

## Hemicellulose와 Hemicellulase의 化學

韓文熙 · 崔良燾

韓國科學技術院  
應用生化學研究室  
(1981년 7월 14일 수리)

## Chemistry of Hemicelluloses and Hemicellulases

Moon H. Han and Yang Do Choi

Applied Biochemistry Laboratory  
Korea Institute of Science and Technology  
P. O. Box 131 Dongdae-Mun, Seoul, Korea  
(Received July 14, 1981)

### I. 序 論

오늘날 우리가 직면하고 있는 에너지 危機와 環境汚染의 問題는 世界的인 觀心事가 되고 있으며, 生物資源과 같은 再生資源(renewable resource)의 活用に 對하여 人類가 눈을 돌리게 되었다. 특히 地球上에 많이 蓄積되고 있는 纖維素資源의 效率의 利用은 앞으로 不足한 食糧과 에너지資源을 해결하기 위한 代替資源으로서 커다란 役割을 할 것이며, 이에 對한 많은 研究가 이루어지고 있다.

이러한 纖維素資源은 地球上에서 綠色植物에 의하여 光合成으로 生成된 炭水化合物의 半以上을 차지하고 있으며, 이들의 組成은 cellulose가 36%, hemicellulose가 25% 그리고 lignin과 其他物質로 되어 있다. 그러나 이제까지 再生資源에 關한 大部分의 研究는 纖維素資源의 主成分인 cellulose를 對象으로 集中으로 이루어졌다. 즉 cellulose의 酵素加水分解 工程을 통한 葡萄糖의 生産과 이를 이용한 液体燃料과 SCP의 生産에 對한 研究가 主로 많이 이루어져 왔다.<sup>1,2)</sup> 그러나 hemicellulose는 그 物量으로 보아 cellulose의 다음가며, cellulose와 混合된 狀態로 植物体内에 存在한다는 事實을 감안하면 hemicellulose의 研究는 生体資源의 效率의 利用을 위

해서 뿐만 아니라 植物体内的 纖維質의 物理化學의 性狀을 理解하는데 커다란 意義가 있다고 生覺한다.

Cellulose에 비해 hemicellulose에 對한 研究가 지금까지 不進했던 것은 構成單位 物質이 六炭糖인 葡萄糖(glucose)만으로 構成된 cellulose와는 달리 hemicellulose는 여러 種類의 糖類로 構成되어 있으며, 그 主成分이 五炭糖으로 되어 있기 때문이다. 특히 이러한 五炭糖은 六炭糖과는 달리 微生物에 의한 醱酵基質로 不適合하다고 믿어져 왔던 것도 그 理由의 하나이다. 그러나 近來에 와서는 五炭糖도 六炭糖이나 다름없이 微生物의 資化가 可能하며, 여러가지 醱酵生成物을 生産하기 위한 基質로 使用할 수 있다는 것이 알려져 있다.<sup>3)</sup>

Hemicellulose와 같은 高分子 物質을 效率적으로 利用하기 위해서는 構成單位 物質로 轉換하는 工程이 先行되어야 한다. 이와같은 轉換工程에는 酸 또는 알카리에 의한 加水分解 工程과 酵素에 의한 生物學的 轉換工程이 있다. 前者의 境遇에 있어서는 選擇性이 결여되어 加水分解 時에 부산물이 많이 생기며 取率이 떨어지는 것이 問題이다. 더욱이 furfural과 같은 부산물은 醱酵微生物의 阻害要因이 되고 있다. 그러나 酵素 加水分解法은 그 反應이 溫

和한 條件에서 이루어질 뿐 아니라 選擇性이 높기 때문에 反應時 不必要한 副産物의 生成을 억제할 수 있는 長點이 있다.

따라서 어 자리에서는 植物体 内에서 cellulose 다음으로 重要한 위치를 차지하고 있는 hemicellulose의 種類와 化學的 構造에 對해서 살펴보고, 이들과 關聯된 酵素의 特性에 對해서 綜合的으로 記述하고자 한다.

## II. Hemicellulose

1891年, E. Schulze<sup>(4)</sup>의 定義에 의하면 hemicellulose는 “植物의 세포벽을 構成하는 多糖類 中에서 물 또는 低濃度 NaOH 溶液에는 녹지 않으나, 4~5% NaOH 溶液에 녹으며, 低濃度 無機酸의 存在下에 加熱하면 cellulose보다 쉽게 加水分解되어 五炭糖과 六炭糖을 生成하는 物質을 총칭”한다. 그러나 近來에 와서 물에 녹는 非澱粉質多糖類가 있다는 것을 發見한 以來 hemicellulose의 定義가 수정이 되어 “植物体的 構成組織 中에서 cellulose, starch, pectin을 除外하고 주로 五炭糖과 六炭糖으로 構成된 單純 또는 複合 多糖類를 通稱하게 되었다.”<sup>5-11</sup>

Hemicellulose는 주로 植物의 세포벽과 같이 木質化된 組織에 存在하며, 이들의 生理的인 役割에 對해서는 完全히 밝혀지지 않고 있으나, cellulose의 格子構造 혹은 細胞 相互間에 存在하는 一種의 충전物質로 cellulose 纖維를 非共有結合으로 相互結合시켜 細胞의 構造를 維持하는 機能이 있다고 추정한다.<sup>12</sup> 따라서 hemicellulose를 分解하면 細胞個體가 分離되거나, 細胞膜이 파괴되어 植物組織의 붕괴 혹은 유연화 現象이 일어난다. 이와같이 hemicellulose는 cellulose, pectin, 등과 같은 組織의 다른 構成成分과 밀접한 相互作用을 가지며 存在하게 된다.<sup>13</sup>

化學的 構造를 살펴보면, cellulose는 給源에 關係없이  $\beta$ -1, 4-glucoside 結合에 의해 純粹한 glucose만으로 이루어진 單純直鎖 化合物인데 비해, hemicellulose는 多樣한 分枝와 側鎖를 가지고 있

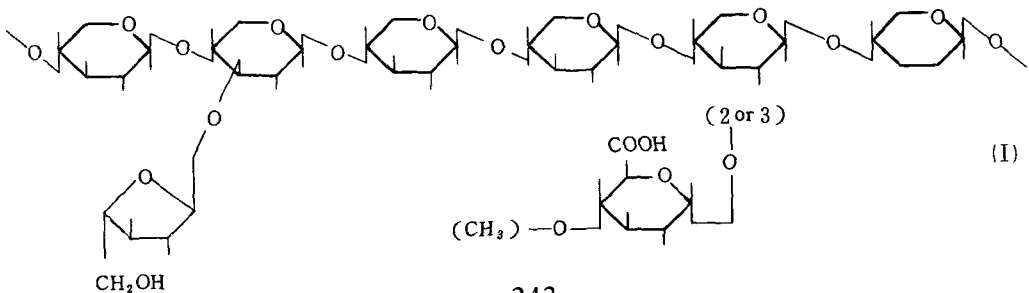
며, 基本骨格도 五炭糖 및 六炭糖으로 이루어진 複合 重合體이다. 이러한 化學的 그리고 生理的 特性에 의해서 hemicellulose의 構造는 植物의 種類에 따라 多樣한 變化를 보일 뿐 아니라 存在 部位에 따라서도 현저한 差異를 나타낸다.<sup>14, 15</sup> 따라서 主構成 成分이 되는 糖殘基에 따라 D-xylan, L-arabino-D-xylan, D-mannan, glucomannan, galactomannan, L-arabinan, D-galactan, arabinogalactan, 그리고  $\beta$ -glucan 등과 같이 分類 命名하고 있다.<sup>14, 16, 17</sup>

### (가) D-Xylan과 L-arabino-D-xylan

D-xylan은 옥수수 穗軸, 木材 및 짚과 같이 木質化한 植物細胞에 널리 分布되어 있다. 이러한 xylan은 hemicellulose系 多糖類의 半 以上을 차지하고 있다. 이들의 含量은 一年生 草本인 경우 乾物重의 約30%, 經질목은 20~25%, 연질목은 7~12%, 옥수수 穗軸은 25% 그리고 밀기울은 15% 程度 차지하고 있다.<sup>14, 18-20</sup>

陸地植物에서 抽出된 D-xylan의 化學構造는 (1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-xylopyranoside 結合에 의한 基本骨格을 形成하고 있는 것으로 報告되어 있다. 그러나 아프리카 미나무 (esparto grass)<sup>(21)</sup>, 타마린드 (tamarind) 種子<sup>(22)</sup> 및 木綿각지<sup>(23)</sup>의 경우와 같이 純粹한 xylose만으로 이루어진 單純直鎖 構造를 가진 homo-xylan은 極히 드물고 一般的으로 xylose와 함께 L-arabinose, glucuronic acid, 4-O-methyl-D-glucuronic acid 등이 單- 혹은 複數 殘基로 分枝 혹은 側鎖結合을 이루고 있다.

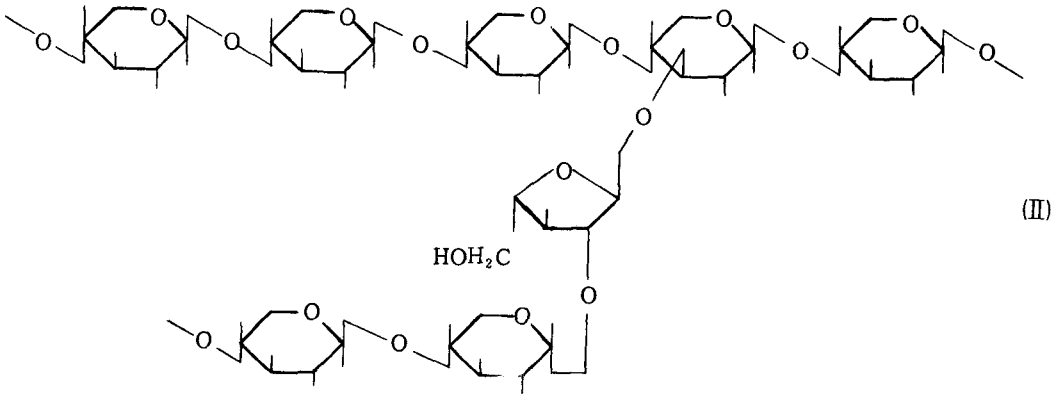
밀짚과 같은 草本에 存在하는 xylan은 (1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-xylopyranoside에 의한 基本骨格을 이루고 L-arabinofuranose의 環元基가 xylose의 C<sub>3</sub> 位置에 單- 側鎖로 結合되어 있다.<sup>24-26</sup> 그러나 약간의 D-glucuronic acid와 4-methyl ether가 (1 $\rightarrow$ 3)- 혹은 (1 $\rightarrow$ 2)-結合에 의해 xylose의 基本骨格에 側鎖結合을 하고 있다.<sup>26, 27</sup> 이와 類似한 構造를 가진 xylan은 一般的인 짚 種類<sup>(28, 29)</sup>와 오리새풀 (cockfoot grass)<sup>(17)</sup>에서 볼 수 있다. 이와같은 xylan의 基本構造는 다음과 같다(I).



分子構造 I에서 보는 바와 같이 L-arabinose는 大體로 furanose型으로 環元基가  $\beta$ -(1→3)-結合에 의해 xylose와 結合하고 있다.<sup>30)</sup> 그러나 벗진 경우, arabinofuranose가  $\alpha$ -(1→3)-結合에 의해 xylose와 연결되어 있다는 報告도 있다.<sup>31)</sup>

옥수수 穗軸과 각지, 밀기울 그리고 보리의 겉겨

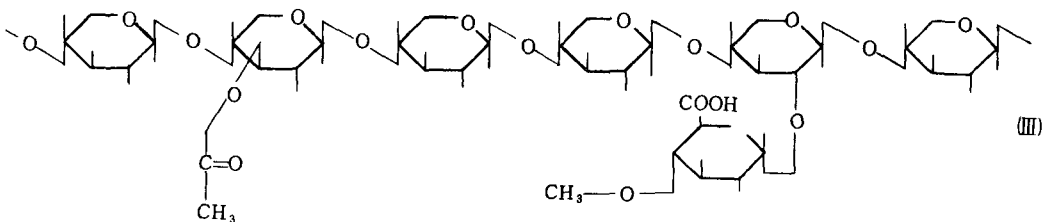
等に 存在하는 xylan은 그 構造가 한층 더 複雜한 데, 이것은 非末端 arabinose殘基가 存在하며, 또 한 glucose와 galactose와 같은 糖殘基가 含有되어 있기 때문이다.<sup>12, 16, 32-37)</sup> 이와같은 xylan은 xylose 殘基로 構成된 分枝가  $\alpha$ -(1→2)-結合에 의해 基本 骨格에 연결된 arabinose와 結合하고 있다(II).



이와같이 穀類 및 草本과 같은 單子葉植物에 存在하는 hemicellulose는 xylose외에 arabinose의 含量이 다음으로 높은 것이 特徵인 反面에 木本 및 雙子葉植物에 存在하는 hemicellulose는 xylose 外에 (1→2)-結合에 의한 4-O-methyl glucuronic acid가 많이 存在하는 特徵을 갖고 있다.

유럽 너도밤나무(European beech wood)에 存在하는 xylan은 (1→4)- $\beta$ -D-xylopyranoside 基本 骨格에 4-O-methyl D-glucuronic acid가 環元基에 依한 (1→2)結合으로 된 單·側鎖로 構成되어

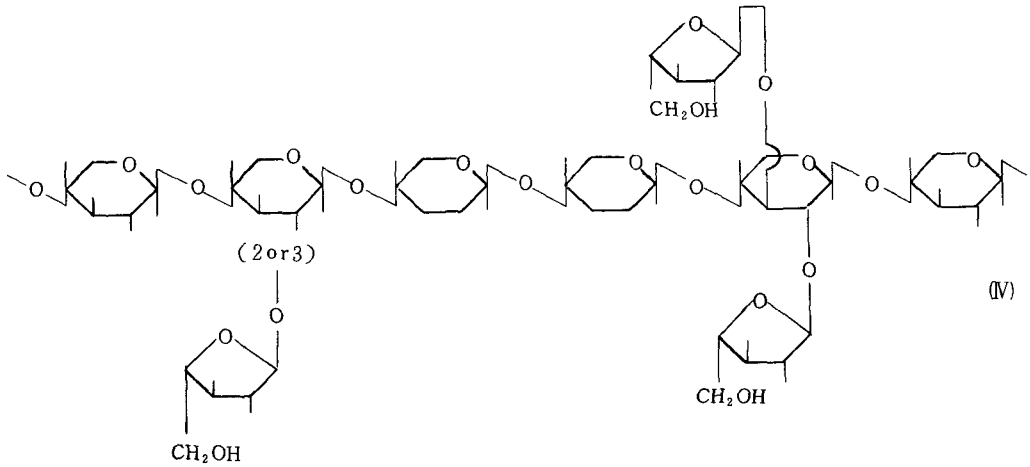
있다.<sup>38)</sup> 4-O-methyl D-glucuronic acid의 含量은 軟質木 hemicellulose의 境遇는 15~20%, 경質木은 8~15%까지 이르고 있다. 特히 경質木의 hemicellulose에는 acetyl ester基가 8~17%가량 存在하는 데, 이것은 xylose殘基 10個에 對해 acetyl ester基가 3.5~7.0個 程度 結合되어 있는 程度이다.<sup>39-41)</sup> 大部分의 acetyl ester基는 xylose의 C<sub>2</sub>에 結合되어 있는데 때로는 C<sub>3</sub>에 結合되어 있는 境遇도 있다. 木材에 存在하는 xylan의 代表的인 構造는 다음과 같다(III).



네다소나무(loblolly pine)<sup>42)</sup> 이나 北美 너도밤나무(American beech wood)<sup>43)</sup> 等に 存在하는 xylan의 境遇에는 xylose 基本骨格에 xylan 分枝가 存在하는 것으로 報告되었다.

곡류의 저장組織에 存在하는 hemicellulose와 化學構造는 類似하나 溶解性과 生化學的 性質은 전혀

다르다. 밀에는 arabinose 含量이 높은 arabinoxylan이 含有되어 있으며, 보리에는 (1→3) 및 (1→4)- $\beta$ -D-glucopyranoside結合으로 이루어진 直鎖型  $\beta$ glucan이 存在한다. Arabinoxylan의 構造는 IV와 같다.

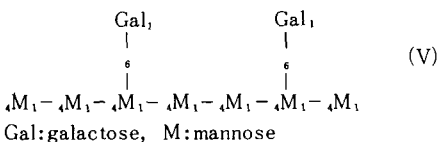


赤藻類 *Rhodymenia palmata*에 存在하는 hemicellulose는 (1→3)- 및 (1→4)-β-D-xylopyranoside 結合이 1:3의 比率로 이루어져 있다고 報告되어 있다.<sup>44, 45)</sup>

(나) D-mannan, glucomannan 및 glactomannan.

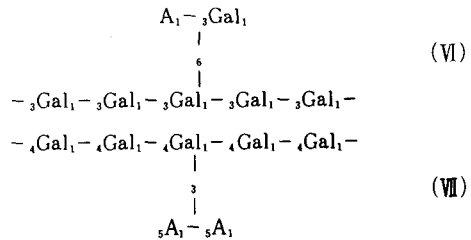
D-mannan은 D-mannose를 主要 構成成分으로하는 貯藏性 多糖類로서 木材 및 植物의 種子에 널리 分布되어 있다. 피자植物의 細胞膜에는 3~5%, 나자植物의 細胞膜에는 3~12% 含有되어 있음이 報告되어 있다. 構成糖 殘基의 比率는 경질목의 境遇는 glucose와 mannose가 1:2, 연질목은 1:3으로 나타나 있다.

Glucomannan은 針葉樹에 있는 hemicellulose의 約 半을 차지하고 있으며, 大体로 xylan에 비해 알카리 溶液에 의해 잘 抽出되지 않는 特性이 있다. 植物에서 抽出된 mannan과 glucomannan은(1→4) β-D-mannopyranoside 結合에 의한 直鎖로 이루어져 있다.<sup>44, 46)</sup> 그러나 純粹한 mannose만으로 組成된 mannan은 陸地植物에는 식물상아(vegetable ivory)<sup>47, 48)</sup>에서만 抽出되었으며, 또한 海藻類 *Porphyra umbilicalis*에서도 純粹한 mannan이 分離된 바 있다. Mannan과 glucomannan은 D-galactose를 含有하고 있는 境遇가 있으며, 그 構造에 있어서 D-galactose가 基本骨格에 삽입되어 있는 境遇도 있으나<sup>49)</sup>, mannopyranosyl 殘基의 C<sub>6</sub>에 單一 側鎖도 結合되어 있는 境遇가 普通이다.<sup>50)</sup> 大豆까지에서 抽出된 galactomannan의 構造는 V와 같다.<sup>49)</sup>



(다) D-galactan 및 L-arabino-D-galactan

D-galactan은 大体로 L-arabinose 含有하고 있는 arabinogalactan으로 存在하며, arabinogalactan은 水溶性 hemicellulose로서 大部分의 針葉樹에 存在하며, 落葉松의 境遇에는 약 25% 程度 含有하고 있다.<sup>51)</sup> 化學構造를 보면 極히 分枝가 심하며 많은 側鎖를 가지고 있다. coffee콩에 存在하는 hemicellulose는 (1→6)- 및 (1→3)-β-D-galactopyranoside 結合에 의해 이루어져 있으며(IV), 大豆에서 分離된 arabinogalactan은 (1→4)-β-D-galactopyranoside 結合에 의해 組成된 基本骨格에 arabinose 殘基들로 이루어진 짧은 側鎖를 가지고 있다 (VII)



A : arabinose, Gal : galactose

大体로 L-arabinose는 arabinogalactan의 基本骨格에 參與하거나 (1→3)-β-L-arabinofuranoside 結合에 의한 側鎖를 形成하는데, galactose와의 比率는 1:6 程度이다.

(라) β-glucan

보리와 키리와 같은 곡류의 貯藏組織에 存在하는 β-glucan은 水溶性 gum質이다. 이러한 β-glucan은 (1→4)- 및 (1→3)-β-D-glucoside 結合이 半半 程度로 構成된 直鎖骨格構造를 가지고 있다.<sup>52)</sup>



곰팡이에서 생성되는 xylanase도 細菌의 것과 마찬가지로 endo型인 酵素로 生覺된다.

그러나 exo-型의 酵素는  $\beta$ -xylosidase와 區別이 모호하여 exo-型 酵素의 存在에 對해서는 論難이 일고 있다.<sup>(83-86)</sup>

一般的으로 xylanase는 xylan에 對한 液化酵素의 作用을 하는 것으로 生覺된다. 이들 酵素는 xylan을 不規則적으로 分解하여 xylooligosaccharide를 生成하며 이러한 分解도는 酵素 또는 基質의 特性에 따라 差異가 난다.

*Tricoderma viride*<sup>(84,87)</sup> *Pseudomonas fluorescense*<sup>(88)</sup> 그리고 *Aspergillus niger*<sup>(89,90)</sup> 등에서 純粹分離한 cellulase가 xylan을 分解한다는 報告와 더불어, *Stereum sanguinentum*<sup>(91)</sup>과 *A. niger*<sup>(92)</sup>에서 純粹分離한 xylanase가 cellulase를 分解한다는

報告된 바 있다. 따라서, 한 酵素가 다른 基質에 對한 相互特異성을 가지므로서 여러 種類의 基質에 作用할 수 있다는 理論이 제창된 바 있으나, 이러한 基質의 化學構造가 極히 類似한 점을 들어 이 相互特異性이란 極히 미미한 現象이며 다만 限定된 境遇에 限한다는 結論이 내려졌다.<sup>(93)</sup>

곰팡이가 生成하는 xylanase는 약간의 性質이 다른 여러가지의 酵素가 生成된다는 것이 알려져 있다.<sup>(61-63,83,94,96)</sup> 특히 이와같은 여러 種類의 xylanase가 存在한다는 事實은 *A. niger*의 경우 잘 밝혀져 있다(Table 1). 이러한 酵素의 作用은 最終產物로서의 寡糖類의 크기와 側鎖結合에 對한 分解력에 있어서 약간의 差異를 보이고 있으며, 때로는 轉移反應活性이 報告된 바도 있다.<sup>(59,61)</sup> *A. niger*에서 生成되는 D-xylanase는 表 1에 要略한 바와 같이 그 특

Table 1. Multiplicity of fungal xylanases from *A. niger*

Strain	Symbol	M.W.	pI	Opt pH	Opt Temp	Remarks	Reference
1. <i>Aspergillus niger</i> Str. 14	-	24,000 33,000	4.2	4.0	50°C	glycoenzyme (20% CHO)	81
2. <i>A. niger</i>	X-I	-	-	4.5	45°C	$X_3 \nrightarrow A$	57, 58
	X-II	-	-	5.5	50°C	$X_3 \rightarrow X_2 + X_1, \nrightarrow A$	
3. <i>A. niger</i> van Tieghem	X-I	31,000	6.90	5.5	-	$X_3 \rightarrow X_2 + X_1, \nrightarrow A$	59, 61
	X-II	17,000	4.14	5.0	-	$X_3 \rightarrow X_2 + X_1, \rightarrow A$	
	X-III	15,000	3.82	3.5	-	$X_3 \rightarrow X_2 + X_1, \rightarrow A$	
4. <i>A. niger</i>	X-I <sub>A</sub>	50,000	-	5.5-6.0	56-80°C	$\rightarrow A$	92
	X-I <sub>B</sub>	50,000	-	4.0-4.5	65-80°C		
	X-II <sub>A</sub>	31,000	-	4.0	50°C		
	X-II <sub>BC</sub>	31,000	-	4.0	50°C		
	X-II <sub>D</sub>	31,000	-	6.0-6.5	50°C		
5. <i>A. niger</i>	-	-	-	-	-	more than 10 kinds of xylanase	93, 95
6. <i>A. niger</i> KG 79	X-I	12,500	-	5.0	45°C	$X_3 \rightarrow X_2 + X_1, \rightarrow A$	96
	X-II	11,500	-	4.0	45°C	$X_3 \rightarrow X_2 + X_1, \nrightarrow A$	

( $\nrightarrow$ ) represents that the enzyme cannot hydrolyze the substrate or cannot liberate the product.

( $\rightarrow$ ) represents that the enzyme hydrolyzes the substrate or liberates the product.

A, arabinose;  $X_3$ , xylotriose;  $X_2$ , xylobiose;  $X_1$ , xylose

성에 따라 生成酵素의 수가 1가지 類型으로 부터 10가지 類型이 報告된 바 있다. 最近 著者들이 分離한 *A. niger* KG79은 두가지 種類의 xylanase를 生成하였으며 이들을 xylanase I 과 II로 区分하였다.<sup>(96)</sup> 一般的으로 이들 두 酵素의 物理化學的 特性에 있어서는 大同小異하나, 酵素反應에 있어서 xylanase I은 側鎖를 構成하는 arabinose를 잘 分解하나 II는 分解하지 못한다는 것을 觀察하였다.<sup>(96)</sup> 細菌의 경우, *Myricoccum albomyces*에서 2種類의 xylanase

를 分離 報告된 바 있다.<sup>(116)</sup>

#### (나) L-arabinanase

Arabinanase는 (1 $\rightarrow$ 5)- $\alpha$ -L-arabinofuranoside 結合에 의한 側鎖를 分解하는 加水分解 酵素이다.<sup>(97-99)</sup> 이 酵素는 또한 arabinoxylon의 側鎖로 結合되어 있는 arabinose를 分解遊離시키기도 한다. 反應速度論의 立場에서 보면  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 3) 結合이  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 5) 結合에 비해 훨씬 빨리 分解된다. *A. niger*에서 分離한 酵素는 두가지 種類의 結合을 모두 分解하며,

非環元性 末端基로 부터 切断한다.<sup>(98, 100)</sup> Exo- 및 endo- 型의 酵素가 報告되었으나 大部分의 酵素는 exo- 型으로서 arabinan을 完全히 分解한다.

大部分의 곰팡이 酵素는 最適 pH가 2.5~6.0 사이에 있다. *A. niger*에서 生成되는 arabinanase는 pH 3.8~4.0에서 最大의 活性을 나타냈으며, pH 3.0~8.5 사이에서는 安定性이 높음이 報告되었다.<sup>(97)</sup> 또한 pH 6.5~8.0 사이에서는 70°C 이상의 溫度에서도 安定하였으며,<sup>(100)</sup> 특히 이 酵素는 glycoprotein 임이 밝혀져 있다.

#### (다) Galactanase

Galactanase는 galactan과 arabinogalactan을 分解하는 加水分解 酵素이다. 지금까지 (1→3)- 및 (1→5)-β-D-galactopyranoside 結合을 切断하는 酵素가 報告되어 있으며, 이들은 不規則적으로 galactan을 分解切断함이 알려져 있다.<sup>(82, 101-103)</sup>

#### (라) Mannanase

D-mannase는 endo-D-mannase 또는 (1→4)-β-D-mannanohydrolase (EC 3.2.1.78) 라고도 하며, D-mannan의 (1→4)-β-D-mannopyranoside 結合을 分解하는 加水分解 酵素이다. 이 酵素는 이외에도 D-galacto-D-mannan과 D-glucomannan의 -man-(1→4)-glc-, -glc-(1→4)-man-, 또는 -gal-(1→4)-man 結合까지도 分解한다.<sup>(101, 103-105)</sup>

*Bacillus subtilis* 또는 *A. niger* 와 같은 곰팡이에서 分離한 mannanase는 모두 endo- 型이다.<sup>(106)</sup> 이들은 非環元性 末端에서 세번째 및 네번째에 있는 mannoside 結合을 分解할 수 있다. 따라서 重合도가 3 이상인 manno-oligosaccharide를 分解할 수 있다.<sup>(104, 105, 107)</sup> 이 酵素는 pH 3.5에서 活性이 가장 높았으며, 50°C에서는 pH 4.0~7.0 사이에서 安定하였다.

한편 *Rhizopus niveus*가 生成하는 酵素는 manno-oligosaccharide의 重合도가 5 이상 이어야만 分解가 可能하다는 것이 알려져 있다.<sup>(107)</sup>

#### (마) β-xylosidase

β-xylosidase는 β-D-xyloside xylohydrolase (EC 3.2.1.27) 라고도 하며, 二糖類를 單糖類로 分解하는 glycosidase의 一種이다. xylanase에 의해 生成된 xylo-oligosaccharide는 주로 β-xylosidase의 作用에 의하여 單糖인 D-xylose로 分解된다.

β-xylosidase는 *A. niger*,<sup>(56, 84, 92, 108)</sup> *Chaetomium trilaterale*,<sup>(109)</sup> *Bacillus pumillus*,<sup>(110)</sup> 그리고 海底 腹足類인 *Charonia lampas*<sup>(111)</sup> 등에서 分離 精製되어 研究報告된 바 있다.

곰팡이에서 生成되는 β-xylosidase는 最適 pH가 2.5~4.5 사이에 있으며, pH 4.0~7.0 사이에서는 65°C까지 安定하였으나 60°C에서 最適活性을 보였다.<sup>(56, 108)</sup> *Bacillus*에서 生成되는 β-xylosidase는 pH 7.0~7.3에서 活性이 가장 높았으며, pH 7.0~9.0인 알카리 領域에서 安定하였다. 이러한 β-xylosidase는 一般적으로 分子量이 큰 200,000 dalton에 달하는 것으로 알려져 있다.

β-xylosidase의 一般的인 物理化學의 特性은 cellobiase와 極히 類似하나, 基質에 對한 特異性이 높아 β-xylosidase는 cellobiose에 對해서는 전혀 活性이 없는 것으로 알려졌는데 *Charonima lampas*<sup>(111)</sup>에서 分離한 酵素는 特異하게 cellobiose를 分解할 수 있음이 報告되어 있다.

β-xylosidase는 xylobios 이외에도 xylo-oligosaccharide에 作用하여 非環元性 末端으로부터 xylose 殘基를 分解生成하나 xylobiose에 對한 活性이 第一 크며, xylo-oligosaccharide의 重合도가 增加할 수록 反對로 酵素活性은 減少한다. xylan 이나 arabinoxylan과 같은 高分子 物質은 xylobiase의 基質로 作用하지 않는다.

Phenyl-β-D-xylopyranoside와 같은 xylopyranoside 誘導體를 使用하여 基質의 特異性을 調査한 結果, β-xylosidase는 glycon 部分의 特異性은 다소 낮은 것으로 나타났다.<sup>(84, 112)</sup> n-alkyl-β-D-xylopyranoside에 對한 基質의 特異性에 對한 研究를 통하여, aglycon 殘基와 酵素와의 結合反應은 大体로 소수성 結合에 의하며, 이러한 相互結合位置의 크기는 xylobiose와 같은 天然基質에 맞도록 되어 있음을 알았다.<sup>(113)</sup> Glycon 殘基의 基質特異性은 특히 C<sub>2</sub> 및 C<sub>3</sub>의 OH기가 xylose와 같아야 하며, C<sub>4</sub> 및 C<sub>5</sub>의 OH는 별로 重要하지 않은 것으로 밝혀졌다.<sup>(84)</sup> 한편 *Bacillus* 酵素는 glycon 殘基의 基質 特異性이 높아 xylose 以外の 糖殘基는 전혀 反應을 하지 않는다.

*A. niger*가 生成하는 β-xylosidase는 xylobiose의 加水分解 反應의 逆反應으로 轉換反應 活性이 있음이 報告되었다.<sup>(84, 114)</sup> Aryl-β-D-xylopyranoside를 基質로 하여 長時間 反應을 시키면 供與體로부터 xylose 殘基를 떼내어 適切한 xylo-oligosaccharide受容體의 C<sub>4</sub>에 轉移되어 새로운 β-(1→4)-結合이 생긴다. 이때 1級 및 2級 알코올도 마찬가지로 xylosyl基의 受容體가 될 수 있으나, 이러한 轉移反應은 反應液內의 基質 및 알코올의 濃도에 比例하지는 않는다.<sup>(85)</sup> xylosyl基의 受容體로서의 물과 알코올 사이의 親核性 競争力은 알코올의 소수

성이 증가할수록 더 커진다.<sup>64)</sup> 이러한 현상은 aglycon 殘基의 特異性的의 程度와 잘 一致한다. 그러나 加水分解 및 自家轉移에 의한 xylosyl基의 轉移反應 中에서도 C<sub>1</sub>의 構造는 變하지 않고 유지가 되는데 이러한 差異를 利用하면 exo-D-xylanase 와 區別이 可能할 것으로 生覺한다.

#### IV. Hemicellulose와 hemicellulase研究의 問題點

Hemicellulose는 植物組織 內에서 cellulose, lignin과 함께 밀접히 結合되어 있으나 이러한 結合力이나 相互作用의 根本機構에 對해서는 별로 알려진 바가 없으며, 또한 이들의 合成 및 生化學的 機能에 對해서도 究明된 바 없다. 이러한 研究를 위해서는 植物組織으로 부터 選擇적으로 純粹分離하여 研究할 必要가 있다. 그러나 이러한 纖維質들은 lignin과 같은 複雜한 構成物質과 相互結合되어 存在함으로 쉽게 分離되지 않는 것이 問題이다. Lignin은 hemicellulose를 抽出할 때에 溶媒가 침투용해시키는 것을 阻害한다. 만일 lignin을 除去하기 위하여 chroline이나 sodium chlorite 등과 같은 lignin의 酸化劑를 使用하면 hemicellulose도 함께 變形된다. 특히 arabinose, uronic acid 또는 O-acetyl glucuronic acid와 같은 hemicellulose의 側鎖는 물론이러니와 基本 骨格마저도 分解가 일어나 hemicellulose 全體의 分子構造에 變形이 일어난다. 또한 hemicellulose는 cellulose와 같은 類似한 構成化合物의 사이사이에 접착체처럼 結合되어 있기 때문에 普通 物理化學的 方法으로 純粹分離하기가 어렵다. Hemicellulose는 앞에서 說明한 바와같이 그 種類가 多樣하며 構造가 複雜할 뿐만 아니라, 純粹分離된 hemicellulose 自体도 溶解度가 낮기 때문에 分子量 測定 등 여러가지 物理化學的인 特性이나 分子構造 研究에 어려운 점이 많다.

近來에 와서 特定한 化學結合단을 選擇적으로 分解할 수 있는 hemicellulase의 등장으로 hemicellulose의 構造研究에 相當한 進展을 보이게 되었다. 蛋白質 構造研究에 protease를 利用했으며, 澱粉質의 構造研究에 여러가지 glucoside 結合을 選擇적으로 절단하는 amylase를 利用한 바와 같이 hemicellulose의 化學 및 構造研究에도 여러가지 種類의 hemicellulase의 特性을 利用함으로써 좀더 發展을 기할 수 있다고 生覺한다.

그러나 hemicellulose가 워낙 複雜한 化合物일 뿐 아니라 化學的 構造自体도 確實이 究明되지 않은 狀

態에서 이것을 基質로 使用하여야 하는 hemicellulase研究 自体에도 難關은 많다. 더욱이 hemicellulase는 基質인 hemicellulose가 多種多樣하듯이 여러가지 種類가 存在하며 또한 한 酵素가 여러가지 反應 特異성을 나타내기 때문에 hemicellulase의 特性研究도 어려움이 따르게 된다. 이와같은 여러가지 問題點이 hemicellulose와 hemicellulase의 化學的 研究發展에 커다란 장애要素가 되고 있다.

이와같은 問題點은 앞으로 hemicellulose의 構造와 hemicellulase의 反應特異성에 對해서 相互補完的으로 研究해 나간다면 이들의 物理化學的 特狀을 究明하는데 많은 寄與를 할 것이다.

#### 參 考 文 獻

- 1) Bisaria, V.S. and T.K. Ghose : *Enzyme Microb. Technol.* **3**, 90 (1981)
- 2) Hsu, T.A., M.R. Ladisch, and G.T. Tsao : *Chemtech.* May 315 (1980)
- 3) Rosenberg, S. : *Enzyme Microb. Technol.* **2**, (1980)
- 4) Schulze, E. : *Ber.*, **24**, 2271 (1891), in "Polysaccharide chemistry", Academic Press, 1953, p.122.
- 5) Whistler, R.L. and D.J. Durso : *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5140 (1952)
- 6) Bouveng, H.O. : *Acta Chem. Scand.* **13**, 1869 (1959)
- 7) Aspinall, G.O. and A. Nicolson : *J. Chem. Soc.* 2503 (1960)
- 8) Timell, T.E. : in "Advances in Carbohydrate Chemistry" Academic Press, vol.20, 410 (1965)
- 9) Aspinall, G.O. and J.N. C. Whyte : *J. Chem. Soc.* 5058 (1964)
- 10) Morita, M. : *Agr. Biol. Chem.* **29**, 564 (1965)
- 11) Wolfrom, M.L. and D.L. Patin : *J. Org. Chem.* **30**, 4060 (1965)
- 12) Bauer, W.D., K.W. Talmadge, K. Keegstra, and P. Alberstein : *Plant Physiol.* **51**, 174 (1973)
- 13) Gillard, B.D.E. : *Phytochem.* **4**, 631 (1965)
- 14) Whistler R.L. and E.L. Richards : in "The Carbohydrate" W. Pigman and D. Horton, eds., Academic Press, New York, 1970, Chapter 37.
- 15) Shafizadeh, F. and G.D. McGinnis : in "Advances in Carbohydrate Chemistry", Academic Press, vol.26, 1971, p. 297.
- 16) Whistler, R.L. : in "Advances in Carbohydrate



- Chemistry", Academic Press, vol.5, 1950, p.269.
- 17) Aspinall, G.O. : in "Advances in Carbohydrate Chemistry", Academic Press, vol.14, 1959, p.429.
  - 18) Wolf, M.J., M.M. MacMasters, J.A. Cannon, E.C. Rosewall, and C.E. Rist : *Cereal Chem.* **30**, 451 (1953)
  - 19) Whistler, R.L. and G.E. Lauterbach : *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1987 (1958)
  - 20) Timell, T.E. : *Wood Sci. Technol.* **1**, 45 (1967)
  - 21) Chanda, S.K., E.L. Hirst, J.K.N. Jones, and E.G.V. Percival : *J. Chem. Soc.* **72**, 1289 (1950)
  - 22) Savur, G.R. : *J. Chem. Soc.* 2600 (1956)
  - 23) Tsujisaka, Y., S. Takenish, and J. Fukumoto : *Nippon Nogei Kagaku Kaishi* **45**, 253 (1971)
  - 24) Adams G.A. : *Can. J. Chem.* **30**, 698 (1952)
  - 25) Ehrenthal, I., R. Montgomery, and F. Smith : *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5509 (1954)
  - 26) Aspinall, G.O. and E.G. Meek : *J. Chem. Soc.* 3830 (1956)
  - 27) Bishop, C.T. : *Can. J. Chem.* **31**, 134 (1953)
  - 28) Adams, G.A. : *Can. J. Chem.* **32**, 186 (1954)
  - 29) Aspinall, G.O. and K.C.B. Wilkie : *J. Chem. Soc.* 1072 (1956)
  - 30) Perlin A.S. : *Cereal Chem.* **28**, 370 (1951)
  - 31) Takenishi, S. and Y. Tsujisaka : *Agr. Biol. Chem.* **37**, 1385 (1973)
  - 32) Whistler, R.L. and B.D.E. Gaillard : *Arch. Biochem. Biophys.* **93**, 332 (1961)
  - 33) Whistler, R.L. and W.M. Corbett : *J. Org. Chem.* **21**, 694 (1956)
  - 34) Montgomery, R. and F. Smith : *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 695 (1957)
  - 35) Adams, G.A. and C.T. Bishop : *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2842 (1956)
  - 36) Schmorak, J., C.T. Bishop, and G.A. Adams : *Can. J. Chem.* **35**, 108 (1957)
  - 37) Aspinall, G.O. and R.J. Ferrier : *J. Chem. Soc.* 4188 (1957)
  - 38) Aspinall, G.O., E.L. Hirst, and R.S. Mahomed : *J. Chem. Soc.* 1734 (1954)
  - 39) Bouveng, H.O., P.J. Garegg, and B. Lindberg : *Acta Chem. Scand.* **14**, 742 (1960)
  - 40) Bouveng, H.O. : *Acta Chem. Scand.* **15**, 87 (1961)
  - 41) Bouveng, H.O. : *Acta Chem. Scand.* **15**, 96 (1961)
  - 42) Jones, J.K.N. and T.J. Painter : *J. Chem. Soc.* 573 (1959)
  - 43) Adams, G.A. : *Can. J. Chem.* **35**, 556 (1957)
  - 44) Percival, E.G.V. and S.K. Chanda : *Nature* **166**, 787 (1950)
  - 45) Bjordal, H., K.E. Ericksson, P.T. Garegg, B. Lindberg, and B. Swan : *Acta Chem. Scand.* **19**, 2309 (1965)
  - 46) Timell, T.E. : in "Advances in Carbohydrate Chemistry", Academic Press vol.19, 1964, p.247
  - 47) Aspinall, G.O., R.B. Rashbrook, and G. Kessler : *J. Chem. Soc.* 215 (1958)
  - 48) Meier, H. : *Biochim. Biophys. Acta.* **28**, 229 (1958)
  - 49) Mills, A.R. and T.E. Timell : *Can. J. Chem.* **41**, 1389 (1963)
  - 50) Koolman, P. and G.A. Adams : *Can. J. Chem.* **39**, 886 (1961)
  - 51) Adams, M.F. and C. Douglas : *Tappi* **46**, 544 (1963)
  - 52) Hoppe-Seyler, F. : *Z. Physiol. Chem.* **13**, 66 (1889)
  - 53) Sorensen, H. : *Nature* **172**, 305 (1953)
  - 54) Sorensen, H. : *Nature* **176**, 74 (1955)
  - 55) Sorensen, H. : *Nature* **177**, 846 (1956)
  - 56) Sasaki, T., Ehime Daigaku Nogakubu Kiyo **15**, 71 (1971)
  - 57) Iwamoto, T., T. Sasaki, and M. Inaoka : *Mem. Ehime Univ.* **17**, 13 (1973)
  - 58) Iwamoto, T., T. Sasaki, and M. Inaoka : *Mem. Ehime Univ.* **17**, 185 (1973)
  - 59) Fukumoto, J., Y. Tsujisaka, and S. Takenishi : *J. Agr. Chem. Soc. (Japan)* **44**, 447 (1970)
  - 60) Whistler, R.L. and M. Masak : *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1241 (1955)
  - 61) Takenish, S. : *Osaka Shiritsu Kogyo Kenkyusho Hokoku* **51**, 1 (1975)
  - 62) Dekker, R.F.H. and G.N. Richards : *Carbohydr. Res.* **39**, 97 (1975)
  - 63) Dekker, R.F.H. and G.N. Richards : *Carbohydr. Res.* **42**, 107 (1975)
  - 64) Toda, S., H. Suzuki, and K. Nisizawa : *Hakko Kagaku Zasshi* **49**, 449 (1971)
  - 65) Hashimoto, Y. : *Nippon Nogei Kagaku Kaishi* **45**, 147 (1971)

- 66) Sorensen, H. : *Physiol. Plant* **5**, 183 (1952)
- 67) Takenishi, S. and T. Tsujisaka : *J. Ferm. Technol.* **51**, 548 (1973)
- 68) Takahashi, M. and Y. Hashimoto : *Hakko Kogaku Zasshi* **41**, 181 (1963)
- 69) Takahashi, M. and Y. Hashimoto : *Hakko Kogaku Zasshi* **41**, 116 (1963)
- 70) Iizuka, H. and T. Kawaminami : *Agr. Biol. Chem.* **29**, 520 (1965)
- 71) Iizuka, H. and T. Kawaminami : *Agr. Biol. Chem.* **33**, 1257 (1969)
- 72) Fogarty, W.M. and O.P. Ward : *Biochem. Soc. Trans.* **1**, 260 (1973)
- 73) Kawaminami, T. and H. Iizuka : *Agr. Biol. Chem.* **33**, 1787 (1969)
- 74) Simpson, F.J. : *Can. J. Microbiol.* **2**, 28 (1956)
- 75) Clermont, S., M. Charpentier, and F. Percheron : *Bull. Soc. Chim. Biol.* **52**, 1481 (1970)
- 76) Lyr, H. : *Z. Allgem. Mikrobiol.* **12**, 135 (1972)
- 77) Dekker, R.F.H. and G.N. Richards : in "Advanced in Carbohydrate Chemistry" R.S. Tipson and D. Horton, eds., Academic Press, vol. **32**, 1976, p.227
- 78) Biely, P., Z. Kratky, M. Vrsanska, and D. Urmanilova : *Eur. J. Biochem.* **108**, 323 (1980)
- 79) Nakanishi, K. and T. Yasui : *Agric. Biol. Chem.* **44**, 1885 (1980)
- 80) Yasui, T. K. Nakanishi, and T. Kobayashi : *Hakkokogaku* **58**, 79 (1980)
- 81) Gorbacheva, I.V. and N.A. Rodionova : *Biochim. Biophys. Acta.* **484**, 79 (1977)
- 82) Hashimoto, S., T. Muramatsu, and M. Funatsu : *Agr. Biol. Chem.* **35**, 501 (1977)
- 83) Fukui, S. and M. Sato : *Bull. Agr. Chem. Soc. (Japan)* **21**, 392 (1957)
- 84) Claeysens, M., F.G. Loontjens, K. Kersters-Hilderson, and C.K. De Bruyne : *Enzymologia* **40**, 177 (1971)
- 85) Sasaki, T. and M. Inaoka : *Mem. Ehime Univ.* **12**, 149 (1967 a)
- 86) Sasaki, T. and M. Inaoka : *Mem. Ehime Univ.* **12**, 157 (1967 b)
- 87) Toda, S., H. Suzuki, and K. Nisizawa : *J. Ferm. Technol.* **48**, 580 (1980)
- 88) Yamane, K., H. Suzuki, and K. Nisizawa : *J. Biochem.* **67**, 19 (1970)
- 89) Hurst, P.L., J. Nielsen, P.A. Sullivan, and M.G. Shepherd : *Biochem. J.* **165**, 33 (1977)
- 90) Hurst, P.L., P.A. Sullivan, and M.G. Shepherd : *Biochem. J.* **169**, 389 (1978)
- 91) Erikson, K.E. and B. Pettersson : *Int. Biodetn. Bull.* **7**, 115 (1971)
- 92) John, M., B. Schmidt, and J. Schmidt : *Can. J. Biochem.* **57**, 125 (1979)
- 93) Reilly, P.J. : "Enzyme Technology in the Utilization of Agricultural Wastes" ISU-ERI-Ames-77312, ERI Proj. 1134S (1977)
- 94) King, N.J. and D.B. Fuller : *Biochem. J.* **108**, 571 (1968)
- 95) Reilly, P.J. : The Conversion of agricultural by-products to sugars, ISU-ERI-Ames-80062, Proj. 1295, October (1979)
- 96) Han M.H. and Y.D. Choi : KIST Report Project No.78.2001.2, May 1980, p.279
- 97) Kaji, A., K. Tagawa, and K. Matsubara : *Agr. Biol. Chem.* **31**, 1023 (1967)
- 98) Kaji, A. and K. Tagawa : *Biochim. Biophys. Acta*, **207**, 456 (1970)
- 99) Kaji, A. and O. Yoshihara : *Biochim. Biophys. Acta* **250**, 367 (1971)
- 100) Tagawa, K. : *Kagawa Daigaku Nogakubu Gakuzyutu Hakoku* **21**, 186 (1970)
- 101) Emi, S. and T. Yamamoto : *Agr. Biol. Chem.* **36**, 1945 (1972)
- 102) Emi, S., J. Fukumoto, and T. Yamamoto : *Agr. Biol. Chem.* **35**, 1891 (1971)
- 103) Hashimoto, Y., Y. Tsujisaka, and J. Fukumoto : *Nippon Nogei Kagaku Kaishi* **43**, 831 (1969)
- 104) Eriksson, K.E. and M. Winell : *Acta Chem. Scand.* **22**, 1924 (1968)
- 105) Tsujisaka, Y., K. Hiyama, S. Takenish, and J. Fukumoto : *Nippon Nogei Kagaku Kaishi* **46**, 155 (1972)
- 106) Emi, S., J. Fukumoto, and T. Yamamoto : *Agr. Biol. Chem.* **36**, 991 (1972)
- 107) Hashimoto, Y. : *Nippon Nogei Kagaku Kaishi* **44**, 287 (1970)

- 108) Takenish, S., Y. Tsujisaka, and J. Fukumoto : *J. Biochem.* **73**, 335 (1973)
- 109) Kawaminami, T. and H. Iizuka : *J. Ferment. Tech.* **48**, 169 (1970)
- 110) Kersters-Hilderson, H., F.G. Loontjens, M. Claeysens, and C.K. DeBryne : *Eur. J. Biochem.* **7**, 434 (1969)
- 111) Fukuda, M., T. Muramatsu, and F. Egami : *J. Biochem.* **65**, 191 (1969)
- 112) Wijnendaele, F.V. and C.K. DeBryne : *Carbohydr. Res.* **14**, 189 (1970)
- 113) Kersters-Hilderson, H., M. Claeysens, F.G. Loontjens, A. Krynski, and C.K. DeBryne : *Eur. J. Biochem.* **12**, 403 (1970)
- 114) Iwamoto, T., T. Sasaki, and M. Inaoka : *Mem. Ehime Univ.* **17**, 13 (1972)
- 115) Claeysens, M., E.V. Leemputten, F.G. Loontjens, and C.K. DeBryne : *Carbohydr. Res.* **3**, 32 (1966)
- 116) Kim, K., Y.H. Kim, and D.H. Chung : *Korean J. Appl. Microbiol. Bioeng.* **2**, 133 (1974)
- 117) Chung, D.H. and K.H. Lee : *J. Korean Agri. Chem. Soc.* **15**, 207 (1972)
- 118) Woo, C.M. and S.R. Lee : *Korean J. Food Sci. Technol.* **4**, 300 (1972)