

Über die Existenz einer Polysaccharid-Lignin-Bindung in Chlorit-behandeltem Fichtenholz

KNUT KRINGSTAD

Papirindustriens Forskningsinstitut,
Oslo 3, Norwegen

Wenn wasserlösliche Hemicellulosen, die man aus einer nicht ganz delignifizierten Fichte-Chlorit-Holocellulose isoliert, durch Gelfiltrierung nach Molekülgröße fraktioniert werden, findet man,¹ dass die Verteilungskurven der Polysaccharide und des einen Teiles des darin enthaltenen Lignins einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen. Diese Feststellung kann bedeuten, dass die Polysaccharide (etwa 20 % des gesamten Holzgewichtes), die im wesentlichen aus einer Mischung von (Galakto)-glukomannan und 4-O-Methylglukuronoarabinoxylan bestehen, und das wahrscheinlich stark modifizierte Lignin durch eine chemische Bindung miteinander verbunden sind.

Unter Voraussetzung, dass eine solche Bindung wirklich existiert, müsste, wenn das Lignin in Form von wenigen, langen Verzweigungen vorliegt, oder wenn es einzelne Polysaccharidketten querverbindet, eine Delignifizierung des Präparates wesentliche Veränderungen der Polysaccharidverteilungskurve im Sinne einer zunehmenden Menge kleinerer Moleküle verursachen. Um diese Frage zu studieren wurde das Präparat durch Behandlung mit Chlor und einer Lösung von Äthanolamin in Äthanol² stufenweise delignifiziert. Nach ein-, zwei- und dreimaliger Behandlung wurde das Präparat in der früher beschriebenen Weise¹ fraktioniert.

Experimentelles. Jede Fraktion wurde auf Bichromatverbrauch und Absorption bei 280 m μ analysiert. Der besseren Übersicht halber wurden sämtliche Extinktionswerte in den Kurven auf eine Verdünnung von 1:11 umgerechnet. Da der Bichromatverbrauch pro Gewichtseinheit Chloritlignin nicht ganz genau bekannt ist, kann wie früher diskutiert,¹ die in den einzelnen Fraktionen vorliegenden Polysaccharidmengen nur ungefähr angegeben werden. Der introduzierte Fehler spielt jedoch für die Deutung der Ergebnisse keine Rolle. Als Vergleich kann z.B. angegeben werden, dass ein Extinktionswert von 0,060 einer Ligninmenge von 0,39 mg und ein Verbrauch

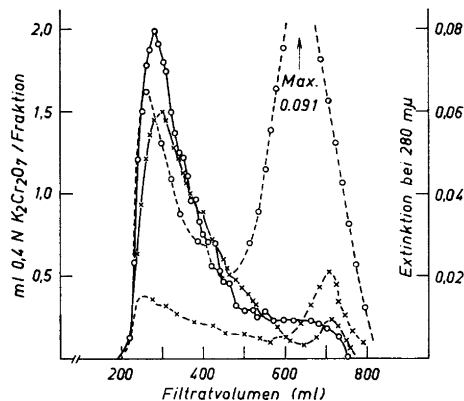


Fig. 1. Gelfiltrierung mit Sephadex G-100. Grösse der Kolonne: 3,5 \times 90 cm. Eluierungsmittel: 0,05 M Na₂SO₄. Fraktionsvolumen: 10 ml. — ml 0,4 N K₂Cr₂O₇/Fraktion. - - - Extinktion bei 280 m μ . (O) unbehandelte Ausgangssubstanz. (X) Substanz einmal mit Chlor und Äthanolamin² behandelt.

von 1,5 ml 0,4 N K₂Cr₂O₇ einer Lignin und Polysaccharidmenge von zusammen 4,46 mg pro Fraktion entspricht.

Diskussion. Aus Fig. 1 wo die Verteilungskurven der unbehandelten und der einmalig behandelten Substanz wiedergegeben sind, geht hervor, dass sich der grösste Teil der Polysaccharide der unbehandelten Ausgangssubstanz in den ersten 460 ml des Filtrates befinden. In sämtlichen Fraktionen dieses Gebietes ist das Lignin-Polysaccharid-Verhältnis annähernd konstant. Im Durchschnitt enthält das Komplex 9,2 % Lignin.

Die Figur zeigt weiter, dass nach einmaliger Behandlung die Ligninmenge in allen Fraktionen annähernd gleichmässig stark abnimmt. Im Durchschnitt beträgt sie nur 3,3 % der Gesamtsubstanz. Wie aus den Chromatverbrauchkurven ersichtlich ist, hat diese Delignifizierung eine kleine Einwirkung auf die Molekulargewichtsverteilung der Polysaccharide insofern, als die Polysaccharidmenge im Gebiet 375 ml—550 ml auf Kosten der Menge im Gebiet 200 ml—375 ml zunimmt. Dass diese kleine Verschiebung nicht durch einen hydrolytischen Angriff auf den Polysaccharidketten zustandekommt, geht aus Fig. 2 hervor. Ohne wesentliche Veränderungen in den Chromatverbrauchkurven nimmt hier die durchschnittliche Lignin-

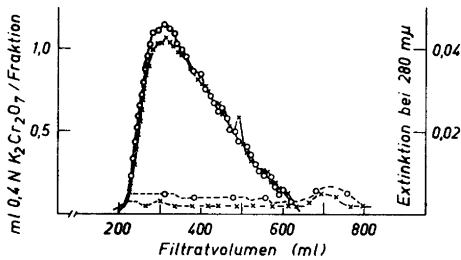


Fig. 2. Gelfiltrierung mit Sephadex G-100. — ml 0,4 N $K_2Cr_2O_7$ /Fraktion. - - - Extinktion bei 280 $m\mu$. (O) Substanz zweimal, (x) dreimal mit Chlor und Äthanolamin behandelt.

menge nach zwei- und dreimaliger Behandlung auf 1,9 % und 1,0 % ab.

Die Verschiebung in der Polysaccharidverteilung, die durch die Delignifizierung tatsächlich festgestellt werden konnte, ist jedoch zu klein um als ein deutlicher Beweis für die Existenz der Bindung zu dienen. Die Ergebnisse zeigen deshalb, dass wenn eine Bindung in dem isolierten Präparat vorhanden ist, dann muss das Lignin in Form von kurzen, nicht-querbindenden Verzweigungen auf den Polysaccharidketten vorliegen.

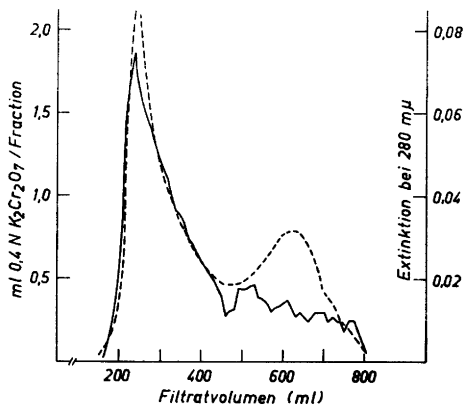


Fig. 3. Gelfiltrierung mit Sephadex G-100. (Galakto)-glukomannan. — ml 0,4 N $K_2Cr_2O_7$ /Fraktion. - - - Extinktion bei 280 $m\mu$.

Dieses Ergebnis wird durch die Feststellung unterstützt, dass es durch Fällung mit $Ba(OH)_2$ möglich war, die Ausgangssubstanz in (Galakto)-glukomannan, (GM), und 4-O-Methylglukuronoarabinoxylan (X), zu trennen. Dünnschichtchromatographische⁴ Analysen zeigten nur kleine Mengen Xylose im (GM) und nur kleine Mengen Mannose im (X) an. Wenn die in dieser Weise getrennten Polysaccharide je für sich fraktioniert wurden, wurde bei

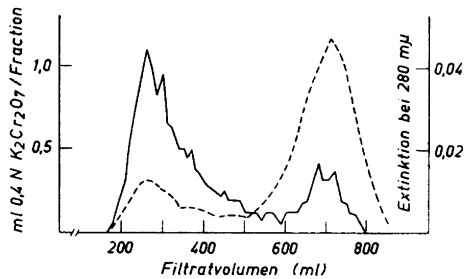


Fig. 4. Gelfiltrierung mit Sephadex G-100. 4-O-Methylglukuronoarabinoxylan. — ml 0,4 N $K_2Cr_2O_7$ /Fraktion. - - - Extinktion bei 280 $m\mu$.

beiden Polysacchariden, wie aus Fig. 3 und 4 hervorgeht, identisch verlaufende Ligninverteilungskurven festgestellt. Jedoch betrug im (GM) die Ligninmenge im Durchschnitt 11,6 % der Gesamtsubstanz, während die selbe Zahl beim (X) zu 4,3 % gefunden wurde. Dies kann bedeuten, dass das (Galakto)-glukomannan wesentlich stärker lignifiziert ist als das 4-O-Methylglukuronoarabinoxylan.

Für die Durchführung der Versuche ist der Autor Herrn Per Solem zu Dank verbunden.

1. Kringstad, K. und Ellefsen, Ø. *Papier* 18 (1964) 583.
2. Meier, H. *Acta Chem. Scand.* 12 (1958) 1911.
3. Meier, H. *Acta Chem. Scand.* 12 (1958) 144.
4. Kringstad, K. *Acta Chem. Scand.* 18 (1964) 2399.

Eingegangen am 11. Mai 1965.