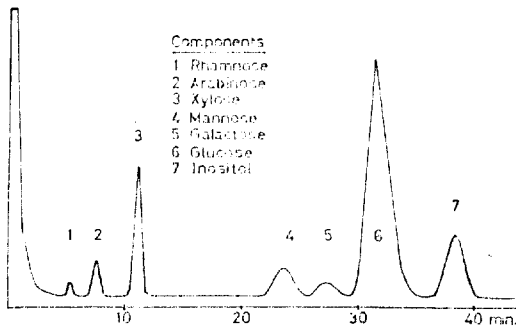


Fig. 1 Gas-liquid chromatogram of alditol acetates (Mangrove).
Column: 3% ECNSS-M on Gas-Chrom Q.
Conditions: 190°C, 20ml/min (N₂), FID.

TL分析結果와 大同少異하였다.

2. 木材糖組成的 分析

Table 1와 Fig. 1은 Borchardt等¹⁴⁾의 alditol acetate法에 따라서 分析한 結果이다. 内部標準物質로는 rhamnose는 木材中에도 存在하고 있기 때문에 不適當하여 本研究에는 Inositol을 使用하였다.

Arabinose, galactose 및 rhamnose는 1% 以下이며, arabinose와 galactose는 arabino galactan에서 由來한 것으로 생각되지만 arabinose의 一部는 xylan과 結合한 arabinose에서 由來한 것도 있다고 생각된다.

Rhamnose는 galactan^{18,19)} 아니면 pectin²⁰⁾ 構成成分으로 생각되고 있지만 最近 志水²¹⁾ 等에 의하여 Xylan에 結合하고 있다는 것이 證明 되었다. 그러나 이것만

의 結果에서는 rhamnose의 所屬을 明白히 할수는 없다.

Mannose는 L材 정도의 分析值이며, 주로 glucomannan에서, Xylose는 4-0-methylglucuronic Xylan에서 각각 由來한 것으로 생각된다.

Xylan含有量은 pentosan分析值와 大同少異하지만, 이 xylan의 分析値는 uronic acid 殘基와 結合하고 있는 xylose殘基量은 포함되어 있지 않기 때문에 이 酸性糖의 分析値를 補正하지 않으면 안된다. 그 理由는 xylan 主鎖의 xylose殘基 C-2位에 4-0-methylglucuronic acid의 α, 1→2 結合은 酸加水分解에 강한 抵抗性이 있어서 全xylan의 β, 1→4結合이 完全히 分解할 條件下에서도 約 2/3는 加水分解되지 않은 것이 明白해져 있다.⁹⁻¹¹⁾ 이것은 C-6位の carbonyl基의 威應效果에 의한 것으로 說明되어져 있다.

Glucose는 주로 cellulose에서 一部는 glucomannan에서 由來했다.

定量値는 uronic acid含有量을 考慮하여도 100%는 되지 않는다. 물론 alditol acetate法에 의한 糖의 定量에 있어서 加水分解中에 의하여 일어나는 糖殘基의 分解 및 未加水分解物等의 補正을 하였다. 그리고 이외의 많은 報告에도 같은 結果이지만 이것의 原因은 알지 못하고 있다.

黃酸과 無水酢酸에 의한 아세틸化法에서 얻어진 alditol acetate는 4~5日後면 分解하는 일이 있다. 이것은 觸媒로 使用한 黃酸 아니면 無機鹽等에 의한 것으로 생각 되어진다. 그렇기 때문에 分析은 acetyl化直後에 하지 않으면 안된다. 그리고 pyridine과 無水酢酸에 의한 acetyl化法에도 같은 結果였으며, 거의 같

은 定量結果가 얻어졌다. 그러나 -20°C 정도의 低溫에서 acetane에 溶解시키두면 2~3週間은 分解하지 않았다.

結 論

1). 試料의 熱帶産 廣葉樹材에는 抽出物, 特히 溫水抽出物이 많다. lignin含有量은 Shorea屬의 2 樹種이 N材정도로 높고, Mangrove材는 L材정도이며, Keruing材는 이것들의 中間정도이다.

2). 中性糖組成은 xylose含有量이 Shorea屬의 2樹種이 N材정도로 낮고, Mangrove材는 L材정도이며, Keruing材는 이것들의 中間정도이다.

3). 黃酸과 無水酢酸法에 의한 acetyl化한 alditol acetate의 全收率은 補正하여도 100%가 되지 않는다. acetyl化한 直後이면 分析에 支障이 없지만, 4~5日 放置하면 分解가 일어난다. 그리고 pyridine과 無水酢酸으로 acetyl化한 것도 同一한 結果였다.

CONCLUSION

(1) As a testing material, tropical hard wood produces a number of extracts, especially hot-water extracts. As for lignin content, the two kinds of trees belonging to genus Shorea contained it as high as temperate zone needle-leaved trees, mangrove wood contained it on the same level as temperate broad-leaved trees and keruing contained it in between them. The less lignin content a wood had, the larger its content was.

(2) As for the composition of neutral saccharose, xylose content in the two kinds of trees belonging to genus Shorea was as low as in temperate zone needle-leaved trees, mangrove wood was in the same level as temperate zone broad-leaved trees and keruing wood was in between them.

(3) The total retrieving rate of alditol acetate aceticated with sulphuric acid and acetic hydride did not reach 100%, even if it was supplemented. There was no difficulty in analyzing alditol immediately after acetication but, when it was left for four or five days, the aceticated alditol was dissolved. The pyridine alditol aceticated with pyridine and acetic anhydride, showed the same result.

謝 辭

本 研究을 하기위하여 直接 지도하여 주신 日本國 東京大學 農學部 林産學科 中野 準三教授 및 石津 敦助教授, 그리고 여러가지로 협력하여 주신 木材化學研究室의 여러분들에게 深深한 感謝를 드린다.

引用文獻

1. 石田 伸彦, 米澤保正, 近藤民雄., 木材化學(上), 共立(1968).
2. 香山 彊, 紙六誌. 22, 581 (1968).
3. 西田允土, 田中昌伸, 近藤民雄., 紙六誌, 16, 429 (1962).
4. 橋榮郎, 住本昌元, 近藤民雄., 木材誌 22, 34, 258 (1976)
5. H.E. Brower, J.E. Teffery and M.W. Folsam., Anal. Chem., 38, 363 (1966).
6. A.G. McInnes, D.H. Ball, F.P.Cooper and C.T. Bishop., J. Chromatog. 1, 556 (1958).
7. H. Björndal, B. Lindberg and S. Svensson; Acta Chem Scand. 21. 1801 (1967).
8. P. Jonsson and O. Samuelson., Sci. Tools, 13, (2), 1 (1966).
9. H. Meier and K.C.B. Wilkie., Holzforschung, 13 (6), 177 (1965).
10. M. Zinbo and T.E. Timell., Svensk Papperstidn., 68, 647 (1965).
11. R.L. Whistler and G.N. Richards., J. Am. Chem. Soc., 80, 4888 (1958).
12. V.D. Harwood., Svensk Papperstidn. 75. 207 (1972).
13. 東大農學部 林産化學教室編; 林産化學實驗書, 産業圖書(1967).
14. L. G. Borchardt and C.V. Piper., Tappi, 53, 257 (1970).
15. P. M. Nicolas and J. R. Navarro., Tappi, 47. 98 (1964).
16. L. J. Reyes., Philippine Woods. Tech. Bull., 7. 480 (1938).
17. L.E. Wise et al., J. Forest Prods. Res. Soc. 2, No. 5. 237 (1952).
18. H. Kolmodin and O. Samuelson., Svensk Papperstidn. 76. (2). 71 (1973).

19. B. Lindberg., Svensk Papperstidn. **61**. (18B),
675 (1958). Chem. **43** (4). 758 (1965).
20. S.S. Bhattachrjee and T. E. Timell., Can. J.
21. 志水一允, 石原光朗, 石原達夫, 木材誌, **22**. 618
(1976).