

## 熱帶產 廣葉樹材의 Xylan에 관한 研究 (Ⅱ)\*<sup>1</sup>

—Xylan의 單離 및 精製—

李 鍾 潤\*<sup>2</sup>

Studies on Xylan of Tropical Hardwood(Ⅱ)\*<sup>1</sup>

—Isolation and Purification of Xylan—

Lee Jong Yoon\*<sup>2</sup>

According to the chlorous salt method, most of holocellulose whose lignin was removed, was obtained. In extracting xylan from holocellulose by the different densities of alkali, 5% KOH was extracted three times but still there remained part of xylan in it and another composite of hemicellulose and cellulose was obtained. The extraction of 10% and 20% KOH showed a desirable result.

Rather than the ordinary method to use a large quantity of ethanol in the precipitation isolation of xylan, the method to use a small quantity of ethanol in adopting the dialysis with cellophane-membrane by condensing density to one tenth, made it possible to extract a high purity xylan in a high retrieving rate.

In isolating glucomannan, the residue of 5% KOH extraction contained a large quantity of xylan, the residue of 10% and 24% KOH extraction, also showed the same result and the comparison between glucose and mannose was approximately 1:1.

The purification of Fehling solution made it possible to obtain comparatively pure xylan but the process of oxidation dissolution was complicated and the retrieving rate was low. This was not a good method. The ethanol titration purified a high purity xylan in a high retrieving rate and was a very excellent purifying method, considering its simple and easy process. These two purifying methods, however, could not completely remove the residue of arabinose. This will be examined and reported later.

亞鹽素酸鹽法에 의하여 大部分 脫 lignin된 holocellulose를 얻었다.

Alkali濃度別의 抽出에서는 5% KOH로 3回抽出하여도 一部の xylan이 殘存하며 他의 hemicellulose와 cellulose의 分解生成物이 얻어지며, 10%와 24% KOH抽出은 그와 같이 좋은 結果가 일어났다.

Xylan의 沈澱單離에 多量의 ethanol을 使用하는 常法보다는 約 1/10로 濃縮하여 cellophane膜에 의한 透析法으로 少量의 ethanol이라도 回收率과 높은 純度의 xylan이 얻어졌다.

Glucomannan의 單離에 있어서 5% KOH 抽出殘查는 xylan含有量이 많고 10%와 24% KOH 抽出殘查는 그의 같은 結果이며, glucose와 mannose의 比는 約 1:1이다.

Fehling溶液精製는 比較的 純粹한 xylan을 얻지만, 糖化分解, 操作의 煩雜 및 回收率이 낮고, 그다지 좋은 方法은 아니다.

Ethanol滴下法은 1日精製라도 高收率 및 高純度의 xylan이 얻어지고 操作의 容易등을 考慮하여 대단히 우수한 xylan精製法이다.

그러나 兩精製法으로 arabinose殘基를 完全히 除去할 수는 없었다. 이것은 後報에 檢討를 報告한다.

\*<sup>1</sup> 第25回 日本國木材學會(九州), 1975 發表

\*<sup>2</sup> 日本國 東京大學 農學部, Faculty of Agriculture, Tokyo University, Tokyo, Japan

## 結 論

廣葉樹材(以下 L材) xylan의 分布는 二次壁의 外層 및 中層에 集中하여 있지만, 針葉樹材(以下 N材) xylan은 二次壁內層에 많은 것이 알려져 있다.<sup>1)</sup> 그리고 L材의 lignin含有量은 N材보다도 적으며, 그分布가 中間壁에 集中하여 있으나, N材의 lignin은 二次壁이 高度로 木化되어 있다.<sup>2)</sup> 그렇기 때문에 L材 hemicellulose의 主體인 4-O-methylglucuronoxylan은 樹種에 따라 alkali 直接抽出에 의하여 單離되는 것도 있으나,<sup>3)</sup> N[xylan]은 直接抽出 할 수는 없다.

直接 alkali抽出이 可能한 L材이라도 抽出되는 xylan은 一部分이며, 定量的인 單離를 하기 위해서는 holocellulose에서 出發할 必要가 있다.

木材의 脫 lignin法에는 鹽素 mono-ethanol amine法<sup>4)</sup> 亞鹽素酸鹽法<sup>5,6)</sup> 및 過酢酸法<sup>7,8)</sup> 등이 있으며, 이것의 各種 變法도 많이 提唱되어져 있다.

鹽素 mono-ethanol amine法은 holocellulose 定量法<sup>9)</sup>으로 使用되고 있으며, 操作이 煩雜하고 大量의 Holocellulose調製에는 適合하지 않으며, 얻어진 holocellulose는 鹽素<sup>10)</sup>와 窒素<sup>10,11)</sup>가 含有되어 있으며, acetyl基의 轉位가 일어나고 一部 脫 acetyl이 發生한다.<sup>12)</sup> 그리고 xylan에 多少의 損失이 있다.

亞鹽素酸鹽法은 操作이 容易하고 大量의 木粉을 脫 lignin 할 수 있으며, 이變法도 많이 提案되고 있어<sup>13,14)</sup> 가장 많이 使用되고 있다. 그러나 이쪽에 의하여 얻어진 xylan은 carboxyl基 含有量이 높고, 重合度가 낮아진다.

過酢酸法은 導入되어진 carbonyl基에 의하여 木材糖殘基와는 立體配置가 相違한 것이 생기며, mannan에 多少의 損失이 있다.

一般的으로 alkali抽出에는 室溫, 窒素氣流中, 24% KOH水溶液이 많이 使用되고 있으며, 抽出液을 酢酸으로 中和後, 4倍量의 ethanol中에 沈澱單離하고 있다.

抽出에 KOH를 使用하는 利點은 glucomanan이 거의 溶出하지 않고,<sup>5)</sup> 酢酸가리는 酢酸소-다 보나 ethanol 可溶性이 크기 때문이다. 그러나 이때에 O-acetyl基는 完全히 脫離한다.<sup>16,17)</sup>

Ethanol沈澱 xylan을 分離한 後, ethanol, ether로 順次洗淨한 後, 凍結乾燥, 五酸化磷 및 鹽化칼슘 上에 減壓乾燥하면 粉末이 얻어진다.<sup>18)</sup> 여기서 얻어진 xylan은 粗製-Xylan이며, 目的에 따라 精製가 必要하다.

Xylan의 精製法은 組製[xylan]을 alkali溶液에 溶解시켜, 이것을 金屬鹽으로 하여 分別沈澱하는 方法이 가장

많이 使用되고 있다.

本法는 xylan의 alkali溶液에 Fehling溶液<sup>13,19)</sup>을 넣어 xylan을 銅錯鹽으로 하여 分別沈澱後, 鹽酸酸 X性的 ethanol로 數回脫銅하는 方法이다.

다음에 水酸化바리움溶液에 넣어 mannan系多糖類를 barium鹽으로 하여 xylan에서 分別沈澱하는 方法과<sup>20, 21)</sup> alkali溶解 xylan을 水酸化바리움溶液에 넣어, ethanol滴下에 의하여 hexose를 pentose로부터 分別沈澱하는 ethanol滴下法,<sup>22)</sup> cetyltrimethyl ammonium<sup>23)</sup>鹽으로 酸性多糖類(主로 xylan)을 中性多糖類에서 沈澱分離하는 方法 등이 있으며, 此外에도 많은 方法이 있다.

本研究은 前報<sup>24)</sup>의 熱帶產 廣葉樹材 Shorea屬의 2樹種(Bangkirai, Redlauan), Phizophara屬의 Mangrove 및 Dipterocarpus屬의 Keruing材를 使用하였다.

多量의 試料이며, 高 lignin含有量 때문에 亞鹽素酸鹽法을 使用하여 holocellulose를 調製하였다.

Xylan의 單離는 5%, 10% 및 24% KOH抽出, 回收는 透析法, 精製는 Fehling溶液法 및 ethanol 滴下法에 의하여 精製하였다.

## 實 驗

### 1. Holocellulose의 調製<sup>14)</sup>

Ethanol benzene抽出物을 除去한 木粉 500g을 水 9l와 같이 70~80°C의 溫浴中에 强하게 攪拌하면서 亞鹽素酸소-다와 酢酸을 添加하여 反應시켰다.

亞鹽素酸소-다의 添加量은 klason lignin 1g當 3.0g<sup>25)</sup>을 Mangrove材는 全量을 3회에 分離, 그외의 3樹種은 4회 分離하여 1時間 間隔으로 添加했다.

酢酸의 添加量은 亞鹽素酸소-다 3.0g當 1ml을 添加했다. 그리고 消泡劑로서 silicon을 數滴添加했다. 反應液을 1夜 放置한 後, 上澄液을 傾斜法에 의하여 除去하고, 물로 3回 洗淨하고 蒸留水로 酸이 없어질 때까지 洗淨했다. 물을 ethanol로 置換後 風乾했다.

### 2. Xylan의 單離

#### 1). Mangrove材 xylan의 單離(豫備實驗)

Mangrove材 holocellulose 50g에 5%KOH水溶液 1l를 添加하여<sup>14,19)</sup> 室溫, 窒素氣流中에서 8時間 攪拌後, 一夜 放置하였다.

抽出物을 除去한 5枚의 가게를 편 buchner funnel로 빨리 酢酸과 어음을 넣은 吸引瓶에 濾過하여 殘渣를 水洗했다.

5% KOH 抽出操作은 3회, 10% KOH 1l 抽出은 2회 24% KOH 1l 抽出은 1회 各各 Xylan을 抽出했다.

濾液과 洗液을 合하여 酢酸으로 pH5.5로 中和하여,

40°C以下減壓下에서 約 1/10로 濃縮後, 水道水 2日, 蒸溜水 1日間 cellophane 膜에 의하여 透析하였다.

透析後 1/3정도로 濃縮하여 4倍量的 ethanol攪拌下에 注入하여, 沈澱을 遠心分離하여 ethanol, ether로 順次洗淨한 後 五酸化磷 上에 減壓乾燥하였다.

糖組成은 內部標準物로서 inositol을 使用하고, alditol acetate<sup>26)</sup>法에 의하여 g.l.c로 測定했다.

2). Keruing, red lauan 및 bangkirai材 xylan의 單離<sup>14)</sup>

Holocellulose 200g을 24% KOH水溶液 3l을 抽出하여 以下 豫備實驗과 같이 單離하였다.

3. Glucomannan의 單離<sup>27)</sup>

Xylan抽出殘渣를 4%硼酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)을 含有한 24% NaOH水溶液 1.5l에 넣고, 室溫, 窒素氣流中에 攪拌하면서 8時間抽出 하였다. 이 反應物을 一夜 放置後, 抽出物을 除去한 가제 5枚를 편 buchner funnel로 酢酸과 水을 넣은 吸引瓶에 빨리 濾過시킨後, 水과 稀酢酸으로 洗淨하였다.

濾液과 洗液을 酢酸으로 pH5.5로 中和시킨後, 約 1/10로 濃縮한 後, cellophane膜으로 3日間 透析하였다.

透析後 約 1/3로 濃縮하여 4倍量的 ethanol에 攪拌하면서 注入하여 沈澱을 遠心分離한 後, ethanol, ether로 順次洗淨하여 五酸化磷 上에 減壓乾燥시켰다.

糖組成은 alditol acetate法에 의하여 g.l.c로 分析하였다.

4. Fehling溶液에 의한 xylan의 精製

粗製 xylan 10g을 5%KOH 水溶液 1l에 溶解시켜서, Fehling溶液 140ml을 添加하여 沈澱物을 遠心分離하였다<sup>28)</sup>(Fig. 1).

이것을 攪拌下에 물에 懸濁시켜, 冷水로 冷却하면서 冷 N鹽酸을 넣어서, 銅錯體를 分解하였다. 이 溶液을 攪拌하면서 4倍量的 ethanol에 注入하여, 生기는 沈澱을 遠心分離하여 單離했다. 이 操作을 5回 반복한 後, 沈澱物을 물에 懸濁하여, Cellophane膜으로 食鹽을 硝酸銀으로 檢出하여지지 않을때까지 蒸留水로 3日間透析 하였다. 透析後 40°C 以下에서 約 1/3로 濃縮하여, 4倍量的 ethanol에 沈澱하였다.

沈澱을 遠心分離後 ethanol, ether로 順次洗淨하여, 五酸化磷 上에서 減壓乾燥하였다. 이操作을 또 1回 반복하였다.

Ethanol沈澱部(MXA), ethanol可溶部를 濃縮하여 ether으로 溶媒置換한 것(MXB)에 대하여 alditol acetate法에 의하여 g.l.c로 分析하였다.

5. Ethanol 滴下法에 의한 xylan의 精製<sup>22)</sup>

Fig. 1에 따라서 4%硼酸을 含有한 17% NaOH 水溶

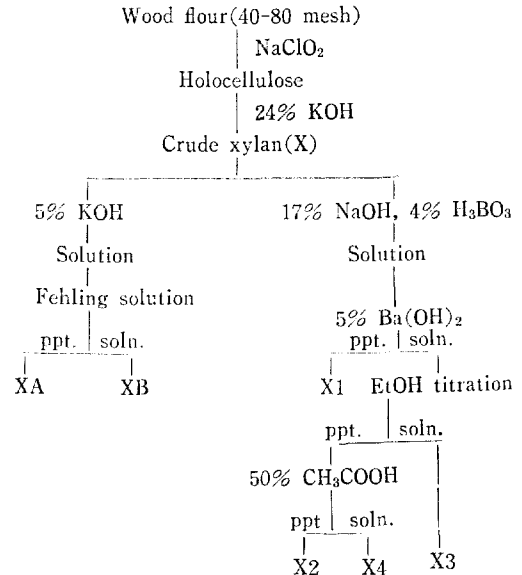


Fig. 1. Fractionation of xylan.

液 600ml에 精製 xylan 29g을 溶解시켜, 不溶物을 遠心分離에 의하여 除去하였다. 이때에 空氣와의 接觸을 免수 있는 한 적게하기 위하여 toluene으로 表面도 피복했는데 이 溶液을 5% 水酸化마리움水溶液 1.2l에 攪拌하면서 注入하여, 沈澱物을 遠心分離에 의하여 除去하였다(XI). 遠心分離液에 ethanol을 少量 添加하여 약간 懸濁하여지면 이것을 遠心分離에 의하여 分離하였다. 이때의 ethanol添加量은 約 100ml이었다.

沈澱物을 50%酢酸으로 中和시켜, cellophane 膜으로 3日間 水道水에 의하여 透析하였다. 透析에 의하여 鹽類를 除去한 後, 4倍量的 ethanol을 攪拌하면서 注入한 다음, 沈澱을 遠心分離하여, ethanol, ether로 順次洗淨한 後, 五酸化磷 上에 減壓乾燥 하였다(X2). 50%酢酸으로 中和할 前에 溶解한 部分을 濃縮後, 酢酸性 ethanol에 沈澱시켜 回收하였다(X4).

上澄液을 4倍量 ethanol에 攪拌하면서 注入하여 沈澱을 遠心分離한 後, 50%酢酸으로 中和하여 X2와 같이 精製하였다(X3). 精製純度는 alditol acetate法에 의하여 g.l.c으로 分析하였다.

結果 및 考察

1. Holocellulose의 調製

Holocellulose의 調製에는 操作이 容易하며, 多量의 木粉을 脫 lignin할 수 있는 亞鹽素酸鹽法을 使用하였다.<sup>14)</sup>

亞鹽素酸소一다는 klason lignin 1g當 3.0g을 使用하

었다. 이 量은 Brink<sup>25)</sup> 등에 의한 거의 完全히 脫 lignin하는 것이 明白해져 있으며, 또 水溶性多糖類도 같이 抽出되어진다.

Table 1과 2는 holocellulose의 收率과 klason lignin 量 및 alditol acetate法에 의한 中性糖의 分析結果이다. Klason lignin은 1.2~1.7%로 대단히 적고, 大部分이 脫 lignin되어져 있다. 그리고 Brink 등의 생각에 따르면, 水溶性多糖類도 大部分 除去되어져 있을 것이지만, arabinose, galactose 및 rhamnose가 痕跡量 存在하고 있다.

Table 1. Holocelluloses prepared by sodium chlorite method.

	Bangkirai	Red lauan	Keruing	Mangrove
Yield(%)	67.5	67.4	72.7	70.0
Klason lignin(%)	1.2	1.2	1.7	1.7

Table 2. Sugar composition of holocellulose(%).

Species	Ara.	Xyl.	Man.	Gal.	Glu.	Rham.
Bangkirai	+	10.4	+	+	89.6	+
Red lauan	+	10.5	+	+	89.5	+
Keruing	+	15.9	4.8	+	79.3	+
Mangrove	+	20.2	3.6	+	76.2	+

Xylose의 量은 pentosan含有量과 같이 Shorea屬의 2 樹種이 적고, mangrove材는 L材경도로 많으며, keruing材는 이것들의 中間정도이다.

Mannose는 glucomannan에 由來하는 것으로 생각되지만, mangrove材 및 Keruing材에 많이 얻어졌다.

Alditol acetate法에 의한 定量値의 合計는 木材分析 때와 같이 補正하여도 100%가 되지 않으며, Table 2의 分析値는 中性糖만의 分析値이며, 酸性糖의 分析値는 들어가지 않다.

## 2. 相違한 alkali濃度에 의한 xylan에의 單離

豫備實驗의 意味에서 mangrove材 holocellulose을

使用하였다. 木材 hemicellulose는 各種의 多糖類를 含有하고 있기 때문에 먼저 이것들을 分別抽出 하지 않으면 안된다.

alkali性下의 酸素에 의한 hemicellulose의 酸化分解 및 peeling反應에 의한 重合度損失을 막기 위하여 窒素氣流中, 室溫下에서, 먼저 5% KOH에 의한 抽出을 하였다. 酢酸으로 pH5.5 中和한 抽出物을 約 1/10로 濃縮하여, 透析法에 의한 脫鹽하여, ethanol에 注入하여, hemicellulose를 單離했다. 5%, 10% 및 24% KOH에 의한 抽出을 각각 3회, 2회, 1회 했다.

抽出 xylan의 收率 및 構成糖의 分析結果를 Table 3에 表示한다. 構成糖의 定量은 内部標準物質로서 inositol을 使用하여, alditol acetate法<sup>21)</sup>에 의하여 分析하였다.

Table 3에서 明白한 것과 같이 5% KOH 抽出에는 1회 抽出으로 大部分의 xylan이 抽出되어졌다. 2회以後의 抽出量은 적고, 또 抽出處理中에 酸化分解를 받기 때문에, 他의 hemicellulose도 同時에 抽出한 것을 表示하였다. 그分解의 程度는 2회보다도 3회째가 크다. 特別히 1회 抽出 xylan에 arabinose와 galactose가 많이 얻어진 것이 特色이다. 이것은 아마 水溶性多糖類인 arabinogalactan이라고 생각되지만, holocellulose調製時, Brink<sup>25)</sup> 등의 結果로부터 생각하면 除去되어 있을 것이다. 만약 完全히 除去되지 않았다면, 1회에 抽出時에 抽出될 것이다. 이와같이 1회째의 arabinose와 galactose는 arabinogalactan이라고 생각할수 있다.

2회째以後에 얻어진 arabinose와 galactose는 arabinogalactan以外的의 것으로 생각되지만, 이 結果만으로는 不明하다. 만약 arabinogalactan以外的의 것이라면 생각될수 있는 것은 arabinose는 N材에서 많이 얻어지는 arabinoglucurono xylan, galactose는 galactoglucomannan 아니면, 材에서만이 單離되어지는 galactan에서 由來한 것으로 생각되어진다.

10% KOH 抽出에서는 1회 抽出에 대단히 純粹한 xylan이 收率 좋게 얻어졌다. 그 2회 抽出에는 xylan 以外的의 hemicellulose가 많이 얻어지며, 收率도 낮다. 이것은

Table 3. Yield and composition of extracts from mangrove holocellulose(xylan).

KOH %	Yield %	Ara. %	Xyl. %	Man. %	Gal. %	Glu. %	Rham. %
5(1)*	29.1	15.0	80.9	+	4.1	+	+
5(2)*	2.6	3.2	90.7	+	+	6.1	+
5(3)*	0.9	3.1	62.3	6.8	5.4	22.4	+
10(1)*	35.7	2.3	97.7	+	+	+	+
10(2)*	1.8	3.6	48.3	14.7	4.2	29.2	+
24	35.5	3.0	97.0	+	+	+	+

\*Number in parenthesis show the repetition number of extraction with KOH.

Table 4. Yield and composition of extracts from mangrove holocellulose(glucomannan).

	Yield*(%)	Ara. (%)	Xyl. (%)	Man. (%)	Gal. (%)	Glu. (%)	Rham. (%)
5**	7.8	+	38.9	32.5	+	28.6	+
10**	8.9	+	12.8	41.7	+	45.5	+
24**	6.7	+	13.0	46.1	+	40.9	+

\*Based on holocellulose(%). \*\* 4% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>·24% NaOH extracts from KOH(%) extracted residue.

Table 5. Sugar composition of isolation xylan.

Xylan	Yield*	Ara.	Xyl.	Man.	Gal.	Glu.	Rham.
KX	15.7	5.2	64.7	3.5	20.0	6.5	+
RX	17.4	2.9	88.1	4.1	3.6	1.3	+
BX	17.9	4.1	95.9	+	+	+	+

\*Based on holocellulose(%). KX; Keruing xylan. RX; Red lauan xylan. BX; Bangkirai xylan.

酸化分解를 받은 것으로 생각되어진다.

Mannose와 glucose는 glucomannan에서 또 glucose는 cellulose에서의 것으로 생각되며, arabinose와 galactose는 arabinogalacton以外的의 것으로 생각되어진다.

24% KOH抽出에서는 10% KOH抽出의 1회와 같이 좋은 결과가 얻어졌다. xylan만을 對象으로 한다면 10%, 24% KOH 어느쪽을 使用하여도 좋지만, 다음에 他的 Hemicellulose을 單離할 必要가 있을적에는 單離中에 일어나는 酸化分解 및 peeling 反應을 防止할 爲한 防止하기 위하여 24% KOH로 1회抽出하는 것이 좋다.

그러나 10% 1회抽出이라도 24%와 같은 결과가 얻어지기 때문에 10% 1회抽出이라도 좋다.

### 3. Glucomannan의 單離

豫備實驗에서 使用한 xylan單離殘査로부터 單離한 粗 glucomannan의 alditol acetate을 Table 4에 表示한다. 이 결과를 보면, xylose가 대단히 많이 얻어졌다. 이것은 5% KOH으로 3회 抽出하여도 完全 xylan이 抽出되지 않았다는 것을 意味한다.

Arabinose, galactose 및 rhamnose量은 痕跡이다. galactose는 量的으로 생각하여 galacto glucomannan 以外의 galactose의 可能性이 크다.

Mannose와 glucose는 거의 같은 比率로 얻어졌다. 10%와 24% KOH의 抽出에서는, 거의 같은 결과가 얻어졌다. 그러나 10%에서는 2회抽出을 하였기 때문에 以上의 分解를 받았다고 생각하지 않으면 안된다.

以上의 結果에서 5%와 10% KOH에 의한 抽出은 操作의 반복이 必要하며, 他的 Hemicellulose을 分解하기 때문에 그다지 좋지 않다. 그러나 10% KOH 1회抽出하는 方法은 alkali와 酢酸等의 量에서 24%抽出보다도 적어도 되며, 얻어진 結果도 그다지 차이가 없기 때문에

좋은 方法이라고 생각된다.

### 4. Xylan의 單離

一般的으로 xylan의 單離에는 24% KOH 水溶液이 使用되어지고 있으며, 上記의 結果에서도 24% KOH 抽出이 다음에 계속해서 glucomannan의 單離에 適合하기 때문에, 他的 3樹種은 24% KOH로 單離하였다. 收率은 keruing材 15.7%, Red lauan 17.3%, bangkirai材 17.8%로, Shorea屬의 樹種은 比較의 純度가 높은 xylan이 얻어졌다. 特히 keruing材에 galactose가 많은 것이 特色이며, mangrove材와 같이 galacton의 存在가 생각되어진다. 또 xylan以外的의 hemicellulose도 混在하고 있다. 收率 및 糖組成은 Table 5에 表示한다.

從來 행해지고 있던 알카리抽出液과 洗液을 酢酸으로 pH5.5에 中和後, 4倍量의 ethanol에 注入하여 沈殿回收하는 方法에서는, 多量의 ethanol(約 25ml)이 必要하다. 그렇기 때문에 中和液을 40°C以下에서 約 1/10로 濃縮하여, cellophane膜을 使用하는 透析法에 의하여 單離하는 方法을 使用하였다. 이 方法에서는 單糖類 및 糖類等은 透析에 의하여 除去된다고 생각되며, 이것들은 精製過程中에 除去되는 것이기 때문에 考慮하지 않아도 좋다고 생각된다. 이와같이 透析法을 使用하여 좋은 結果로 얻어지며, 少量의 ethanol으로 충분하다. 또 3日間透析은 Fehling溶液을 使用한 xylan의 精製時에 鹽酸으로 脫銅後, 鹽化物이 除去되는 것에 바란다.

### 5. Fehling溶液에 의한 xylan의 精製

分別抽出만으로는 純粹한 多糖類는 얻어지지 않으며 그 때문에 精製가 必要하다. xylan을 金屬鹽으로 하여 他的 多糖類로부터 分別沈殿하는 方法이 가장 많이 使用되고 있으며, 그 種類도 많다.

여기서는 먼저 Fehling溶液을 使用하였다. [Fig. 1]에

Table 6. Sugar composition of xylan fraction from mangrove\*.

Xylan	Yield**	Ara.	Xyl.	Man.	Gal.	Glu.	Rham.
MXA	48.8	3.5	96.3	+	+	+	+
MXB	8.7	1.0	36.8	33.7	+	28.5	+
MX3	67.4	2.2	97.7	+	+	+	+
MX4	19.4	5.3	94.6	+	+	+	+

\*g.l.c.(%). \*\*Based on crude xylan(%).

Table 7. Sugar composition of xylan fraction from bangkirai\*.

Xylan	Yield%	Ara.	Xyl.	Man.	Gal.	Glu.	Rham
BX	17.9**	4.1	95.9	+	+	+	+
BX2	0.9***	5.2	69.7	+	16.7	4.8	3.6
BX3	83.8***	2.3	97.3	+	+	+	+
BX3'	60.0****	1.4	98.5	-	+	+	+

\*g.l.c.(%). \*\*Based on holocellulose. \*\*\*Based on crude xylan. \*\*\*\*Based on BX3.

表示한 精製로서는 그다지 純粹한 xylan이 얻어지지 않았기 때문에 다시 1회 精製를 반복하였다. 結果는 Table 6에 表示한다. MXA는 Mangrove材 xylan을 Fehling溶液으로 精製한 것이며, MXB는 ethanol 可溶部이다.

MXA는 xylose가 96.3%로 比較的 純粹하지만, arabinose가 3.5%, 他的 糖類가 痕跡量 있다. 2회 精製한 後에도 他的 hemicellulose가 混在하고 있으며, 精製의 반복에 의한 崩壞로, 收率이 대단히 낮고, 操作이 煩雜 등을 생각하면 이 方法은 그다지 좋은 精製方法이 아니라고 생각된다.

MXB로부터는 mannan系多糖類의 大部分은 Fehling溶液에 沈殿하지 않았다는 것을 意味하고 이것은 이제까지의 結果와 같다.

#### 6. Ethanol滴下法에 의한 精製

Fehling溶液에 의한 精製法으로서, arabinose 및 他的 hemicellulose가 完全히 除去되지 않았기 때문에 ethanol滴下法에 의하여 xylan精製를 하였다. 이 方法은 xylan의 alkali溶液을 水酸化바리움에 의하여 mannan系多糖類를 沈殿分別한後, 少量의 ethanol을 滴下하여 hexose系를 沈殿分別한後에 4倍量의 ethanol에 xylan을 沈殿分別하는 方法이며, Dutton<sup>22)</sup> 등은 pine材의 粗xylan에서 좋은 結果를 얻었다. 精製는 Fig.1에 따라서 행했다. 이때에 空氣의 接觸을 적게하기 위하여 foluene膜을 만들었다.

Alditol acetate法에 의한 g.l.c 分析 結果는 Table 7~9에 表示한다.

Table 7는 bangkirai材의 精製 xylan(BX3)이며, 收率도 높고, xylose純度도 97.3%로 대단히 純粹한 xylan이 얻어졌지만, arabinose를 2.3%含有하는것 이외는 他

의 糖도 痕跡存在하기 때문에 다시 1회 반복하여 精製(BX3')하였다. 그러나 糖組成은 事實上 1회째와 變함이 없기 때문에 他的 粗製 xylan精製는 1회만 精製하였다.

BX2에 rhamnose가 많이 存在하였다. rhamnose는 galactan<sup>29,30)</sup>과 pectin<sup>31)</sup>의 構成糖으로 생각하고 있지만, beech材 tension wood의 galactan에서도 2-O-( $\alpha$ -D-galacto-phranosyluromi acid)-L-rhamnose가 單離되었다.<sup>32,33)</sup>

이와같이 galactose의 量등을 생각하면 galactan에서 由來한 것으로 생각된다.

Mangrove材 xylan(Table 5, MX3)의 arabinose含有量이 2.2%로, Fehling溶液으로 精製한 MXA보다 약간 적고, 他的 糖類含有量은 兩者다 같이 痕跡量이다. 그리고 收率은 ethanol滴下法으로 精製한 MX3가 높고, 操作의 容易한 점을 생각하면, 이 方法이 Fehling溶液法보다 우수하다.

Keruing材 xylan은 Table 8에 表示한 것과 같이 약간 ethanol을 많이 滴下하였기 때문에 KX 3의 收率은 낮으며, KX2의 收率은 높아졌다. keruing材의 粗製 xylan中(KX)에 많이 存在한 galactose가 KX1과 KX 4에 대단히 적게 存在한다. 이것은 galactan系 多糖類에서 由來한 것으로 생각되지만, 精製過程中에 水酸化바리움 處理時에 다른 mannan系多糖類와 같이 大部分이 沈殿分別된 것이 아니면 alkali不溶物과 같이 除去되었다고 생각된다.

KX4에는 xylan이외에 다른 hemicellulose가 存在하는 것이 대단히 興味있는 일이다. KX4는 KX 2를 50% 酢酸으로 中和時, 얻어진 溶液部分은 濃縮單維한 것이며, 量的으로는 적다.

Table 8. Sugar composition of xylan fraction from keruing.\*

Xylan	Yield %	Ara.	Xyl.	Man.	Gal.	Glu.	Rham.
KX	15.7**	5.2	64.7	3.5	20.0	6.5	+
KX1	4.8***	2.6	84.6	2.8	2.1	7.9	+
KX2	21.9***	+	99.0	+	—	+	+
KX3	45.8***	+	99.0	+	—	+	+
KX4	4.1***	3.4	74.8	11.4	2.8	8.0	+

\*g.l.c.(%). \*\*Based on holocellulose. \*\*\*Based on crude xylan.

Table 9. Sugar composition of xylan fraction from red lauan.\*

Xylan	Yield %	Ara.	Xyl.	Man.	Gal.	Glu.	Rham.
RX	17.4**	2.9	88.1	4.1	3.6	1.3	+
RX1	6.4***	+	73.0	+	+	26.9	+
RX2	33.6***	3.1	93.4	+	3.5	+	+
RX3	47.0***	2.0	96.3	—	1.7	—	+

\*g.l.c. (%). \*\*Based on holocellulose. \*\*\*Based on crude xylan.

KX2와 KX3는 거의 같은 純度の xylan이 얻어졌다.

Red lauan(Table 9)材 xylan의 精製時에도 ethanol을 많이 넣어서 RX3가 적고 RX2가 많아졌다. 그러나 醋酸中和時에 他의 hemicellulose가 除去 되었는지는 몰라도 兩者가 比較 純粹한 xylan이 얻어졌다.

RX3와 RX2에 存在量은 적지만 arabinose와 galactose가 存在하고 mannose와 glucose의 量이 적기 때문에 galactoglucomanan의 可能性은 적다. 그리고 만약 galactoglucomanan이라면 精製中 水酸化바리움溶液에 의하여 沈殿除去 되었을 것이다.

Galactan은 tension wood, compression wood에서만이 單離되고 있으며, 21)에 脫 lignin과 精製中 除去되었을 것이고, RX3와 RX2의 結果에서도 明白하다. 그러나 RX3에 galactose가 少量이지만 存在하는 것은 galactan의 混存에 의한 것으로 생각된다. 이것은 後述하는 DEAE-cellulosecolumn 精製中 xylan部分에 galactose가 하지 않은 것이 明白해졌다. 또 galactan以外에 arabinogalacton으로 存在할 수 있지만 脫 lignin 및 透析에 除去되었을 可能性이 크기 때문에 galacton으로 생각된다. 그 理由는 KX에 存在하는 galactose가 KX1에 많이 存在하지 않은 것으로 明白하다.

RX1에 많은 glucose는 濾過時 微細한 抽出殘渣가 混入한 것으로 생각된다. 이것은 alkali不溶部인 것으로도 明白하다.

以上の 4樹種의 xylan中에 共通으로 存在하는 arabinose는 arabinogalactone에서 由來한 것이 아니라는 것은 前述하였지만, 이 結果만으로는 明確하지가 못하다. 그러나, 未發表의 結果에서는 arabinose殘基가 xylan主鎖

의 xylose殘基 C-3位에 arabinofuranose型으로 結合하고 있다는 것을 確認하였기 때문에 arabinose殘基는 xylan에 結合한 arabinose이라는 것이 明白하다.

## 結 論

1). Holocellulose의 調製는 亞鹽素酸鹽法에 의하여 klason lignin 1g當 3.0g의 亞鹽素酸鹽을 使用하여 大部分의 脫lignin한 holocellulose를 얻었다.

2). Alkali濃度別의 抽出에서는 5% KOH 3回抽出에서도 一部의 xylan을 抽出되지 않고 殘存하고 있으며, 他의 hemicellulose와 cellulose의 分解生成物이 얻어지기 때문에 좋은 抽出法은 아니다. 그리고 10%와 24% KOH 抽出은 거의 같은 結果가 얻어졌다.

3). xylan의 沈殿單離에 多量의 ethanol을 使用하는 常法보다는 約 1/10로 濃縮하여 cellophane膜으로 透析後, ethanol로 沈殿하는 方法을 使用했다. 이 方法에 의하면 少量의 ethanol이라도 好收率의 높은 純度の xylan이 얻어진다.

4). Glucomanan의 單離에 있어서도 5% KOH抽出殘渣는 xylan이 대단히 많고, 10%와 24% KOH抽出殘渣에서는 거의 같은 結果이었으며, glucose과 mannose와의 比는 約 1:1이다.

5). Fehling溶液은 2回精製하여 比較的 純粹한 xylan을 얻었지만, alkali 酸素에 의한 酸化分解, 操作의 煩雜 및 回收率이 대단히 낮은 것 등 그다지 좋은 方法은 아니다.

6). Ethanol 滴下法은 1回精製만으로도 高收率, 高純

度의 xylan이 回收되었으며, 操作의 容易한 點等を 考慮하면 대단히 우수한 xylan 精製法이다.

7). Fehling 溶液 및 ethanol 滴下法으로 arabinose를 完全히 除去 할수는 없었다. 그리고 RX3의 galactose도 ethanol滴下法에 의하여 除去 되지 않았다. 그러나 本實驗에서는 이 存在의 形式에 대한 檢討는 하지 않았다.

8). Xylan 精製中 50% 酢酸水의 中和時, 어느 정도의 xylan 以外の 構成糖이 除去되었다.

## CONCLUSION

(a) Holocellulose was prepared according to the chlorous salt method, 3.0g of chlorous salt was used per 1g of klason lignin and holocellulose whose most of lignin was removed, was obtained.

(b) In extracting with the different densities of alkali, part of xylan could not be extracted even three-time extractions with 5% KOH, another dissolution composite of hemicellose and cellulose was obtained and, therefore, this is not a desirable method. With 10% and 24% KOH, a similar result was obtained.

(c) In stead of the ordinary method to use a large quantity of ethanol for precipitation retrieving of xylan, a method to condense density to one tenth, crystalize it and to precipitate with ethanol, was adopted. According to this method, even a small quantity of ethanol brought about a high retrieving rate and comparatively high purity Xylan could be obtained.

(d) In isolating glucomannan, 5% KOH extraction residue contained much xylan and 10% and 24% KOH extraction residue showed a similar result. The comparison between glucose and mannose was approximately 1 : 1.

(e) In two-time purification in Fehling solution, comparatively pure xylan was obtained but, considering the complicated process of oxidation and its low retrieving rate, this is not a good method.

(f) Even in one-time purification according to the ethanol titration method, a high retrieving rate and high purity xylan were obtained. Considering the simple and easy process, this is a very excellent purifying method.

(g) Fehling solution and ethanol titration methods could not completely remove arabinose. The galactose of RX3 also could not be removed by the ethanol

titration method. But the type of the composite was not examined.

(h) Even when it was neutralized with 50% acetic acid in the course of purifying xylan, it was possible to remove other sacchorose than xylan in a certain degree.

## 謝 辭

本 研究를 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 어리가지로 협력하여 주신 木材化學研究室의 여러분들에게 深深한 感謝를 드린다.

## 引用 文 獻

1. H. Meier., J. Polymer Sci., **51**, 11(1961).
2. P.W. Lange., Svensk Papperstidn., **57**, 525(1954).
3. T.E. Timell, C.J. Glaudmens and J.K. Gillham., Tappi, **42**, 623(1959).
4. W.G. Beckum and G.J. Ritter., Papper Trade J., **104**(19), 49(1937).
5. L.E. Wise., Ind. Eng. Chem. Ed., **17**, 63(1945).
6. L.E. Wise., M. Murphy and A.A.D. Addicco., Paper Trade J., **122**, 35(1946).
7. H. Haas, W. Schuch and U.S. tröle., Das Papier, **9**, 469(1955).
8. B. Leopold., Tappi, **44**, 230(1961).
9. JIS p 8012-1962; Testing Methods of Tappi, T9m-54(1954).
10. B.L. Browning and L.O. Sublitz., Tappi, **36**, 452(1953).
11. T.E. Timell and E.C. Jahn., Svensk Papperstidn., **54**, 831(1951).
12. P.J. Garegg., Acta Chem. Scand., **16**, 1849(1962).
13. J. Sarnio, K. Wathen and C. Gustafsson., Acta Chem. Scand., **8**, 825(1954).
14. T.E. Timell., Tappi, **44**, 88(1961).
15. J.K. Hamilton and N.S. Thompson., P.P.M. Can., **59**, 233(1958).
16. H.O. Bouveng, P.J. Garegg and B. Lindberg., Acta Chem. Scand., **14**, 742(1960).
17. T.E. Timell, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5211(1960).
18. C.P.J. Glaudeman and T.E. Timell; Svensk Papperstidn., **61**, 1(1958).



19. K.K. Hamilton and G.R. Quimby., *Tappi*, **40**, 781 (1957).
20. H. Meier., *Acta Chem. Scand.*, **12**, 144(1958).
21. J.K. Hamilton and H.W. Kircher., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4703(1958).
22. G.G.S. Dutton, B.I. Joseloau and P.E. Reid., *Tappi*, **56**, 168(1973).
23. J.E. Scott., *Che. and Ind. (London)*, 168(1955).
24. 李鍾潤, 1977, *韓林誌*, 35.
25. D.L. Brink and A.A. Phhlman., *Tappi*, **55**, 380 (1972).
26. L.G. Borchardt and C.V. Piper., *Tappi*, **53**, 257 (1970).
27. C.F.J. Glaudman and T.E. Timell., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1209(1958).
28. R.L. Whistler., *Meth. Carbohyd. Chem.*, Vol. V, 170, (1965), Academic Press.
29. B. Lindberg., *Svensk Papperstidn.*, **61**, 675(1958).
30. H. Kolmodin and O. Samuelson., *Svensk Papperstidn.*, **76**, 71(1973).
31. S.S. Bhattacharjee and T.E. Timell;*Can. J. Chem.*, **43**, 758(1965).
32. H. Meier., *Acta Chem. Scand.*, **16**, 2275(1962).
33. C.-M. Kuo and T.E. Timell., *Svensk Papperstidn.*, **72**, 703(1969).
34. G. Schwerin., *Holzforschung.*, **12**, 43(1958).
35. L. Stockman and E. Hägglund., *Svensk Papperstidn.*, **51**, 269(1948).