

## 微生物产生的木聚糖酶的功能和应用

朱 静 严自正

(中国科学院微生物研究所 北京 100080)

**摘 要** 木聚糖是一种异质多糖,主要由木糖和阿拉伯糖组成。微生物产生的木聚糖酶来源广泛,能将木聚糖水解为木寡糖和D-木糖。该酶具有极大的应用价值,如可用于纸浆的漂白以减少环境污染,也可将造纸工业及农业废料中的木聚糖转化为D-木糖。

**关键词** 微生物,木聚糖酶,功能,应用

木聚糖是植物半纤维素的重要组分,它是自然界继纤维素之后含量第二丰富的可更新的多糖。它存在于陆生植物的细胞壁中以及植物的几乎所有部位。木聚糖的主要成分是D-木糖,一种五碳糖,能被最简单的“化学工厂”微生物细胞转化成单细胞蛋白和各种化学燃料<sup>[1]</sup>。

在由木材制浆过程中,释放出含有大量木聚糖的工业废料,这些废料被倾倒进河流与湖泊中,沉积下来,造成严重的生态破坏。在农业废弃物中也存在有大量的木聚糖。因此,将木聚糖转化成有用的产品,一则加强了加工处理木质纤维素的整体经济,二则开辟出一条从可更新资源获得能量的新途径。

通过酸水解或酶水解可将木聚糖转化成单糖,酸水解速度快,但伴随有毒性化合物产生,对随后的微生物发酵过程有影响。因此,发展高效的酶水解法为处理半纤维素废料提供了新的前景,这也是生物工程工作者必将面临的一种挑战。

### 1 木聚糖的结构

木聚糖的结构变化范围很大,从仅由 $\beta$ -1,4-糖苷键连接的多聚木糖线性分子到高度分枝的异质多糖,前者很难分离得到,通常的木聚糖都含有2~4种不同的糖单体<sup>[2]</sup>。Aspinall<sup>[3]</sup>的研究表明,木聚糖含有85%~89%的D-木糖残基,少量的L-阿拉伯糖残基及微量的葡萄糖醛酸残基。木聚糖的一些主要结构特征见图1<sup>[3]</sup>。木聚糖的主链与纤维素很类似,只是其单体为D-木糖而非D-葡萄糖。L-呋喃阿拉伯糖连在D-木糖残基的0-3位上,D-葡萄糖醛酸或4-O-甲基-D葡萄糖醛酸连在0-2位上构成分枝<sup>[4]</sup>。所有的侧链糖均由 $\alpha$ -糖苷键连接。木聚糖的来源不同,其分枝程度不同。

几种木材来源的木聚糖,特别是硬木木聚糖,是乙酰化的。例如,桦木木聚糖,每2个D-木糖含有至少1个乙酰基团,乙酰化多发生在0-3位而不是0-2位。也有报道一个D-木糖单位被双重乙酰化的<sup>[4]</sup>。乙酰基团的存在,使得木聚糖的水中的溶解度大大增加。

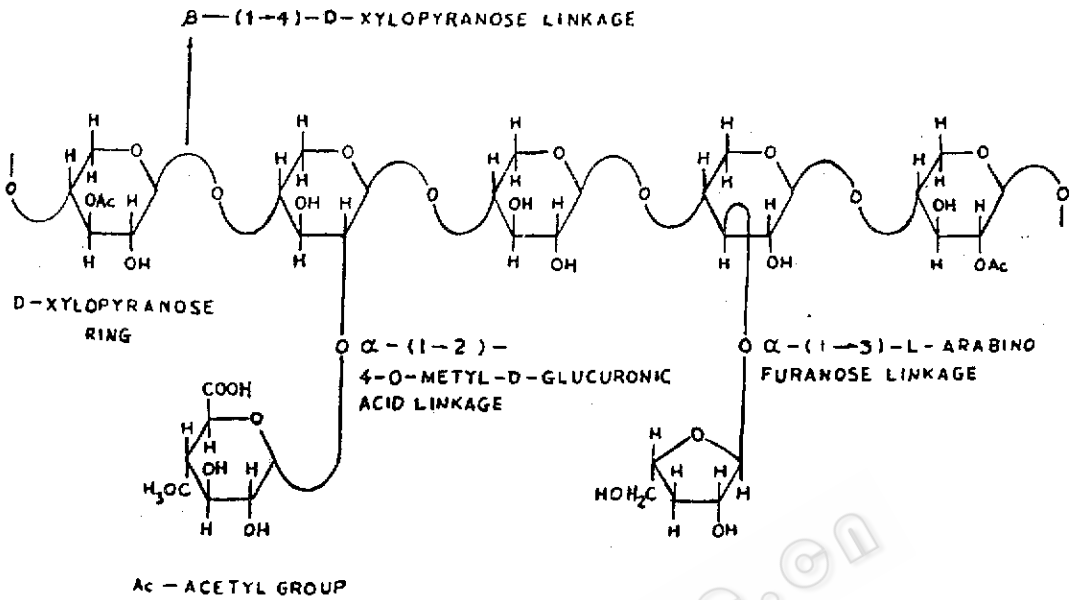


图 1 木聚糖的结构  
Fig. 1 Xylan structure

## 2 微生物木聚糖酶

具有分枝的乙酰化木聚糖的完全水解需要几种水解酶共同作用(图1),作用于主链的有两种酶: $\beta$ -1,4-木聚糖酶(1,4- $\beta$ -D-xylan xylanohydrolase; EC 3.2.1.8)和 $\beta$ -木糖苷酶(1,4- $\beta$ -D-xylan xylohydrolase; EC 3.2.1.37)。一般而言,前者从主链内部作用于木糖苷键,而后者作用于木寡糖的末端,释放出木糖残基。虽然许多木聚糖酶都能水解木聚糖或木寡糖释放出木糖,但仅 $\beta$ -木糖苷酶能水解木二糖。

许多细菌,酵母和真菌都可产生木聚糖酶,研究得较为清楚的有 *Bacillus circulans* WL12, *Bacillus coagulans*, *Bacillus* sp. 11-1 S, *Bacillus* sp. W-1, *Streptomyces* sp. KT-23, *Streptomyces lividans*, *Streptomyces* T 7, *Cryptococcus flavus*, *Aspergillus* sp., *Aspergillus niger*, *Fusarium avenaceum*, *Schizophyllum commune*, *Trichoderma harzianum*, *Trichoderma koningii*, *Trametes hirsuta*<sup>[8]</sup>。

微生物常常产生不止一种类型的木聚糖酶,它们的底物结合位点不同,对多糖骨架上连续的未取代木糖残基的数目要求不同。例如,从 *Aspergillus niger* 11<sup>[5]</sup> 的培养滤液中纯化出5种不同类型的木聚糖酶,从 *Trichoderma harzianum*<sup>[6]</sup> 中得到3种。造成多型性的原因很多,或是由于蛋白酶的部分水解<sup>[7]</sup>,或是由于不同程度的糖基化和酰胺化<sup>[8]</sup>,或者它们根本就是不同基因的产物<sup>[9]</sup>。

释放侧链糖的酶有 $\alpha$ -L-阿拉伯呋喃糖苷酶, $\alpha$ -葡萄糖醛酸酶或在降解乙酰化木聚糖时起作用的酶,对这些酶的了解相对少些。Takenishi 和 Tsujisaka<sup>[10]</sup>认为某些木聚糖酶本身就具有 $\alpha$ -L-阿拉伯呋喃糖苷酶活性; $\alpha$ -葡萄糖醛酸酶由一些噬热菌<sup>[11]</sup>产生;负责乙

酰化木聚糖脱乙酰化的酯酶在真菌的纤维素酶系统中发现<sup>[12]</sup>。

水解木聚糖的各种酶类除对作用的链的性质要求不同外，它们在细胞中的定位也不同。多聚木糖不能进入细胞，因此木聚糖酶和酯酶（可能也有其它糖苷酶）由细胞分泌后便进入周围的基质中去。胞外木聚糖降解的主要产物是木寡糖，也存在其它产物，包括乙酸，L-阿拉伯糖，D-葡萄糖醛酸或 4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸和 D-木糖。在木聚糖酶与木糖苷酶的共同作用下，线性木寡糖被水解为 D-木糖，分枝木寡糖被部分水解为 D-木糖。在一些细菌和酵母中，木糖苷酶是与细胞相联系的，它以可溶形式存在于细胞质中<sup>[13]</sup>，在这些微生物中，木寡糖在水解前必须进入到细胞中去。

### 3 木聚糖酶的应用

#### 3.1 生物漂白

木聚糖酶可作为生物漂白剂用于造纸工业<sup>[14]</sup>。在化学或机械制浆过程中，大部分木质素可从木材或其它粗原料的纤维素纤维中除去，但还残留大约 3%~12%，这部分残留的木质素会造成纸浆褐色，并降低纸张的强度。传统的化学漂白法是采用多步骤的氯/二氧化氯漂白及碱提取来去掉木质素，在废水中会有大量含氯的、有毒的、强烈致癌致畸的物质，造成环境的严重污染。而木聚糖酶提供了一个有效的、低成本的方法来降低或去除氯的用量，且只需少量改变设备和工艺。在生物漂白过程中加入少量木聚糖酶，可促进随后的化学漂白，并大大减少氯的用量。木聚糖酶还可用于其它加氧、臭氧或过氧化氢的漂白工艺。用木聚糖酶进行生物漂白的机理还不清楚，但

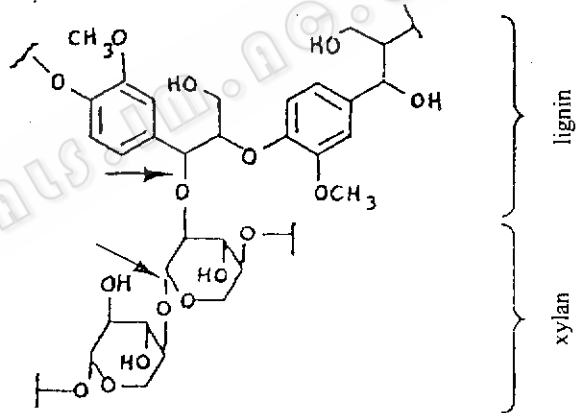


图 2 木质素-木聚糖复合体的结构

Fig. 2 Lignin-xylan structure

比较普遍被人们接受的是由 Reid 等人<sup>[15]</sup>提出的理论，部分木聚糖与残留的木质素间以化学键相连，即存在着木质素-木聚糖复合体（图 2）<sup>[16]</sup>。以这种形式存在的木质素难以漂白，而木聚糖酶使得这些复合体中的木聚糖部分降解，进而有利于后续漂白药剂对木质素进行漂白。

#### 3.2 生物转化

在纤维素水解酶类和木聚糖酶的共同作用下，造纸工业废料及农业废弃物中的木聚糖可被转化为 D-木糖单体。而 D-木糖又可被细菌，酵母，及真菌转化成有价值的燃料和化工原料<sup>[17]</sup>。各种微生物利用 D-木糖的能力存在很大区别，细菌的酶系统可特异的将 D-木糖转化成多种产物<sup>[18]</sup>，包括醇类（丁醇，乙醇，异丙醇，2，3-丁二醇）；有机酸（乙酸，丁酸，延胡索酸，乳酸）；多元醇（阿拉伯醇，丙三醇，木糖醇）；酮类（丙酮）；或气体（甲烷，二氧化碳，氢气）。其中，许多产物还可进一步转化成更高级的燃料，以及

作为生产大量有价值的化工产品如合成橡胶, 聚酯塑料等的原料。

### 3.3 其它用途

木聚糖酶在纤维素酶和果胶酶的存在下, 可用于果汁的澄清<sup>[4]</sup>, 制备食品增稠剂糊精<sup>[20]</sup>, 以及加工植物纤维材料如亚麻和大麻<sup>[4]</sup>。木聚糖酶还可作为添加剂加入到动物饲料中去<sup>[19]</sup>, 它可将动物饲料中的木聚糖部分水解, 使得与其相连的纤维素更易被瘤胃消化, 从而改进饲料的营养价值。

有关各种应用的经济可行性和市场还不能确定, 但可以肯定的是, 木聚糖酶的应用将大大依靠其适应性, 通过诱变、基因工程或蛋白质工程可以提高酶的水解效率、作用专一性以及稳定性。总之, 基础研究的不断进步将使得木聚糖酶的生物技术开发更为有效。

### 参 考 文 献

- [1] Robert W D, Grant S J, Critic Res Microbiol, 1982, 10: 203~228.
- [2] Bastawde K B. World J Microbiol Biotechnol, 1992, 8: 353~368.
- [3] Aspinall G O. Adv Carbohydr Chem Biochem, 1959, 14: 429~468.
- [4] Biely P. Trends in Biotechnology, 1985, 3: 286~290.
- [5] John M, Schmidt J. Can J Biochem, 1979, 57: 125~134.
- [6] Tan L O L, Wong K K Y, Saddler J N. Enzyme Microb Technol, 1985, 7: 431~436.
- [7] Fukusaki E, Panbangren W, Shinmyo A *et al*, FEBS Lett., 1984, 171: 197~201.
- [8] Berenger J F, Frixon C, Bigliardi J *et al*. Can J Microbiol, 1985, 31: 635~643.
- [9] Wong K K Y, Tan L U L, Saddler J N *et al*. Can J Microbiol., 1986, 32: 570~576.
- [10] Takenishi S, Tsujisaka Y. Agric Biol Chem, 1975, 39: 2315~2323.
- [11] Wiegel J, Mothershed C P, Pul J. Appl Environ Microbiol, 1985, 49: 656~659.
- [12] Biely P, Puls J, Schneider H. FEB Lett, 1985, 186: 80~84.
- [13] Reese E T, Maguire A, Parrish F W. Can J Microbiol, 1973, 19: 1065~1074.
- [14] Wick C B. Neurobiotechnology, 1994, 14: 10~11.
- [15] Reid I D. Miscellaneous Reports, Paprican, Canada. July 1990.
- [16] Raice M G. Biotechnol Bioengr, 1988, 32: 235~239.
- [17] Magee R J, Kosaric N. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, 1984, 32: 61~93.
- [18] Horecker B L. Pentose Metabolism in Bacteria. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1962.
- [19] Woodward J. Top Enzyme Ferment Biotechnol, 1984, 8: 9~30.
- [20] Thompson N S. Hemicellulose as a biomass resource. In E. J. Soltes (ed.), Wood and Agricultural Residues. Research on Use for Feed, Fuels, and Chemicals. Academic Press. Inc., New York., 1983, p. 101~119.

## Functions and Applications of Microbial Xylanase

Zhu Jing Yan Zizheng

(Institute of Microbiology, Academia Sinica, Beijing 100080)

**Abstract** Xylans are heteropolymers consisting principally of xylose and arabinose. Microbial xylanases occur in various microorganisms and can hydrolyze xylans into xylooligosaccharides and D-xylose. The industrial applications of the microbial xylanases include mainly two aspects, one is the enhancing of pulp bleaching so as to reduce the environment pollution and the other is the conversion of xylan to D-xylose in the wastes of the paper-pulp industry and agriculture.

**Key words** Microorganism, xylanase, function, application