

Refiner에 의한 낙엽송의 Arabinogalactan 抽出 및 MgO에 의한 精製*1

白起鉉*2

Separation of Arabinogalactan from Larch by Refiner and Purification with MgO*1

Ki-Hyon Paik*2

Abstract

To extract arabinogalactan from larch (*Larix leptolepis*), chips immersed with water(20-90°C) for 1 hr. were defiberized by refiner. The liquors were recovered and purified to pure arabinogalactan by ion exchange resin(IRC-50 a. IR-45) or MgO. Additionally the optimal condition in purification with MgO was also investigated.

1. The amounts of solids(crude sugars) and pure arabinogalactan in solids are 8.6-11.3% and 7.3-8.5%(raw material=100), respectively.
2. Phenolic materials in crude sugars are removed up to 96-89% by ion exchange resin and 94-88% by MgO, while recovery yields of pure arabinogalactan are 81-75% on purification with ion exchange resin and 91-87% on purification with MgO.
3. The optimal conditions of purification with MgO are the addition of 35mg MgO/0.5g of crude sugars, 45 minutes at 70°C, or 25 mg MgO, 30 minutes at 85°C.

1. 緒 言

낙엽송類로 부터 아라비노가락탄 (arabino-galactan)을 抽出, 利用코저 하는 研究은 오래 前 부터 試圖되어 왔다. 特히 우리나라의 경우, 낙엽송의 經濟的인 利用이 現實 問題로 擡頭되고 있는 實情이다. 이러한 理由는 낙엽송을 工學的 또는 化學的으로 利用할 경우 여러가지 복잡한 問題點을 惹起시키기 때문이다. 特히 낙엽송을 化學的으로 利用할 경우 水溶性 아라비노가락탄과 多量의 醣溶性 物質들은 收率을 下落시킨다.^{16,17)}

낙엽송으로 부터 아라비노가락탄의 抽出 方法으로는 常壓 條件에서 물로 抽出하는 方法^{5,11,21)} 高溫·高壓에서 물^{6,13)} 또는 酸類²⁾로 加水分解시키는 方法 등이 주로 研究되어졌다. 特히 Adams⁴⁾는 낙엽송 靑을 기계적으로 壓搾함과 동시에 물로 아라비노가락탄을 抽出하는 方法을 考案하여 counter-current process라 稱하였다. 그는 이 方法으로 6.5%/100g 靑의 아라비노가락탄을 생산하였다.

낙엽송으로 부터 抽出한 抽出物은 抽出 條件에 따라 多量의 醣溶性 物質을 含有하고 있으므로 純度 높은 아라비노가락탄을 얻기 爲해서는 精選이

*1. 接受 9月 21日 Received September 21, 1987.

*2. 高麗大學校 農科大學 College of Agriculture, Korea University, Seoul, Korea.

요구된다. Elder 등⁸⁾과 Adams³⁾는 electro dialysis 방법으로 抽出物을 精選하였다. 즉 抽出物을 高濃度로 濃縮한 後에 48hr. 동안 증류수에서 透析하여 分離되지 않은 部分은 냉동건조기에서 乾燥시켜 精選하였다.

Acree¹⁾는 抽出物을 CaO 또는 Ca(OH)₂로 中性化 시킨 後에 不純物을 沈澱시켜 除去하였으며, Schorger와 Smith¹⁸⁾ 및 Wise와 Peterson²¹⁾은 抽出物을 pb(C₂H₃O₂)₂, Na₂CO₃, tannic acid로 前處理한 後, 95% ethanol에 아라비노가라кт탄을 沈澱시켜 精選하였다.

Teratani 등²⁰⁾은 anion exchange resin과 dextrans gel을 使用하여 色素物質을 除去하였으며 Ekman⁹⁾은 amberite IR-45로 鞣溶性 物質을, 活性炭으로 色素物質을 各各 除去하였다.¹⁰⁾ 또한 咸 등¹²⁾은 IRC-50과 IR 45로 아라비노가라кт탄을 精選하였다.

Herrick 등¹⁴⁾은 抽出物을 MgO로 精選하여 鞣溶性 物質과 Fe成分을 除去하였고, 咸 등¹³⁾은 MgO를 使用하는 精選 方法이 이온, 또는 알콜 精選 方法보다 經濟的이며 아라비노가라кт탄의 回收率 및 精選率도 높다고 報告하였다.

本 研究은 refiner에서 아라비노가라кт탄을 抽出할 경우 槲의 沈澱溫度의 영향 및 MgO精選에 影响을 미치는 MgO量, 溫度反應 時間 등의 效果를 究明하는데 目的을 두었다.

本 研究은 高麗大學校 研究 助成費에 依해 수행되었음을 밝혀둔다.

2. 材料 및 方法

2.1 供試材料

本 實驗에서는 胸高直徑 26cm, 樹高 21m인 27年生 일본잎갈나무 (*Larix leptolepis* GORDON)로부터 製造한 槲(2×3×0.3cm)을 使用하였다.

2.2 實驗方法

2.2.1 抽出 및 refining

槲 100g(OD)과 증류수 2ℓ를 항온수조에 넣고 주어진 溫度條件(20, 50, 70, 90°C)에서 1hr. 동안 浸漬處理한 後, refiner(Disc Type)에서 磨碎하였다. 磨碎된 纖維를 원심분리기에서 脫水시켜 溶液

을 回收하였으며 溶液중에 殘存하는 纖維는 Glass-Filter를 利用하여 除去하였다.

2.2.2 精選

2.2.2.1 이온 交換樹脂에 依한 精選

抽出物을 Cation exchange resin(IRC-50)과 Anion exchange resin(IR-45)로 반복하여 2回 處理하였다. 以上의 方法으로 精選된 抽出物은 냉동건조기에서 乾燥되었다.

2.2.2.2 산화마그네슘에 依한 精選

抽出物을 Herrick 등¹⁴⁾의 方法에 따라 精選하였다. MgO精選 方法의 問題點을 究明하기 爲하여 70°C에서 浸漬 處理하여 얻어진 糖을 MgO量(15, 25, 35mg), 反應 溫度(55, 70, 85°C), 時間(30, 45min)에 따라 各各 處理하였다.

2.2.2.3 鞣 含量 및 糖 分析

鞣溶性 成分의 定量은 tannic acid를 基準으로 하는 Folien과 Denis¹¹⁾ 方法을 利用하였으며 糖의 組成分은 Kamiyama와 Sakai¹⁵⁾ 方法에 따라 TFA 誘導體로 만든 後, GC에서 分析하였다. 分析 條件은 咸 등¹²⁾이 제시한 條件과 同一하다. 또한 全糖(total sugars)도 Dubois⁷⁾法에 準하여 分析 添付하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 抽出 및 精選

3.1.1 固形物(crude sugars)

各 處理 條件에서 回收된 抽出 溶液을 濃縮시켜 얻은 固形抽出物의 量, 그 속에 含有된 鞣溶性 成分, 및 純粹糖의 含量은 Table 1과 같다.

固形物, 鞣量 및 糖 含量은 水浸溫度가 높아짐에 따라 增加하고 있다. 그러나 抽出 固形物의 增加에 比하여 糖의 含量은 큰 差異가 없다. 즉, 水浸 溫度에 따른 糖의 變化가 크지 않다. 이러한 現象은 水浸 溫度의 增加에 따라 鞣溶性 成分이 급격히 溶出되며 또한 refining時 모든 試料가 同一하게 高溫 處理를 받는데 起因한다고 본다.

咸 등¹²⁾의 結果와 比較하면, 70°C에 水浸한 後 refining한 것의 固形物質 量은 120~145°C에서 1hr. 동안 물에 加水分解시켜 얻은 結果와 비슷하나 糖의 含量은 前者가 約 2倍 정도 높다. 낙엽송으로부터 아라비노가라кт탄을 抽出하는 方法으로는

Table 1. Analysis of solids extracted under various pretreatment temperature and by refiner

Temp. (°C)	Extracted solids(%)	Phenols(%) in solids	Sugars(%) in solids	Composition of sugars(%)		
				Ara.	Gal.	Xyl.
20	8.57	1.32	7.29	19.42	79.97	0.61
50	9.82	1.86	7.81	19.61	79.80	0.59
70	10.90	2.23	8.72	19.39	79.92	0.67
90	11.32	2.90	8.50	18.21	81.10	0.69

물에 加水分解시키는 것 보다 refiner를 利用하는 것이 더욱 經濟的이라고 본다.

糖의 主成分은 아라비노스(arabinose)와 가락토스(galactose)로 構成되어 있으며 구르코오스(glucose)는 약 0.6~0.7% 정도 溶出되었다. 아라비노스와 가락토스의 比는 1:4.2~4.5로서 木材內에 含有된 1:6보다는 낮았다.¹⁹⁾

3.1.2 이온交換樹脂 및 산화마그네슘에 의한 精選

抽出 溶液을 이온 交換樹脂로, 抽出 固形物을 MgO로 精選하여 얻은 糖을 分析한 結果는 Table 2와 같다.

이온 交換樹脂로는 6~6.5%, MgO精選 方法으로는 6.5~7.6%의 純粹 아라비노가락탄을 얻었다. 前者의 경우 精選된 糖, 純粹 아라비노가락탄 含量, 및 雜性 成分이 後者 보다 낮았다. 이러한 現象은 精選 收率과 精選率로서 더욱 明確히 說明할 수 있다.

Fig. 1은 精選 收率을, Fig. 2는 精選率을 나타내고 있다. 이온 交換樹脂를 使用할 경우 精選率은 96~86%였으며, 精選 收率は 85~75%였다. Teratani 등²⁰⁾이 IR 45로 精選하여 얻은 收率75%보다는 약간 높았다. 한편 MgO로 精選한 收率 및 精選率은 各各 91~87%, 94~88%를 나타내고 있다. 이는 Adams⁴⁾의 結果와 비슷하다.

Table 2. Analysis of solids obtained by purification with ion exchange resin and MgO

Temp. (°C)	Extracted solids(%)	Phenols(%) in solids	Sugars(%) in solids	Composition of sugars(%)		
				Ara.	Gal.	Xyl.
Purification with ion exchange resin						
20	7.13	0.05	6.21	18.31	81.21	0.48
50	7.54	0.10	6.38	17.32	82.13	0.55
70	8.01	0.15	6.50	17.05	82.42	0.52
90	8.23	0.31	6.38	16.53	82.99	0.48
Purification with MgO						
20	7.38	0.08	6.66	18.31	81.06	0.63
50	7.92	0.16	6.98	18.09	81.36	0.55
70	8.67	0.24	7.62	16.55	82.85	0.60
90	8.47	0.35	7.09	15.71	83.70	0.59

Table 2에서 보는 바와 같이 雜性 成分은 급격히 減少하였다. 그러나 精選된 糖과 그 속에 含有된 純粹 아라비노가락탄은 水浸 溫度에 따라 큰 差異가 없다. 이것은 이미 指摘한 바와 같이 水浸 溫度보다는 refiner에서 날과 漚이 마주칠 경우 發生하는 熱이 더 重要하다는 것을 意味한다.

水浸 溫度가 增加됨에 따라 精選 收率과 精選率은 下落한다. 이온 交換樹脂의 경우 精選率은 높으나 收率が 낮은데 이러한 事實은 상당 量의 糖이 樹脂에 吸着되는데 起因한다고 본다. MgO에 의한 精選에서는 前者와는 正反對의 傾向을 나타내고 있다. 또한 refiner에서 抽出된 糖은 常壓 條件

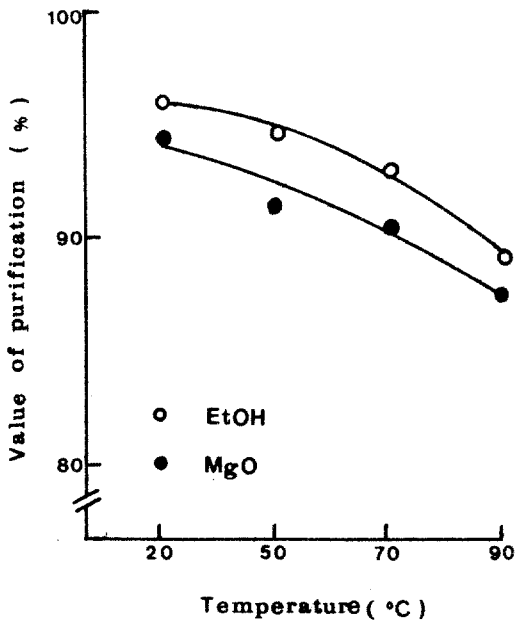


Fig. 1. Values of purification by ion exchange resin and MgO as using crude sugars obtained under various pretreatment conditions.

Value of purification: $100 - (\text{phenolic material}(\%) \text{ in purified sugars} / \text{phenolic materials}(\%) \text{ in crude sugars}) \times 100$

Recovery yield of purification: $(\text{arabinogalactan}(\%) \text{ in purified sugars} / \text{arabinogalactan}(\%) \text{ in crude sugars}) \times 100$

에서 물에 抽出된 糖보다 MgO에 의한 精製率이었다. 이것은 refiner에서 抽出된 糖은 溫水에서 抽出된 糖 보다 더 많은 醣溶性 物質을 含有하고 있기 때문이다.

構成糖은 아라비노스와 가락토오스이며, 구르코오스도 少量 殘存하고 있다. 兩者의 比는 1:4.4~5.3 程度로 精製 前의 固形物에 含有된 比率 보다는 높다. 水浸 處理 溫度에 따라 兩者의 比는 점차 增加한다.

3.1 MgO에 의한 精製 方法에 영향을 미치는 因子

MgO에 의한 精製 方法의 最適 條件을 究明하기 爲하여 70°C에서 浸漬하여 refining한 後에 얻어진 固形物質을 MgO의 添加量, 反應 溫度 및 時間을 變化시켜 아라비노가락탄의 精製率을 比較하였다.

Fig. 3과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 MgO 添加量과 反應 溫度는 精製率에 영향을 주었으나 本 研

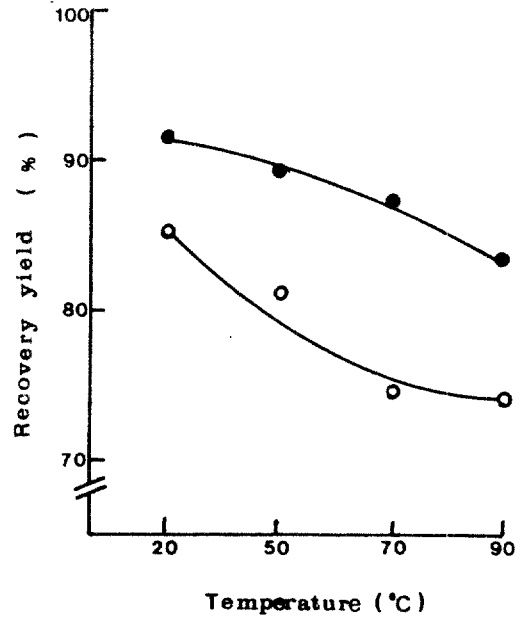


Fig. 2. Recovery yields by purification with ion exchange resin and MgO as using crude sugars obtained under various pretreatment conditions.

究에서 適用한 反應 時間 間에는 큰 差異가 없었다.

反應 溫度 70°C에서는 MgO量이 25mg(固形物 0.5g에 對하여)까지는 급격히 精製率이 增加하였으나 그 以上 添加時에는 小幅으로 높아진다. 85°C에서는 MgO 添加量 25mg에서 醣溶性 成分이 가장 잘 除去되며 35mg 添加 時에는 오히려 減少한다. 그러나 55°C에서는 MgO量을 增加 시킬 때 따라 精製는 오히려 下落하는 傾向을 나타내고 있다.

同一한 MgO 添加量에서 比較하면 30分에서는 85°C 反應이 70°C보다 높으며 45分 反應에서는 70°C에서 醣溶性 物質이 잘 除去된다. 즉 最適 結果는 30分, 85°C, 25mg의 MgO 添加(92%)나 또는 45分, 70°C 35mg의 MgO를 添加(91%)하고 反應시키는 것이다.

Herrick 등¹⁴⁾에 따르면 反應 時間은 反應 溫度의 로그리즘(logarithm)에 逆 比例한다고 하였으나

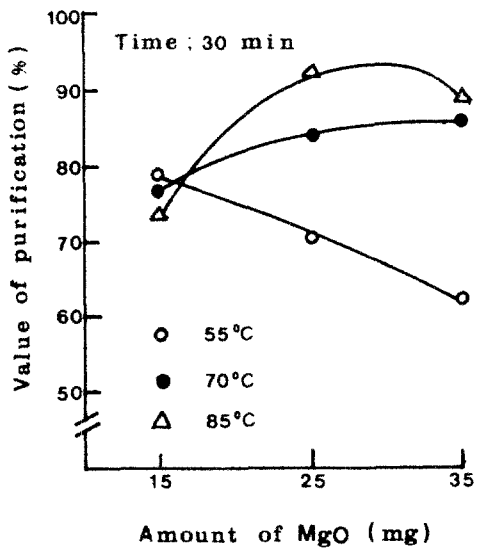


Fig. 3. Values of purification by MgO under various reaction conditions(30 min).

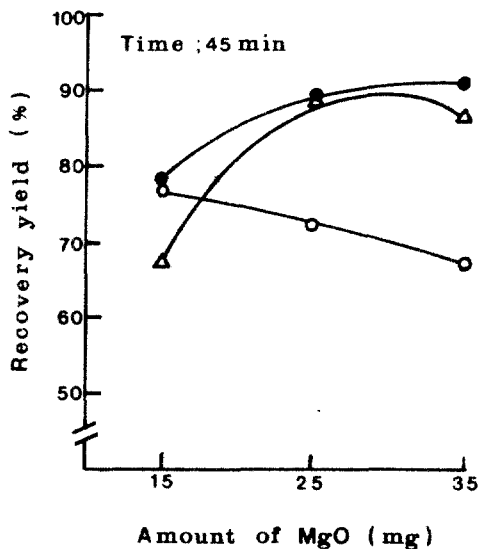


Fig. 4. Values of purification by MgO under various reaction conditions(45 min).

本實驗에는 이러한 事實이 정확하게 認定되지는 않았으며 오히려 添加量과 溫度가 보다 決定的인 因子로 作用하였다.

反應 時間이 너무 짧으면 反應된 物質이 浮遊되지 않으며 反對로 너무 길면 젤라친화하므로 分離 및 濾過가 잘 되지 않는다. 또한 反應 時間이 길고 溫度가 너무 높으면(100°C以上) 反應이 數秒

사이에 일어나므로 눈으로 反應 終決을 判別하기가 힘든 難點이 있다. 또한 試料의 種類도 主要한 因子가 된다고 본다.

4. 結 論

낙엽송 칩을 1hr. 동안 水浸(20, 50, 70, 90°C) 處理한 後에 refiner에서 磨碎시키면서 水溶性 糖을 抽出하였다. 抽出된 糖 溶液을 이온 交換樹脂(IRC-50과 IR-45)에, 抽出 固形糖을 MgO에 各各 精選하여 高純度の arabinogalactan을 生産하였다. 또한 MgO에 依한 精選 最適條件을 究明한 바 그 結果는 다음과 같다.

1. 抽出된 固形糖은 8.6~11.3%이며 이 固形糖은 7.3~8.5%의 純粹 arabinogalactan과 1.3~2.9%의 雜質性 成分을 含有하고 있다.

2. 抽出物을 이온 交換樹脂로 精選할 경우 아라비노가락탄의 精選率은 96~89%, 收率은 81~75%를 나타내고 있다. 또한 MgO로 精選할 경우는 精選率과 精選 收率이 各各 94~88%, 91~83%이다.

3. MgO에 依한 精選 最適條件은 70°C에서 35mg의 MgO(抽出 固形物 0.5g에 對하여)를 添加하고 45分間, 또는 85°C에서 25mg의 MgO를 넣고 30分間 反應시키는 것이다.

參 考 文 獻

1. Acree, S. E. 1931. U.S. Patent No. 1, 816, 135
2. _____. 1931. U.S. Patent No. 1, 816, 137
3. Adams, G. A. 1960. Can. J. Chem. Vol. 38:280-293.
4. Adams, M. F. 1967. U.S. Patent No. 3, 337, 526
5. Austin, G. T. 1969. I & EC product research and development. 8(4):424-426.
6. Antonovskii, S. D., Kurakova, S. D., Anisimova, K. I., and Shteinbok, S. D. 1971. Khim. Drew. 8:147-154. Cited Chemical abstract. No. 78321y.
7. Dubois, M., Gilles, K. A. and Hamilton, J. K. 1956. Ana. Chem. 28(3):350-356.

8. Elder, A. L., R. P. Eastern, and Pletcher, H. E. 1934. *Ind. & Eng. Chem. Anal. Edition.* 6(1): 65-66.
9. Ekman, K. H. 1961. *Tappi*, 44(11): 762-765.
10. _____, 1962. *Tappi*, 45(6): 477-481.
11. Folin, O. and Denis, W. 1915. *Jour. of Biol. Chem.* 22(22): 305-309.
12. Ham, Y. H., Kang J. H. and Paik, K. H. 1987. *Nonglimnonji. Korea Uni.* 27: 10-22.
13. Ham, Y. H., Paik, K. H., and Kang, J. H. 1987. *Tappik. Proceeding.*
14. Herrick, I. H., Adams, M. F., and Huffaker, E. M. 1967. U. S. Patent No. 3, 325, 473.
15. Kamiyama, Y. and Sakai, Y. 1974. *Agr. Biol. Chem.* 38(12): 2385-2390.
16. Lim, K. P. 1979. *Ind. of wood in Korea.* 7(2): 3-30.
17. Nevalainen, K. and Hosia, M. 1969. *Paperi ja puu.* 51(6): 503-510.
18. Schorger, A.W. and Smith, D.F. 1919. *J. of Ind. & Eng. Chem.* 8(6): 494-499.
19. Timell, T. E. 1967. *Wood Sci. & Tec. Vol. 1:* 45-70.
20. Teratani, F., Shimizu, K. and Miyazaki. 1969. *Mokuzai Gakkaishi.* 15(6): 266-269.
21. Wise, L. E. and Peterson, F. C. 1930. *Ind. & Eng. Chem.,* 22(4): 362-365.