

УДК 577.579.6.582

РАСТИТЕЛЬНОЙ ПОЛИСАХАРИД КСИЛОГЛЮКАН И ФЕРМЕНТЫ, ЕГО ГИДРОЛИЗУЮЩИЕ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

© А.В. Завьялов¹, С.В. Рыков¹, Н.А. Лунина², В.И. Сушкова¹, С.В. Яроцкий¹, О.В. Березина^{1*}

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт» – Государственный научно-исследовательский институт генетики и селекции промышленных микроорганизмов, 1-й Дорожный проезд, 1, Москва, 117545 (Россия), e-mail: mashchenko@yandex.ru

² Институт молекулярной генетики РАН, площадь академика Курчатова, 2, Москва, 123182 (Россия)

Различные виды растительного сырья находят широкое применение в целлюлозно-бумажной, текстильной, пищевой, сельскохозяйственной отраслях промышленности, фармакологии. Одной из проблем использования комплексного растительного сырья является малая изученность составляющих его связующих гликанов и отсутствие эффективных ферментных препаратов для их гидролиза. Ксилоглюкан – основной структурный и запасающий полисахарид всех двудольных и многих однодольных растений. Ксилоглюкан – разветвленный полисахарид, основу которого составляют целлотетрозные блоки, соединенные β -1,4-связями и декорированные короткими боковыми цепями, состоящими из ксилозы, галактозы, арабинозы, фукозы и некоторых других остатков. Характер и порядок чередования боковых цепей видоспецифичен и может изменяться в процессе роста клетки, порождая многообразие структурных типов ксилоглюкана. В целом, структура ксилоглюкана зависит от таксономического положения растения.

Гидролиз ксилоглюкана – необходимое условие в процессе конверсии растительной биомассы в продукты с высокой добавочной стоимостью. Многообразие структурных типов ксилоглюкана создает сложности в подборе ферментов для его гидролиза. Ксилоглюканазы в составе мультиферментных комплексов могут быть использованы для высокоэффективной деструкции полисахаридов растительной биомассы в ферментируемые сахара для биотехнологии, а также для улучшения качества кормов. Исследование ксилоглюканаз необходимо для разработки способов защиты растений от патогенных микроорганизмов, использующих эти ферменты для проникновения в растительные ткани.

В данной статье обсуждаются особенности строения ксилоглюканов разных таксономических групп в эволюционном аспекте и сделан обзор ксилоглюканаз с целью предложения наиболее эффективных ферментных препаратов для гидролиза комплексного растительного сырья.

Ключевые слова: обзор, растительная биомасса, первичная клеточная стенка, гемицеллюлозы, ксилоглюкан, семейства гликозил-гидролаз, гликозил-трансферазы, ксилоглюканазы.

Завьялов Артем Валерьевич – аспирант,
e-mail: lab12@genetika.ru

Рыков Сергей Викторович – кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории технологического развития, e-mail: enterru@yandex.ru

Лунина Наталья Александровна – кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории белковой инженерии, e-mail: lunina@img.ras.ru

Сушкова Валентина Ивановна – доктор биологических наук, научный консультант лаборатории технологического развития, e-mail: sushkovaval@mail.ru

Яроцкий Сергей Викторович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией технологического развития, e-mail: yarotsky@genetika.ru

Березина Оксана Валентиновна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории технологического развития, e-mail: mashchenko@yandex.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», соглашение о предоставлении субсидии № 14.628.21.0001, уникальный идентификатор соглашения – RFMEF162814X0001.

Введение

Ксилоглюкан – один из основных полисахаридов первичной клеточной стенки I типа, характерной для всех двудольных и ряда однодольных растений (например, *Lilianaе*, *Aranae*) [1, 2].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Первичная клеточная стенка, присущая молодым физиологически недифференцированным клеткам, представляет собой двухфазную систему, состоящую из жесткого целлюлозного каркаса, погруженного в гелеобразный матрикс [3]. Являясь основным компонентом матрикса в первичной клеточной стенке I типа, ксилоглюкан обволакивает микрофибриллы целлюлозы мономолекулярным слоем, образуя с ними водородные связи. Содержание ксилоглюкана в первичной клеточной стенке двудольных достигает 25%; доля пектиновых веществ и глюкуроноарабиноксиланов, образующих с ксилоглюканом гликозидные связи, составляет 35 и 5% соответственно; массовая доля целлюлозы составляет в среднем 30% [2, 4]. В первичной клеточной стенке II типа, характерной для однодольных коммелиновидной группы, в которую входят злаки (*Poanae*) и родственные надпорядки (*Arecanae*, *Commelinanae*, *Bromelianae*, *Zingiberanae*, *Juncanae*), содержание ксилоглюкана составляет в среднем 4%, а основными гемицеллюлозами матрикса являются глюкан со смешанным типом связей и глюкуроноарабиноксилан, доля каждого из которых достигает 30% от общей массы клеточной стенки [1, 2].

В период роста клетки доля полисахаридов в первичной оболочке составляет 90%, лигнин отсутствует либо обнаруживается в малых количествах (до 5%). После достижения клеткой определенных размеров начинается формирование вторичной оболочки путем отложения новых слоев на первичной оболочке. Лигнификация начинается сначала в первичной оболочке, затем в межклеточном слое и в дальнейшем во вторичной оболочке. В сформировавшихся клеточных стенках доля лигнина в срединной пластинке и первичной оболочке древесины составляет 60–90%, а в районе вторичной стенки – 12–20%. Вторичная оболочка растительных клеток практически не содержит ксилоглюкана. Доля первичной клеточной стенки в одревесневших растениях невелика. Например, в ранней древесине сосны она составляет 2% от общей массы клеточной стенки [5].

Помимо структурной, ксилоглюкан выполняет запасную функцию, накапливаясь в семенах таких растений, как *Tamarindus indica* (*Fabaceae*, Lindl) – тамаринд индийский, или *Tropaeolum majus* (*Tropaeolaceae*, Juss. ex DC) – настурция большая [6, 7]. Кроме того, фукозосодержащие олигосахариды ксилоглюкана выполняют в растительной клетке регуляторную функцию, являясь антагонистами гормона ауксина [7, 8].

В статье рассматриваются особенности строения ксилоглюканов разных таксономических групп в эволюционном аспекте; сделан обзор ксилоглюканаз, синтезируемых различными организмами с целью выбора наиболее эффективных ферментных препаратов и их продуцентов; обсуждаются биотехнологические аспекты применения ксилоглюканаз.

Структура ксилоглюкана из различных растительных источников

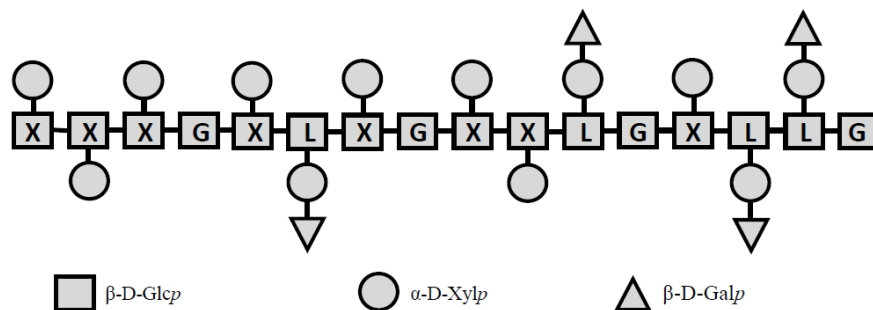
Ксилоглюкан – разветвленный полисахарид, основная цепь молекулы которого состоит из 300–3000 остатков D-глюкопиранозы, соединенных β -1,4-связями. До 75% остатков D-глюкопиранозы образуют α -1,6 связи с остатками D-ксилопиранозы, часть из которых может быть соединена β -1,2 связями с остатками D-галактопиранозы или α -1,2 связями с остатками L-арабинофуранозы. Некоторые остатки D-галактопиранозы могут быть соединены α -1,2 связями с остатками L-фукопиранозы (табл. 1). Помимо этого, встречаются менее распространенные варианты, например, модификация D-ксилопиранозы одновременно остатками L-арабинопиранозы (α -1,2 связь) и D-галактопиранозы (β -1,4 связь). Остатки D-глюкопиранозы, D-галактопиранозы или L-арабинофуранозы могут быть ацетилированы [9]. Для обозначения боковых цепей ксилоглюкана разработана упрощенная номенклатура, согласно которой незамещенные остатки глюкозы обозначаются буквой G; остатки глюкозы, модифицированные ксилотетрозой – буквой X; остатки, содержащие заместители ксилозилгалактозу и ксилозиларабинозу обозначаются буквами L и S соответственно; боковая цепь, модифицированная фукозой, обозначается буквой F и т.д. (табл. 1) [9, 10].

В большинстве случаев молекула ксилоглюкана состоит из регулярно повторяющихся структурных блоков, содержащих замещенные и незамещенные остатки глюкозы. Например, хорошо изученный ксилоглюкан из семян *T. indica* состоит из гепта-, окта- и нона-сахаридов XXXG, XLXG, XXLG, XLLG, в основе которых лежит целлотетроза (рис. 1).

Характер боковых цепей и порядок чередования моноблоков ксилоглюкана видоспецифичен и, кроме того, может изменяться в процессе роста клеточной стенки, порождая многообразие структурных типов этого полисахарида [2].

Таблица 1. Номенклатура олигосахаридов ксилоглюкана (по [9, 10])

Однобуквенное обозначение	Формула
G	β -D-Glcp
X	α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp
L	β -D-Galp(1 \rightarrow 2)- α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp
F	α -L-Fucp(1 \rightarrow 2)- β -D-Galp(1 \rightarrow 2)- α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp
U	β -D-Xylp(1 \rightarrow 2)- α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp
S	α -L-Araf(1 \rightarrow 2)- α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp
D	α -L-Arap(1 \rightarrow 2)- α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp
Y	β -D-GalAp(1 \rightarrow 2)- α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp
Z	α -L-Fucp(1 \rightarrow 2)- β -D-GalAp(1 \rightarrow 2)- α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp
E	α -L-Fucp(1 \rightarrow 2)- α -L-Arap(1 \rightarrow 2)- α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp
J	α -L-Galp(1 \rightarrow 2)- β -D-Galp(1 \rightarrow 2)- α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp
T	β -L-Araf(1 \rightarrow 3)- α -L-Araf(1 \rightarrow 2)- α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp
B	α -D-Xylp(1 \rightarrow 6) β -D-Xylp(1 \rightarrow 2) } - β -D-Glcp
A	α -D-Xylp(1 \rightarrow 6) α -L-Araf(1 \rightarrow 2) } - β -D-Glcp
C	α -D-Xylp(1 \rightarrow 6) α -L-Araf(1 \rightarrow 3)- β -D-Xylp(1 \rightarrow 2) } - β -D-Glcp
P	β -D-GalAp(1 \rightarrow 2) β -D-Galp(1 \rightarrow 4) } - α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp
Q	β -D-Galp(1 \rightarrow 4)- β -D-GalAp(1 \rightarrow 2) β -D-Galp(1 \rightarrow 4) } - α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp
M	α -L-Arap(1 \rightarrow 2) β -D-Galp(1 \rightarrow 4) } - α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp
N	α -L-Arap(1 \rightarrow 2) β -D-Galp(1 \rightarrow 6)- β -D-Galp(1 \rightarrow 4) } - α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp

Рис. 1. Ксилоглюкан из семян *T. indica*. G – β -D-Glcp; X – α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp; L – β -D-Galp(1 \rightarrow 2)- α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp

Ксилоглюкан распространен в растениях почти так же широко, как целлюлоза, но возник гораздо позже. Выход растений на сушу потребовал структурных изменений клеточной стенки, компенсирующих повышение веса тела в воздухе. Функциональная роль ксилоглюкана изначально заключалась в формировании и поддержании структуры первичной клеточной стенки. Поэтому ксилоглюкан отсутствует у водорослей и появляется только у мохообразных, которые являются древнейшими наземными растениями [11–13].

Ксилоглюканы низших растений отличаются разнообразием структур. Так, ксилоглюкан из *Marchantia polymorpha* (*Marchantiaceae*, Lindley) содержит повторяющийся мотив ксилозилирования XXGG с боковыми цепями X, L, P, Q. Ксилоглюкан из *Physcomitrella patens* (*Funariaceae*, Schwägr) состоит из моноблоков с мотивом ксилозилирования XXGG₃ и боковыми цепями X, L, M, N, P, Q. В состав ксилоглюканов плаунов (*Lycophytes*) входят моноблоки с мотивом ксилозилирования XXXG, XXGG или XXGG₂₋₅ и боковыми цепями X, L, D, F, E. Ксилоглюканы папоротников состоят из моноблоков с мотивом ксилозилирования XXXG (за исключением XXGG₂₋₃ у *Psilotum nudum* (*Psilotaceae*, J.W. Griff. & Henfr)), модифицированных боковыми цепями X, L, F, D, E, S, в зависимости от вида растений [14, 15]. Ксилоглю-

каны голосеменных обладают более упорядоченной структурой и не содержат в своем составе разветвленных боковых цепей, по сравнению с ксилоглоканами мхов, плаунов или папоротников. У большинства голосеменных регулярные строительные блоки ксилоглокана имеют мотив ксилозилирования XXXG, а боковые цепи представлены олигосахаридами X, L и F (табл. 1) [15, 16].

Среди однодольных растений – обладателей клеточной стенки второго типа – ксилоглокан обнаружен у представителей порядков *Alismatales*, *Asparagales*, *Dioscoreales*, *Liliales*, *Zingiberales*, *Pandanales*, *Arecales*, *Commelinales*, *Poales*. Для всех перечисленных порядков характерно наличие боковых цепей X, L и F. Однако у ксилоглоканов, выделенных из органов и тканей растений семейства *Poaceae* (Barnhart) – злаковые, например, колеоптилей *Avena sativa*, *Hordeum vulgare*, *Zea mays*, а также суспензии клеток *Oryza sativa*, в боковых цепях отсутствует фукоза. В листовых пластинках *Festuca arundinacea*, *Lolium multiflorum*, *Lolium perenne*, колеоптилях *Triticum aestivum*, молодых растениях *Hordeum vulgare*, проростках *Z. mays* и *O. sativa* обнаружен ксилоглокан, боковые цепи которого представлены только ксилозой [15–17]. Ксилоглоканы многих однодольных отличаются неупорядоченностью расположения боковых цепочек из ксилозы, и могут состоять из блоков с мотивами ксилозилирования XXGG₂₋₃, XXGG₂₋₄, XXGG₂₋₅, XXGG₃, XG, XXG, XGGG, XXXGG, при этом особенно разнообразны мотивы ксилоглоканов злаков [9].

У цветковых растений наиболее детально были исследованы ксилоглоканы двудольных, принадлежащих к порядкам мальвоцветные (*Malvales*), мальпигиецветные (*Malpighiales*), розоцветные (*Rosales*), гвоздичные (*Caryophyllales*), бобоцветные (*Fabales*), сложноцветные (*Asterales*), зонтикоцветные (*Apiales*), верескоцветные (*Ericales*), миртоцветные (*Myrtales*), капустоцветные (*Brassicales*), губоцветные (*Lamiales*), пасленовые (*Solanales*), геранецветные (*Geraniales*), сапиндоцветные (*Sapindales*), горецавкоцветные (*Gentianales*), камнеломкоцветные (*Saxifragales*) [2, 5, 9].

Основным мотивом гликозилирования ксилоглоканов двудольных является XXXG. Исключения составляют ксилоглоканы из *Hymenaea courbaril* (F.) – пор. бобовые, которые помимо XXXG, содержат мотивы ксилозилирования XXXXG (семядоли, семена, листья) и XXXXXG (семена) [17–19]. Фруктовая мякоть *Argania spinosa* (*Sapotaceae*, Juss) – пор. верескоцветные, содержит ксилоглокан с мотивом ксилозилирования XXGG [20].

Ксилоглокан из клеточной культуры *Nicotiana plumbaginifolia* (*Solanaceae*, Juss), пор. пасленовые, представлен мотивами ксилозилирования XXGG и XXGG₃, а листья *Nicotiana tabacum* (S.) и *Capsicum annuum* (S.), клеточная культура и незрелые плоды *Solanum lycopersicum* (S.) содержат ксилоглокан с мотивом XXGG [17, 21–23]. Мотив ксилозилирования XXGG₃ характерен для ксилоглоканов из листьев *Ocimum basilicum* (*Lamiaceae*, Martinov) – пор. губоцветные, *Plantago major* (*Plantaginaceae*, Juss) – пор. губоцветные, и *Ipomoea purpurea* (*Convolvulus*, Linnaeus) – пор. пасленовые [17]. Боковые цепи ксилоглоканов двудольных представлены олигосахаридами X, L, F, J, U, Y, Z, S, T, A, B, C, а также ацетилированными формами L, F, J, S, G.

подавляющее большинство известных ксилоглоканов двудольных имеют в своем составе боковую цепь L, являясь, таким образом, галактоксилоглюканами [9]. Исключения составляют ксилоглоканы из листьев пасленовых *Capsicum annuum* (S.), *Nicotiana tabacum* (S.) и *Ipomoea purpurea* (S.), основная цепь которых декорирована только боковыми цепями X и S. Наличие боковой цепи S, содержащей арабинофуранозу, характерно для эволюционно близких порядков пасленовых, губоцветных и горецавкоцветных. У ксилоглоканов других цветковых растений боковая цепь S не обнаружена. В ксилоглокане из клеточной культуры *Solanum lycopersicum* (S.) имеется боковая цепь T, содержащая два остатка арабинофуранозы, а ксилоглокан из клеточной культуры *Acer pseudoplatanus* (*Sapindaceae*, Juss) – пор. сапиндоцветные, содержит боковые цепи A и C, также имеющие в своем составе арабинофуранозу [9].

Боковые цепи, содержащие фукозу, обнаружены во всех порядках двудольных растений, кроме губоцветных и эволюционно близких к ним пасленовых. *Nicotiana alata* – единственное растение сем. пасленовых, в зернах пыльцы которых содержится фукогалактоксилоглюкан [9]. Вероятно, возможность модифицировать боковые цепи ксилоглокана остатками фукозы была утрачена общим предком пасленовых и губоцветных.

Разнообразие структуры ксилоглоканов двудольных и однодольных растений может быть продемонстрировано на ряде примеров. Ксилоглокан, выделенный из плодов яблони домашней (сем. розоцветные) состоит из строительных моноблоков XXXG, XLXG, XXFG, XLFG в соотношении 4 : 2 : 3 : 4. Осо-

бенностью ксилоглоканов из растений порядка розоцветные является ацетилирование остатков галактозы в боковых цепях L и F (рис. 2).

Фукогалактоксилоглюкан, выделенный из клеточных культур и тканей *Arabidopsis thaliana* (*Brassicaceae*, Burnett), состоит из моноблоков XXXG, модифицированных боковыми цепями X, L и F, включая ацетилированные формы L и F. В корнях и корневых волосках этого растения обнаружен фукогалактоксилоглюкан, модифицированный боковыми цепями X, L, F, Y, Z [9, 27-29]. Рапс (*Brassica napus*) – растение семейства крестоцветных, семена которого содержат до 45% масла. Рапсовое масло используется для производства биодизеля, а жмых является крупнотоннажным промышленным отходом. Ксилоглокан, выделенный из оболочек семян рапса, представлен моноблоками с мотивами ксилозилирования XXGG и XXXG, декорированными галактозильными, фукозильными и арабинозильными остатками [30].

Фукогалактоксилоглюканы, состоящие из олигосахаридов XXXG, XXUG, XXLG, XXFG, XLFG, были выделены из плодов черники обыкновенной (*Vaccinium myrtillus*, *Ericaceae*, Juss, пор. верескоцветные) и хурмы восточной (*Diospyros kaki*, *Ebenaceae*, Gürke, пор. верескоцветные). Смородина черная (*Ribes nigrum*, *Grossulariaceae*, DC, пор. камнеломкоцветные) содержит фукогалактоксилоглюкан, состоящий из блоков XXXG, XXFG, XLFG, XLXG, XXLG, XLLG [2]. Фукогалактоксилоглюканы были выделены из культур клеток, семян, листьев, стеблей растений семейства бобовые (*Fabaceae*), например, *Pisum sativum*, *Phaseolus aureus*, *Phaseolus vulgaris*, *Glycine max* [18, 19, 31–34].

Арабиноксилоглокан, входящий в состав листьев растений семейства пасленовых *Nicotiana tabacum* (S.) и *Capsicum annuum* (S.), состоит из блоков AXGG, XAGG, AAGG, то есть содержит в боковых цепочках арабинозу при полном отсутствии галактозы и фукозы [17], (рис. 3).

Ксилоглокан из мякоти плодов *Olea europaea* (*Oleaceae*, Hoffmanns & Link) – оливы европейской из семейства масличных, входящего вместе с пасленовыми в порядок ясноткоцветные, состоит из повторяющихся мотивов XXSG и XLSG, при этом некоторые остатки арабинозы модифицированы ацетильными группами в положениях O-1 и O-2.

Основная цепь ксилоглокана клеточных стенок проростков риса модифицирована боковыми цепями, состоящими только из D-ксилозильных групп, присоединенных к C-6 глюкозильных остатков в соответствии с мотивами XXGG₃ или XGGG. Ксилоглокан из оболочек зерен риса представлен мотивами XG и XXG.

Ксилоглокан проростков ячменя с мотивом XXGGG не имеет в боковых цепях иных заместителей, кроме ксилозы, и несет значительно меньше замещающих остатков у основной цепи, чем ксилоглоканы из других источников (рис. 4) [7].

В оболочках зерна пшеницы ксилоглокан содержится в незначительных количествах. Будучи ассоциирован с арабиноксиланом, он соединен посредством сложной эфирной связи с рядом фенолосоединений (феруловой и п-кумаровой). Аналогичный полисахарид найден и в алейроновом слое зерна [2].

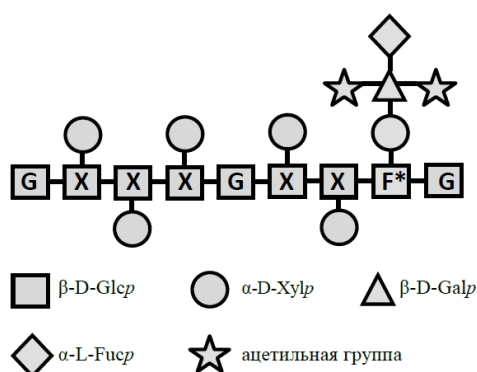


Рис. 2. Фукогалактоксилоглюкан клеточных стенок розоцветных [9, 24–26]. G – β-D-Glcp; X – α-D-Xylp(1→6)-β-D-Glcp; F* – ацетилированная форма F – α-L-Fucp(1→2)-β-D-Galp(1→2)-α-D-Xylp(1→6)-β-D-Glcp

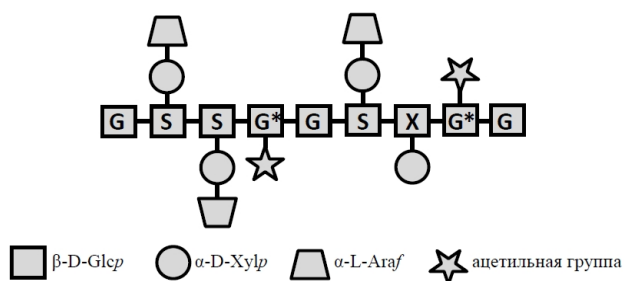


Рис. 3. Арабиноксилоглокан пасленовых [2]. G* – ацетилированная форма G – β-D-Glcp; X – α-D-Xylp(1→6)-β-D-Glcp; S – α-L-Araf(1→2)-α-D-Xylp(1→6)-β-D-Glcp

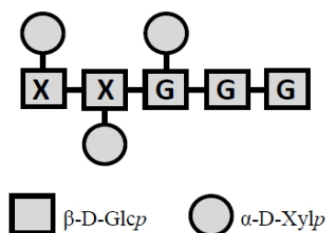


Рис. 4. Мотив ксилоглюкана, выделенного из проростков ячменя [7]. G – β -D-Glcp; X – α -D-Xylp(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp

Помимо ксилоглюканов структурного типа, входящих в состав клеточной стенки, имеются также запасные. К ним относятся ксилоглюканы, выделенные из семян таких растений, как *Tamarindus indica* (F.), *Tropeoleum majus* (T.), *Annona muricata* L. (*Annonaceae*, Juss), *Brassica campestris* (B.) и *Sinapis alba* (B.). Запасные ксилоглюканы в основном являются галактоксилоглюканами. Наиболее изученный из них – галактоксилоглюкан из семян тамаринда, состоящий из строительных блоков XXXG, XLXG, XXLG и XLLG [17].

Характер и степень ацетилирования остатков D-глюкопиранозы, D-галактопиранозы или L-арабинофуранозы в боковых цепях ксилоглюкана варьируют в широких пределах. Неразветвленный остаток Glu часто ацетилирован в положении O-6; концевой остаток Gal может быть ацетилирован в положениях O-3, O-4 и O-6. Один моносахарид может содержать сразу несколько ацетильных групп (рис. 2). Например, в ксилоглюкане суспензионной культуры клеток клена (*Acer pseudoplatanus*, S.) 50% остатков галактозы содержали одну ацетильную группу, 30% – две, а 20% – ни одной. При этом 60% ацетильных групп было присоединено в положении O-6, 20% – в O-4 и столько же в O-3. Кроме того, концевая ксилоза может быть модифицирована ферулоильной группой в положении O-5 [2, 13, 35].

В целом, структура ксилоглюканов первичной клеточной стенки зависит от таксономического положения растения (рис. 5).

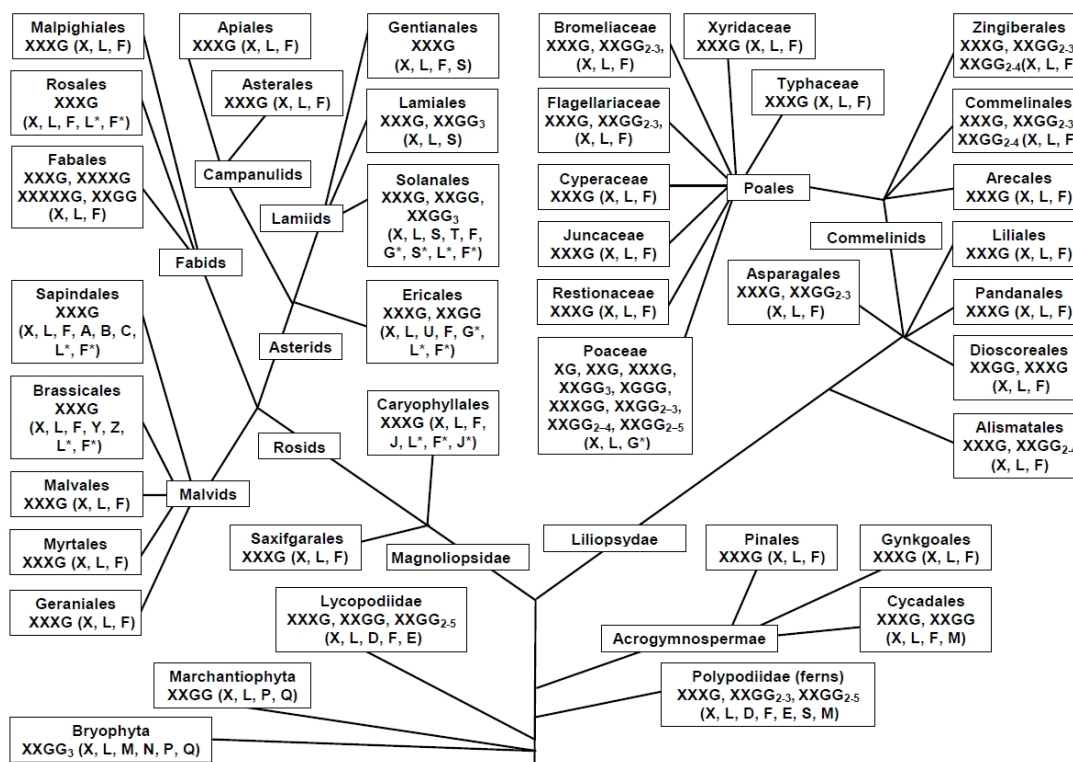


Рис. 5. Схема распределения мотивов ксилозилирования и боковых цепей ксилоглюкана у растений (таксономическое положение растений соответствует [36]). Ацетилированные боковые цепи обозначены *. На схеме показаны только те группы растений, в которых на момент написания обзора обнаружен и охарактеризован ксилоглюкан

Ферменты, гидролизующие ксилоглюкан

Первичная клеточная стенка – динамичная система. Она эластична и быстро растягивается, но в то же время обеспечивает сохранность содержимого клетки. В процессе роста первичной клеточной стенки гемицеллюлозы и целлюлоза вовлекаются в метаболизм и, в зависимости от физиологического состояния клетки, выполняют функции как скелетных образований, так и запасных соединений. Ферменты, расщепляющие ксилоглюкан, обнаружены в тканях тех растений, которые содержат этот полисахарид. Основная цепь ксилоглюкана состоит из остатков D-глюкопиранозы, соединенных β -1,4-связями, поэтому для ее деполимеризации необходимы эндо- β -1,4-D-глюканазы. Клеточные стенки многих растений содержат целлюлазы, которые могут расщеплять связи при незамещенных остатках глюкозы в основной цепи ксилоглюкана [7]. Процессы гидролиза и ресинтеза компонентов первичной клеточной стенки находятся под влиянием некоторых физиологически активных веществ, присутствующих в среде, например, ауксина (2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты). Установлено, что обработка ауксином индуцирует синтез целлюлаз *de novo*, что приводит к долговременному повышению целлюлолитической активности [37, 38].

Семена настурции после созревания мобилизуют резервный ксилоглюкан под действием ксилоглюкан-специфической эндоглюканазы, которая не обладает обычной целлюлазной активностью [39]. Созревающие семена тамаринда содержат эндо- β -1,4-ксилоглюканазы, гидролизующие ксилоглюкан, но не действующие на карбоксиметилцеллюлозу [40]. Растительные клетки могут также содержать α -D-ксилозидазу, β -D-глюкозидазу, α -L-фукозидазу и β -D-галактозидазу [41, 42]. Гидролиз боковых цепей ксилоглюкана перечисленными ферментами увеличивает доступность основной цепи для целлюлаз. Показано, что ауксин индуцирует активность α -D-ксилозидазы и β -D-галактозидазы в стеблях гороха [42].

Активностью по отношению к ксилоглюкану обладают различные гликозил-трансферазы, например, ксилоглюкан эндотрансфераза, ксилоглюкан 4-глюкозилтрансфераза, ксилоглюкан 6-ксилозилтрансфераза, ксилоглюкан 2-галактозилтрансфераза (<http://www.cazy.org/>). Показано, что ксилоглюкан-эндотрансферазы (ХЕТ) ремоделируют цепи ксилоглюкана *in vitro* [43–46]. Активность ХЕТ была также продемонстрирована *in vivo* [47–49] как во время интеграции новых молекул ксилоглюкана в клеточную стенку [50], так и в процессе дальнейшей реструктуризации ксилоглюкана [51], что свидетельствует о необходимости ХЕТ для растяжения клеточной стенки и роста растения [52–55]. Семядоли созревающих семян настурции содержат ксилоглюкан-эндо-трансгликозилазу. Транс- α -ксилозидазная и транс- β -галактозидазная активности, обнаруженные у многих растений, модифицируют структуру ксилоглюкана и его олигосахаридов, перенося остатки сахаров с одной боковой цепи на другую, либо на β -глюкан, арабиноксилан, глюкоманнан и др. полисахариды, присутствующие в клеточной стенке [56–58]. GDP-фукоза:ксилоглюкан 1,2-альфа-L-фукозилтрансфераза была выделена из эпикотилей гороха [59]. Показано, что ксилоглюкан-специфичные гликозил-гидролазы и гликозил-трансферазы необходимы для созревания плодов. Ксилоглюкан-эндо-трансгликозилазная активность была обнаружена в созревающих плодах киви [60]. Гены двух различных эндо- β -1,4-глюканаз с активностью на ксилоглюкане экспрессируются в созревающих плодах и цветах томатов [61].

Ксилоглюкан-специфичные гликозил-гидролазы относятся к классам ЕС 3.2.1.4, ЕС 3.2.1.150, ЕС 3.2.1.151 по международной классификации ферментов (табл. 2).

ЕС 3.2.1.4 – целлюлазы (эндо-1,4- β -D-глюканазы; β -1,4-глюканазы; β -1,4-эндоглюкангидролазы), осуществляющие реакцию эндогидролиза 1,4- β -D-глюкозидной связи в целлюлозе, лихенане, β -D-глюкане [69]. Некоторые из ферментов этой группы проявляют невысокую активность на ксилоглюкане (<http://www.cazy.org/>).

ЕС 3.2.1.150 – целлобиогидролазы, специфичные к редуцирующим концам олигоксилоглюканов (OXG-RCBH). Эти ферменты отщепляют целлобиозу с редуцирующего конца ксилоглюкана в случае, если крайний остаток глюкозы незамещен. Второй остаток может быть замещен ксилозой, модифицированной или нет; третий остаток, который в результате гидролиза становится новым концом молекулы, должен быть, предпочтительно, замещен немодифицированной ксилозой [70].

ЕС 3.2.1.151 – ксилоглюкан-специфичные эндо- β -1,4-глюканазы, случайным образом гидролизующие 1,4- β -D-глюкозидные связи ксилоглюкана с образованием ксилоглюкан-олигосахаридов и не действующие на другие компоненты клеточной стенки [71].

Таблица 2. Гликозил-гидролазы, обладающие специфической активностью по отношению к ксилоглюкану (<http://www.cazy.org>)

ЕС-номер	Специфическая активность	Семейства CAZy	3D-структура/ механизм действия	Представители с охарактеризованной 3D-структурой (пример)	Источник
3.2.1.151	Ксилоглюкан-специфичная эндо-β-1,4-глюканаза	GH5 GH12 GH16 GH44 GH74	(β/α) ₈ / сохраняющий β-сэндвич/ сохраняющий β-сэндвич/ сохраняющий (β/α) ₈ / сохраняющий 7-лопастной β-пропеллер/ обращающий	XG5 [62] XG12 [62] NXG1 [63] Cel44C-Man26A [64] Xgh74A [65]	<i>Paenibacillus pabuli</i> <i>Bacillus licheniformis</i> <i>Tropaeolum majus</i> <i>Paenibacillus polymyxa GS01</i> <i>Ruminiclostridium thermocellum</i>
3.2.1.150	Целлобиогидролаза, специфичная к редуцирующим концам олигосилоглюканов (OXG-RCBH)	GH74	7-лопастной β-пропеллер/ обращающий	OXG-RCBH [66]	<i>Geotrichum sp.</i> M128
3.2.1.4	Эндо-1,4-β-D-глюканаза	GH7 GH74	β-сэндвич/ сохраняющий 7-лопастной β-пропеллер/ обращающий	Cel7B [67] Tm Cel74 [68]	<i>Humicola insolens</i> <i>Thermotoga maritima</i>

Согласно международной классификации карбогидраз (CAZy), гликозил-гидролазы на основе сходства аминокислотных последовательностей каталитических доменов объединены в 145 семейств (<http://www.cazy.org/>). В настоящее время, по крайней мере, для одного представителя каждого семейства гликозил-гидролаз известен молекулярный механизм катализируемой реакции: с обращением или сохранением аномерной конфигурации субстрата. Во всех известных случаях ферменты одного семейства имеют одинаковый механизм, исключением являются семейства GH23 и GH97, объединяющие «сохраняющие» и «обращающие» гликозил-гидролазы. Консервативной в пределах каждого семейства гликозидаз также является аномерная конфигурация расщепляемой гликозидной связи (α или β), точнее говоря, ее аксиальная или экваториальная ориентация [72–79]. Единственное известное исключение представляет семейство GH4 гликозидаз: в его состав входят как ферменты расщепляющие α-гликозидную связь, так и ферменты расщепляющие β-гликозидную связь [80, 81]. На основании гомологии аминокислотной последовательности ферменты, гидролизующие ксилоглюкан, входят в семейства GH 5 (клан GH-A, трехмерная структура (β/α)₈-бочонок), 7 и 16 (клан GH-B, трехмерная структура β-сэндвич), 12 (клан GH-C, трехмерная структура β-сэндвич), 44 (трехмерная структура (β/α)₈-бочонок) и 74 (трехмерная структура семилопастной β-пропеллер) [82] (табл. 2).

Семейство GH74 включает эндо-β-1,4-глюканазы (ЕС 3.2.1.4), целлобиогидролазы, специфичные к редуцирующим концам олигосилоглюканов (OXG-RCBH) (ЕС 3.2.1.150), и ксилоглюкан-специфичные эндо-β-1,4-глюканазы (ЕС 3.2.1.151). При этом, все представители семейства GH74 гидролизуют ксилоглюкан, тогда как в остальных семействах, содержащих ксилоглюканазы, имеются ферменты с другой субстратной специфичностью.

В настоящее время в базе данных CAZy содержатся последовательности 369 гликозил-гидролаз семейства GH74, из них 345 бактериальных, 21 эукариотическая и 3 неклассифицированных, при этом база данных постоянно пополняется. Из 17 охарактеризованных представителей семейства, 7 являются эукариотическими, остальные – бактериальными (табл. 3).

Согласно данным базы CAZy, в настоящее время пространственная структура определена у следующих бактериальных ферментов семейства GH74: авицелаза Cel74A из *Acidothermus cellulolyticus* 11B ATCC 43068, Gly74A из *Cellvibrio japonicas* Ueda 107, β-1,4-ксилоглюкангидролаза Xgh74A из *Ruminiclostridium thermocellum* F7/YS, SACTE_0562 из *Streptomyces sp.* Sirex AA-E, ксилоглюканаза Xeg74 из *Thermobifida fusca* YX, ксилоглюканаза Xcc-Xgh из *Xanthomonas campestris pv. campestris* str. ATCC 33913. Среди эукариотических представителей семейства GH74 пространственная структура опре-

делена у двух ферментов из дрожжеподобного гриба *Geotrichum sp.* M128: ксилотриглицерид-специфичной эндо- β -1,4-глюканазы XEG и целлюбиогидролазы, специфичной к редуцирующим концам олигоксилоглюканов OXG-RCBH. Все перечисленные ферменты имеют форму 7-лопастного β -пропеллера и «обращающий» механизм катализируемой реакции (http://www.cazy.org/GH74_structure.html). Молекула субстрата располагается в каталитическом кармане между С- и N-концевыми доменами фермента. Разница между ксилотриглицерид-специфичными эндо- β -1,4-глюканазами и экзо-ксилоглюканазой OXG-RCBH из *Geotrichum sp.* M128 состоит в том, что в каталитическом «кармане» OXG-RCBH имеется так называемая «экзо-петля» из 11 аминокислот, препятствующая размещению там молекулы ксилотриглицерид целиком и обеспечивающая, таким образом, целлюбиогидролазную активность [66].

По данным базы CAZy, грибы имеют один или два гена, кодирующих ксилотриглицерид-специфичные ферменты семейства GH74. Например, *Trichoderma reesei* – основной источник коммерческих гликозил-гидролаз, имеет один ген, продукт которого охарактеризован как ксилотриглицерид-специфичная ксилотриглицерид-гидролаза GH74 [83, 84], а *Geotrichum sp.* M128 – два гена, кодирующие ксилотриглицерид-специфичные ферменты семейства GH74. Один из ферментов – упоминавшаяся ранее ксилотриглицерид-специфичная эндо- β -1,4-глюканаза XEG, проявляет активность только на ксилотриглицериде тама-ринда и неактивен на карбоксиметилцеллюлозе и 1,3-1,4- β -глюкане ячменя. Ген этого фермента был экспрессирован в *E. coli*; 80 кДа фермент был охарактеризован, его механизм действия исследован. Было показано, что фермент относится к классу EC 3.2.1.151 [85] (табл. 3). Другой ксилотриглицерид-специфичной фермент семейства GH74 из штамма *Geotrichum sp.* M128 является фермент OXG-RCBH (EC 3.2.1.150) с молекулярной массой 96 кДа. Механизм действия был определен в результате исследования пространственной структуры рекомбинантного фермента, очищенного из *E. coli* (табл. 2, 3) [66, 86].

В отличие от *Geotrichum sp.* M128, продуцирующего две ксилотриглицерид-специфичные ферменты, принадлежащие к одному семейству GH74, но к разным классам – 3.2.1.150 и 3.2.1.151, у *Aspergillus niger* обнаружены две ксилотриглицерид-специфичные ферменты класса 3.2.1.151, но относящиеся к разным семействам GH12 и GH74. Гены ферментов, обладающих активностью только на ксилотриглицериде, были клонированы, а сами ферменты охарактеризованы [87, 88].

Таблица 3. Охарактеризованные представители семейства GH74 из базы данных Cazy

Бактерии Фермент	EC#	Организм	GenBank
Авицеллаза (AviIII; AcGH74; Acel_0618) (Cel74A)*	3.2.1.-	<i>Acidothermus cellulolyticus</i> 11B ATCC 43068	ABK52391.1
Ксилотриглицерид-специфичная ксилотриглицерид-гидролаза (Xeg)	3.2.1.151	<i>Jonesia</i> DSM 14140	CAD58415.1
Ксилотриглицерид-специфичная ксилотриглицерид-гидролаза (Xeg74)	3.2.1.151	<i>Paenibacillus sp.</i> KM21	BAE44527.1
β -1,4-ксилоглюкангидролаза / ксилотриглицерид-специфичная ксилотриглицерид-гидролаза (XghA) (Xgh74A)*	3.2.1.151	<i>Ruminiclostridium thermocellum</i> F7/YS	CAE51306.1
Ксилотриглицерид-специфичная ксилотриглицерид-гидролаза (GH74A; RUM_02790) (Xeg74A)	3.2.1.151	<i>Ruminococcus champanellensis</i> 18P13 = JCM 17042	CBL16522.1
Процессивная эндоглюканаза (SaGH74A; SAV1856; SAV_1856)	3.2.1.151	<i>Streptomyces avermitilis</i> MA-4680	BAC69567.1
Эндоксилоглюканаза (SaGH74B; SAV2574; SAV_2574)	3.2.1.151	<i>Streptomyces avermitilis</i> MA-4680	BAC70285.1
Ксилотриглицерид-специфичная эндо- β -1,4-глюканаза (SCO6545)	3.2.1.151	<i>Streptomyces coelicolor</i> A3(2)	CAA20642.1
Ксилотриглицерид-специфичная ксилотриглицерид-гидролаза (Tfu_1612) (Xeg74)*	3.2.1.151	<i>Thermobifida fusca</i> YX	AAZ55647.1
Эндо- β -1,4-глюканаза (TM0305) (Cel74)	3.2.1.4	<i>Thermotoga maritima</i> MSB8	AAD35393.1
Эукариоты			
Авицеллаза III (Cmc2; AviIII; FIII Avicelase)	3.2.1.4	<i>Aspergillus aculeatus</i> F-50	BAA29031.1
Целлюбиогидролаза, специфичная к редуцирующим концам олигоксилоглюканов (oligoxyloglucan reducing end-specific xyloglucanobiohydrolase OXG-RCBH) (OREX; AN1542.2)	3.2.1.150	<i>Aspergillus nidulans</i> FGSC A4	EAA64249.1
Ксилотриглицерид-специфичная ксилотриглицерид-гидролаза С (EglC)	3.2.1.151	<i>Aspergillus niger</i> CBS 120.49 / N400	AAK77227.1
OXG-RCBH*	3.2.1.150	<i>Geotrichum sp.</i> M128	BAC22065.1
Ксилотриглицерид-специфичная ксилотриглицерид-гидролаза M128 (Xeg; XEG)*	3.2.1.151	<i>Geotrichum sp.</i> M128	BAD11543.1
Ксилотриглицерид-специфичная ксилотриглицерид-гидролаза (Xgh74B)	3.2.1.151	<i>Phanerochaete chrysosporium</i> K-3	BAF95189.1
Ксилотриглицерид-специфичная ксилотриглицерид-гидролаза (Egl6) (Cel74A)	3.2.1.151	<i>Trichoderma reesei</i> QM6A	AAP57752.1

* – определена пространственная структура.

Ксилоглюканазы из *Aspergillus* отличаются разнообразием биохимических свойств. Например, рекомбинантный штамм *A. oryzae*, экспрессирует ксилоглюканазу из *A. aculeatus* имеющую оптимальный рН = 3.4 и оптимальную температуру действия ниже 30 °С [89]. В то же время штамм *A. nidulans* A773 экспрессирует внеклеточную ксилоглюканазу из *A. niveus*, представляющую собой димер, с оптимумами рН и температуры, равными 6.0 и 60 °С соответственно [90].

Внеклеточные ксилоглюканазы из семейств GH74, GH12 или GH7, синтезируемые различными представителями царства грибов, например, *T. reesei*, *T. viride*, *Chrysosporium lucknowense* и др., выделены, биохимически охарактеризованы и широко используются в различных коммерческих и лабораторных ферментных препаратах [83, 84, 91, 92].

Ксилоглюканазы охарактеризованы у базидиомицета *Phanerochaete chrysosporium* (Xgh74B, GH74), *Penicillium canescens* (XGA, GH12), *P. verruculosum* (XG70, GH74) [93–95].

Четыре предполагаемых гена ксилоглюканаз семейства GH12 были аннотированы в геноме *Fusarium graminearum*, а затем клонированы и экспрессированы в *E. coli*, что позволило определить ксилоглюкан-специфичные ферменты FGSG_05851 и FGSG_11037 [96].

Гены двух ксилоглюканаз семейства GH12 (RmXEG12A и RmXEG12B) из термофильного гриба *Rhizomucor miehei* были экспрессированы в *E. coli*. RmXEG12A показал оптимальную активность при рН 6.5 и 65 °С, а RmXEG12B – при рН 5.0 и 60 °С. Оба фермента имеют высокую специфичность по отношению к ксилоглюкану и не гидролизуют карбоксиметилцеллюлозу, Авицел или пара-нитрофенил производные сахаров [97].

Ксилоглюканазной активностью обладают ферменты Cel7B из *Acremonium sp.* CBS265.95, Cf Cel7 из *Cladorrhinum foecundissimum*, Cel7B из *Humicola insolens*, Cel7C из *Thielavia terrestris*, Cel7B из *T. reesei*, Cel12A из *A. aculeatus*, Cel12B из *A. aculeatus*, Cel12A из *Aspergillus fumigatus*, Cel12A из *Myceliophthora thermophila*. Большинство перечисленных ксилоглюканаз также активны по отношению к целлюлозе [98].

Термостабильная эндо-1,4-β-глюканаза E1 из *Acidothermus cellulolyticus* обладает активностью на ксилоглюкане [99]. Каталитический домен этого фермента был успешно экспрессирован в кукурузе с получением трансгенных растений [100].

Ксилоглюканазы LeCel12B и LeCel12C из семейства GH12 синтезируются съедобным грибом *Lentinula edodes* (шиитакэ), а широко распространенный гриб *Schizophyllum commune* (щелелистник обыкновенный) продуцирует ксилоглюканазу ScCel12A из семейства GH12 [101].

Гены ксилоглюканаз были выявлены методом высокопроизводительного секвенирования у грибных штаммов *Malbranchea cinnatomea* CBS 343.55 и *Paecilomyces byssochlamydoides* NRRL (гены ксилоглюканазы семейства GH12), *Thielavia australiensis* ATCC 28236 (ген ксилоглюканазы семейства GH74). Штаммы *Amorphothecare sinae* DAOM 194228 и *Rhizomucor pusillus* CBS 183.67 содержат по две открытые рамки считывания, гомологичные генам известных ксилоглюкан-специфичных эндо-β-1,4-глюканаз семейства GH12. Штамм *Trametes versicolor* содержит гены, вероятно кодирующие ксилоглюкан-специфичные эндо-β-1,4-глюканазы семейства GH12. Для гетерологичной экспрессии этих генов предложено использовать экспрессионный вектор pGBFIN-49 и штамм-продуцент *A. niger* GBA307 [102, 103]. Ген ксилоглюканазы из *Malbranchea cinnatomea* был экспрессирован в *A. oryzae* [104].

Гены, вероятно кодирующие ксилоглюкан-специфичные эндо-β-1,4-глюканазы, обнаружены у штаммов *Myriococcum thermophilum* CBS 389.93 (GH12 и GH74), *Scytalidium thermophilum* CBS 625.91 (GH74), *Aureobasidium pullulans* ATCC 62921 (четыре вероятные ксилоглюканазы семейства GH12) [105].

Методом радиационного мутагенеза были получены штаммы *P. verruculosum* ВКМ F-3972D, *P. funiculosum* ВКМ F 3661 и *A. aculeatus* ВКМ F-3766D, обладающие повышенным уровнем продукции ксилоглюканаз и других гемицеллюлаз [106–108].

Внеклеточная ксилоглюканазная активность обнаружена у ряда грибных штаммов из Всероссийской Коллекции Промышленных Микроорганизмов (ВКПМ), а именно у *Sepedonium sp.*, *Byssochlamys nivea*, *Phlebia radiate*, *Fusarium sambucinum*, *Fusarium avenaceum*, *Ganoderma applanatum*, *Trichoderma longibrachiatum*, *Schizophyllum commune*, *Penicillium griseofulvum*, *Sporotrichum pruinosum*, *Myceliophthora thermophila*, *Sporotrichum thermophile*, *Rhizomucor pusillus* [109]. Ген термостабильной ксилоглюканазы семейства GH74 из *Myceliophthora thermophila* был экспрессирован в *Pichia pastoris* с получением высокоэффективного рекомбинантного продуцента [110].

У бактерий охарактеризованы ксилоглюканазы из семейств GH5, GH12, GH44 и GH74 (<http://www.cazy.org/>). Наиболее подробно исследованы ксилоглюканазы из термофильной бактерии *Ruminiclostridium thermocellum*. Показано, что, по крайней мере, четыре фермента, обладающих активностью на ксилоглюкане, входят в состав целлюлосомы *R. thermocellum*. Один из них – ксилоглюканаза Xgh74A – гидролизует β -1,4-гликозидные связи молекул ксилоглюкана из тамаринда у незамещенных остатков глюкозы, образуя мономеры XXXG, XLXG, XXLG и LLLG. Фермент активен также на лихенане и, в меньшей степени, на КМЦ и глюкуронооксиане. Олигосахариды ксилоглюкана импортируются в клетку специфическими белками-транспортерами. Их последующий гидролиз до моносахаров происходит под действием цитоплазматических ферментов: β -галактозидазы, α -ксилозидазы и β -глюкозидазы [111, 112]. Помимо Xgh74A из *R. thermocellum*, охарактеризованы также бактериальные ксилоглюканазы семейства GH74 из родов *Streptomyces*, *Paenibacillus*, *Jonesia*, *Ruminococcus*, *Thermobifida* и *Thermotoga* (<http://www.cazy.org/>).

Ксилоглюканазы из семейства GH16, обнаруженные только у растений, помимо эндо-гидролазной обладают также эндо-трансгликозилазной активностью [63].

Коммерческие ксилоглюканазы для лабораторного использования производятся компаниями NZYTech, Lda (Португалия) и Megazyme (Ирландия). Компания NZYTech производит рекомбинантную ксилоглюканазу 74A (Xgh74A), которая представляет собой каталитический модуль GH74 (EC 3.2.1.151) из *R. thermocellum* (*C. thermocellum*), экспрессированный в *E. coli*. Фермент гидролизует ксилоглюкан и растворимые формы β -1,4-целлюлозы. pH-и температурный оптимумы активности составляют 7.0 и 60 °C соответственно; фермент стабилен в диапазоне pH 6.0–8.0.

Компания Megazyme выпускает для лабораторного использования две рекомбинантных эндоглюканазы из *Paenibacillus* sp., принадлежащие семействам GH74 и GH5. Ксилоглюкан-специфичная эндо-1,4- β -глюканаза GH74 проявляет максимальную активность на ксилоглюкане; Температурный и pH оптимумы активности составляют 70 °C и pH 6.0 соответственно. Ксилоглюканаза GH5 является ксилоглюкан-специфичной эндо-1,4- β -глюканазой с оптимумом активности при 45 °C, pH 5.5.

Ксилоглюканазы входят в состав мультиферментных комплексов, которые используются в качестве кормовых добавок для повышения пищевой и энергетической ценности кормов. Ферментные препараты на основе карбогидраз, фитаз, протеаз улучшают реологические свойства кормов путем снижения вязкости химуса, повышают их усвояемость и степень конверсии, что ускоряет рост животных, снижает стоимость кормовых рационов. Мультиферментные препараты, содержащие карбогидразы, используются также в процессе переработки растительной биомассы в сахара для микробной ферментации; для переработки отходов лесной промышленности и сельского хозяйства; в текстильной и пищевой промышленности. Традиционными продуцентами мультиферментных комплексов, являются *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Bacillus*; рекомбинантными продуцентами могут служить штаммы *E.coli*, *Saccharomyces* [113]. При получении ферментных препаратов основное внимание уделяется целлюлазам, ксиланазам и эндо-глюканазам, тогда как препараты ксилоглюканаз для промышленного использования в основном находятся на стадии разработки. Это связано как со сложностью и многообразием структуры ксилоглюканов, так и с недооценкой их роли в качестве связующих гликанов растительной клеточной стенки. Использование ксилоглюканаз, в том числе термостабильных, в качестве кормовых добавок в животноводстве, а также в биоконверсии растительного сырья, позволит существенно повысить эффективность этих процессов.

Заключение

Таким образом, основным направлением многочисленных исследований является поиск новых ферментов, гидролизующих различные типы ксилоглюканов, входящих в состав растительного сырья, и конструирование высокопроизводительных штаммов-продуцентов ксилоглюканаз на базе промышленно-значимых микробных платформ. Ферментные препараты, содержащие ксилоглюканазы, предназначены для высокоэффективной деструкции полисахаридов в природном растительном сырье, а также в отходах его промышленной и сельскохозяйственной переработки. Сахара, образовавшиеся в результате гидролиза, используются в биотехнологических процессах получения продуктов с высокой добавочной стоимостью. Новые ксилоглюканазы также могут быть использованы в целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности, в фармакологии, для приготовления кормов для животных, пищевых добавок и для ступенчатого гидролиза олигосахаридов с целью их структурного анализа либо получения специфических моносахари-

дов [114]. Исследование ферментов, гидролизующих ксилоглюкан, необходимо также для разработки способов защиты растений от патогенных микроорганизмов, использующих ксилоглюканазы для проникновения в растительную клетку.

Авторы выражают признательность доценту кафедры «Химическая кибернетика» ФГБОУ ВО «КНИТУ» Марии Хариной за ценные советы и рекомендации при написании обзора.

Список литературы

1. Carpita N.C., Defernez M., Findlay K., Wells B., Shoue D.A., Catchpole G., Wilson R.H., McCann M.C. Cell wall architecture of the elongating maize coleoptile // *Plant. Physiol.* 2001. Vol. 127. N2. Pp. 551–565.
2. Горшкова Т.А. Растительная клеточная стенка как динамичная система. М., 2007. 426 с.
3. Fry S.C. Cross-linking of matrix polymers in the growing cell walls of angiosperms // *Ann. Rev. Plant Physiol.* 1986. Vol. 37. Pp. 165–186.
4. Bacic A., Harris P.J., Stone B.A. Structure and function of plant cell walls // *The Biochemistry of Plants: A Comprehensive Treatise, Vol. 14: Carbohydrates.* New-York; London, Academic Press., 1988. Pp. 297–371.
5. Дудкин М.С., Громов В.С. Гемицеллюлозы. Рига, 1991. 488 с.
6. McNeil M., Darvill A.G., Fry S.C. Albersheim P. Structure and function of the primary cell walls of plants // *Annu. Rev. Biochem.* 1984. Vol. 53. Pp. 625–663.
7. Fry S.C. The structure and functions of xyloglucan // *J. Exp. Bot.* 1989. Vol. 40. N210. Pp. 1–11.
8. Fry S.C., Aldington S., Hetherington P.R., Aitken J. Oligosaccharides as signals and substrates in the plant cell wall // *Plant Physiol.* 1993. Vol. 103. N1. Pp. 1–5.
9. Schultink A., Liu L., Zhu L., Pauly M. Structural diversity and function of xyloglucan sidechain substituents // *Plants.* 2014. Vol. 3. N4. Pp. 526–542.
10. Fry S.C., York W.S., Albersheim P., Darvill A., Hayashi T., Joseleau J.P., Kato Y., Lorences E.P., Maclachlan G.A., McNeil M., Mort A.J., Reid J.S.G., Seitz H.U., Selvendran R.R., Voragen A.G.J., White A.R. An unambiguous nomenclature for xyloglucan-derived oligosaccharides // *Physiol. Plant.* 1993. Vol. 89. N1. Pp. 1–3.
11. Popper Z.A., Fry S.C. Primary cell wall composition of bryophytes and charophytes // *Ann. Bot.* 2003. Vol. 91. N1. Pp. 1–12.
12. Popper Z.A., Fry S.C. Primary cell wall composition of pteridophytes and spermatophytes // *New Phytol.* 2004. Vol. 164. N1. Pp. 165–174.
13. Vissenberg K., Sandt V.V., Fry S.C., Verbelen J.-P. Xyloglucan endotransglucosylase action is high in the root elongation zone and in the trichoblasts of all vascular plants from *Sellaginella* to *Zea mays* // *J. Exp. Bot.* 2003. Vol. 54. N381. Pp. 335–344.
14. Peña M.J., Darvill A.G., Eberhard S., York W.S., O'Neill M.A. Moss and liverwort xyloglucans contain galacturonic acid and are structurally distinct from the xyloglucans synthesized by hornworts and vascular plants // *Glycobiology.* 2008. Vol. 18. N11. Pp. 891–904.
15. Hsieh Y.S., Harris P.J. Structures of xyloglucans in primary cell walls of gymnosperms, monilophytes (ferns sensu lato) and lycophytes // *Phytochemistry.* 2012. Vol. 79. Pp. 87–101.
16. Kakegawa K., Edashige Y., Ishii T. Xyloglucan from xylem-differentiating zones of *Cryptomeria japonica* // *Phytochemistry.* 1998. Vol. 47. N5. Pp. 767–771.
17. Hoffman M., Jia Z., Pena M.J. et al. Structural analysis of xyloglucans in the primary cell walls of plants in the subclass Asteridae // *Carbohydr. Res.* 2005. Vol. 340. N11. Pp. 1826–1840.
18. Buckeridge M.S. Seed cell wall storage polysaccharides: Models to understand cell wall biosynthesis and degradation // *Plant Physiol.* 2000. Vol. 154. N3. Pp. 1017–1023.
19. Vinuesa N.R., Gallardo V.A., Klimek J.F., Carpita N.C, Kenttämaa H.I. et al. Analysis of xyloglucans by ambient chloride attachment ionization tandem mass spectrometry // *Carbohydr. Polym.* 2013. Vol. 98. N1. Pp. 1203–1213.
20. Aboughe-Angone S., Nguema-Ona E., Ghosh P., Lerouge P., Ishii T., Ray B., Driouich A. Cell wall carbohydrates from fruit pulp of *Argania spinosa*: structural analysis of pectin and xyloglucan polysaccharides // *Carbohydr. Res.* 2008. Vol. 343. N1. Pp. 67–72.
21. Jia Z., Cash M., Darvill A.G., York W.S. NMR characterization of endogenously O-acetylated oligosaccharides isolated from tomato (*Lycopersicon esculentum*) xyloglucan // *Carbohydr. Res.* 2005. Vol. 340. N11. Pp. 1818–1825.
22. Jia Z., Qin Q., Darvill A.G., York W.S. Structure of the xyloglucan produced by suspension-cultured tomato cells // *Carbohydr. Res.* 2003. Vol. 338. N11. Pp. 1197–1208.
23. Assor C., Quemener B., Vigouroux J., Lahaye M. Fractionation and structural characterization of LiCl–DMSO soluble hemicelluloses from tomato // *Carbohydr. Polym.* 2013. Vol. 94. N1. Pp. 46–55.
24. Galvez-Lopez D.F., Laurens B. Variability of cell wall polysaccharides composition and hemicellulose enzymatic profile in an apple progeny // *Int. J. Biol. Macromol.* 2011. Vol. 49. N5. Pp. 1104–1109.
25. Ray S., Vigouroux J., Quémener B., Bonnin E., Lahaye M. Novel and diverse fine structures in LiCl–DMSO extracted apple hemicelluloses // *Carbohydr. Polym.* 2014. Vol. 108. Pp. 46–57.
26. Lahaye M., Falourd X., Quemener B., Ralet M.C., Howad W., Dirlewanger E., Arús P. Cell wall polysaccharide chemistry of peach genotypes with contrasted textures and other fruit traits // *J. Agric. Food. Chem.* 2012. Vol. 60. N26. Pp. 6594–6605.

27. Lerouxel O., Choo T.S., Seveno M., Usadel B., Faye L., Lerouge P., Pauly M. Rapid structural phenotyping of plant cell wall mutants by enzymatic oligosaccharide fingerprinting // *Plant Physiol.* 2002. Vol. 130. N4. Pp. 1754–1763.
28. Louvet R., Rayon C., Domon M.-J., Rusterucci C., Fournet F., Leaustic A., Crépeau M.J., Ralet M.C., Rihouey C., Bardor M., Lerouge P., Gillet F., Pelloux J. Major changes in the cell wall during silique development in *Arabidopsis thaliana* // *Phytochemistry.* 2011. Vol. 72. N1. Pp. 59–67.
29. Peña M.J., Kong Y., York W.S., O'Neill M.A. A galacturonic acid-containing xyloglucan is involved in *Arabidopsis* root hair tip growth // *Plant Cell.* 2012. Vol. 24. N11. Pp. 4511–4524.
30. Pustjens A.M., Schols H.A., Kabel M.A., Gruppen H. Characterisation of cell wall polysaccharides from rapeseed (*Brassica napus*) meal // *Carbohydr. Polym.* 2013. Vol. 98. N2. Pp. 1650–1656.
31. Huisman M., Weel K., Schols H., Voragen A.G.J. Xyloglucan from soybean (*Glycine max*) meal is composed of XXXG-type building units // *Carbohydr. Polym.* 2000. Vol. 42. N2. Pp. 185–191.
32. Alonso-Simón A., Neumetzler L., Garcia-Angulo P., Encina A.E., Acebes J.L., Álvarez J.M., Hayashi T. Plasticity of xyloglucan composition in bean (*Phaseolus vulgaris*)-cultured cells during habituation and dehabituation to lethal concentrations of dichlobenil // *Mol. Plant.* 2010. Vol. 3. N3. Pp. 603–609.
33. Ren Y., Picout D.R., Ellis P.R., Ross-Murphy S.B., Reid J.S. A novel xyloglucan from seeds of *Azelia africana* Se. Pers. – extraction, characterization, and conformational properties // *Carbohydr. Res.* 2005. Vol. 340. N5. Pp. 997–1005.
34. Pauly M., Qin Q., Greene H., Albersheim P., Darvill A., York W.S. Changes in the structure of xyloglucan during cell elongation // *Planta.* 2001. Vol. 212. N5-6. Pp. 842–850.
35. York W.S., Oates J.E., Van Halbeck H., Darvill A.G., Albersheim P., Tiller P.R., Dell A. Location of O-acetyl substituents on a nonasaccharide repeating unit of sycamore extracellular xyloglucan // *Carbohydr. Res.* 1988. Vol. 173(1). Pp. 113–132.
36. Takhtadjan A. Diversity and classification of flowering plants. New-York, Columbia Univ. Press, 1997. 643 p.
37. Verma D.P.S., Maclachlan G.A., Byrne H., Ewings D. Regulation and *in vitro* translation of messengerribonucleic acid for cellulase from auxin-treated pea epicotyls // *J. Biol. Chem.* 1975. Vol. 250. N3. Pp. 1019–1026.
38. Hayashi T., Maclachlan G. Pea xyloglucan and cellulose. III. Metabolism during lateral expansion of pea epicotyl cells // *Plant Physiol.* 1984. Vol. 76. N3. Pp. 739–742.
39. Planta E.M., Dea I.C.M., Bulpin P.V. Xyloglucan (amyloid) mobilization in the cotyledons of *Tropaeolum majus* L. seeds following germination // *Planta.* 1985. Vol. 163. N1. Pp. 133–140.
40. Siddalinga Murthy K.R., Kantharaju S. Studies on xyloglucanase during the germination of seeds of *Tamarindus indica*. *J. Biosci // Medicines.* 2014. Vol. 2. N4. Pp. 36–43.
41. Koyama T., Hayashi T., Kato Y., Matsuda K. Degradation of xyloglucan by wall-bound enzymes from soybean tissue. II. Degradation of the fragment hepta-saccharide from xyloglucan and the characteristic action pattern of the α -D-xylosidase in the enzyme system // *Plant Cell Physiology.* 1983. Vol. 24. N2. Pp. 155–162.
42. O'Neil R.A., White A.R., York W.S., Darvill A.G., Albersheim P. A gas chromatographic-mass spectrometric assay for glycosylases // *Phytochemistry.* 1988. Vol. 27. N2. Pp. 329–333.
43. Fry S.C., Smith R.C., Renwick K.F., Martin D.J., Hodge S.K., Matthews K.J. Xyloglucan endotransglycosylase, a new wall-loosening enzyme activity from plants // *Biochem.* 1992. Vol. 282. Pp. 821–828.
44. Nishitani K., Tominaga R. Endoxyloglucan transferase, a novel class of glycosyltransferase that catalyzes transfer of a segment of xyloglucan molecule to another xyloglucan molecule // *J. Biol. Chem.* 1992. Vol. 267. N29. Pp. 21058–21064.
45. Rose J.K.C., Braam J., Fry S.C., Nishitani K. The XTH family of enzymes involved in xyloglucan endotransglucosylation and endohydrolysis: current perspectives and a new unifying nomenclature // *Plant Cell. Physiol.* 2002. Vol. 43(12). Pp. 1421–1435.
46. Eklöf J.M., Brumer H. The XTH gene family: an update on enzyme structure, function, and phylogeny in xyloglucan remodeling // *Plant Physiol.* 2010. Vol. 153. N2. Pp. 456–466.
47. Ito H., Nishitani K. Visualization of EXGT-mediated molecular grafting activity by means of a fluorescent-labeled xyloglucan oligomer // *Plant Cell Physiol.* 1999. Vol. 40. N11. Pp. 1172–1176.
48. Vissenberg K., Martinez-Vilchez I.M., Verbelen J.-P., Miller J.G. *In vivo* colocalization of xyloglucan endotransglycosylase activity and its donor substrate in the elongation zone of *Arabidopsis* roots // *Plant Cell.* 2000. Vol. 12. N7. Pp. 1229–1238.
49. Mellerowicz E.J., Immerzeel P., Hayashi T. Xyloglucan: the molecular muscle of trees // *Ann Bot.* 2008. Vol. 102. N2. Pp. 659–665.
50. Thompson J.E., Smith R.C., Fry S.C. Xyloglucan undergoes interpolymeric transglycosylation during binding to the plant cell wall *in vivo*: evidence from $^{13}\text{C}/^3\text{H}$ dual labeling and isopycnic centrifugation in caesium trifluoroacetate // *Biochem J.* 1997. Vol. 327. Pp. 699–708.
51. Thompson J.E., Fry S.C. Restructuring of wall-bound xyloglucan by transglycosylation in living plant cells // *Plant J.* 2001. Vol. 26. N1. Pp. 23–34.
52. Maris A., Suslov D., Fry S.C., Verbelen J.P. Enzymic characterization of two recombinant xyloglucan endotransglucosylase/hydrolase (XTH) proteins of *Arabidopsis* and their effect on root growth and cell wall extension // *J. Exp. Bot.* 2009. Vol. 60. N13. Pp. 3959–3972.
53. Sasidharan R., Chinnappa C.C., Staal M., Elzenga J.T., Yokoyama R., Nishitani K., Voesenek L.A., Pierik R. Light quality-mediated petiole elongation in *Arabidopsis* during shade avoidance involves cell wall modification by xyloglucan endotransglucosylase/hydrolases // *Plant Physiol.* 2010. Vol. 154. N2. Pp. 978–990.

54. Harada T., Torii Y., Morita S. et al. Cloning, characterization, and expression of xyloglucan endotransglucosylase/hydrolase and expansin genes associated with petal growth and development during carnation flower opening // *J. Exp. Bot.* 2011. Vol. 62. N2. Pp. 815–823.
55. Miedes E., Zarra I., Hoson T. et al. Xyloglucan endotransglucosylase and cell wall extensibility // *J. Plant Physiol.* 2011. Vol. 168. N3. Pp. 196–203.
56. Frankova L., Fry S.C. Trans- α -xylosidase and trans- β -galactosidase activities, widespread in plants, modify and stabilize xyloglucan structures // *Plant J.* 2012. Vol. 71. N1. Pp. 45–60.
57. Edwards M., Dea I.C.M., Bulpin P.V., Reid J.S.G. Purification and properties of a novel xyloglucan-specific endo-1,4-beta-D-glucanase from germinated nasturtium seeds // *J. Biol. Chem.* 1986. Vol. 261. N20. Pp. 9489–9494.
58. Fanutti C., Gidley M.J., Reid J.S.G. Action of a pure xyloglucan endo-transglycosylase (formerly called xyloglucan-specific endo-(1,4)-beta-D-glucanase from the cotyledons of germinated nasturtium seed // *Plant J.* 1993. Vol. 3. N5. Pp. 691–700.
59. Hanna R., Brummell D.A., Camirand A., Hensel A., Russell E.F., Maclachlan G.A. Solubilization and properties of GDP-fucose:xyloglucan 1,2-alpha-L-fucosyltransferase from pea epicotyl membranes // *Arch. Biochem. Biophys.* 1991. Vol. 290. N1. Pp. 7–13.
60. Redgwell R.J., Fry S.C. Xyloglucan endo-transglycosylase activity increases during kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) ripening. (Implications for Fruit Softening) // *Plant. Physiol.* 1993. Vol. 103. N4. Pp. 1399–1406.
61. Lashbrook C.C., Gonzalez-Bosch C., Bennet A. Two divergent endo-beta-1,4-glucanase genes exhibit overlapping expression in ripening fruit and abscising flowers // *Plant Cell.* 1994. Vol. 6. N10. Pp. 1485–1493.
62. Gloster T.M., Ibatullin F.M., Macauley K., Eklöf J.M., Roberts S., Turkenburg J.P., Bjørnqvad M.E., Jørgensen P.L., Danielsen S., Johansen K.S., Borchert T.V., Wilson K.S., Brumer H., Davies G.J. Characterization and three-dimensional structures of two distinct bacterial xyloglucanases from families GH5 and GH12 // *J. Biol. Chem.* 2007. Vol. 282. N26. Pp. 19177–19189.
63. Mark P., Baumann M.J., Eklöf J.M., Gullfot F., Michel G., Kallas A.M., Teeri T.T., Brumer H., Czjzek M. Analysis of nasturtium TmNXG1 complexes by crystallography and molecular dynamics provides detailed insight into substrate recognition by family GH16 xyloglucan endo-transglycosylases and endo-hydrolases // *Proteins.* 2009. Vol. 75. N4. Pp. 820–836.
64. Patent 6815192 (US). Family 44 xyloglucanases / K. Schnorr, P.L. Jørgensen, M. Schulein / 2004.
65. Martinez-Fleites C., Guerreiro C.I., Baumann M.J., Taylor E.J., Prates J.A., Ferreira L.M., Fontes C.M., Brumer H., Davies G.J. Crystal structures of *Clostridium thermocellum* xyloglucanase, XGH74A, reveal the structural basis for xyloglucan recognition and degradation // *J. Biol. Chem.* 2006. Vol. 281. N34. Pp. 24922–24933.
66. Yaoi K., Kondo H., Noro N., Suzuki M., Tsuda S., Mitsuishi Y. Tandem repeat of a seven-bladed beta-propeller domain in oligoxyloglucan reducing-end-specific cellobiohydrolase // *Structure.* 2004. Vol. 12. N7. Pp. 1209–1217.
67. MacKenzie L.F., Sulzenbacher G., Divne C., Jones T.A., Wöldike H.F., Schülein M., Withers S.G., Davies G.J. Crystal structure of the family 7 endoglucanase I (Cel7B) from *Humicola insolens* at 2.2 Å resolution and identification of the catalytic nucleophile by trapping of the covalent glycosyl-enzyme intermediate // *Biochem. J.* 1998. Vol. 335. Pp. 409–416.
68. Chhabra S.R., Kelly R.M. Biochemical characterization of *Thermotoga maritima* endoglucanase Cel74 with and without a carbohydrate binding module (CBM) // *FEBS Lett.*, 2002. Vol. 531. N2. Pp. 375–380.
69. Larner J. Other glucosidases // *The Enzymes.* New York, Academic Press, 1960. Vol. 4. Pp. 369–378.
70. Yao K., Mitsuishi Y. Purification, characterization, cloning, and expression of a novel xyloglucan-specific glycosidase, oligoxyloglucan reducing end-specific cellobiohydrolase // *J. Biol. Chem.* 2002. Vol. 277. N50. Pp. 48276–48281.
71. Pauly M., Andersen L.N., Kaupinnen S., Kofod L.V., York W.S., Albersheim P., Darvill A. A xyloglucan specific endo- β -1,4-glucanase from *Aspergillus aculeatus*: expression cloning in yeast, purification and characterization of the recombinant enzyme // *Glycobiology.* 1999. Vol. 9. N1. Pp. 93–100.
72. Rabinovich M.L., Melnick M.S., Bolobova A.V. The structure and mechanism of action of cellulolytic enzymes // *Biochemistry (Mosc).* 2002. Vol. 67. N8. Pp. 850–857.
73. Davies G., Henrissat B. Structures and mechanisms of glycosyl hydrolases // *Structure.* 1995. Vol. 3. N9. Pp. 853–859.
74. McCarte J.D., Withers S.G. Mechanisms of enzymatic glycoside hydrolysis // *Curr. Opin. Struct. Biol.* 1994. Vol. 4. N6. Pp. 885–892.
75. Henrissat B., Davies G. Structural and sequence-based classification of glycoside hydrolases // *Curr. Opin. Struct. Biol.* 1997. Vol. 7. N5. Pp. 637–644.
76. Vasella A., Davies G.J., Böhm M. Glycosidase mechanisms // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2002. Vol. 6. N5. Pp. 619–629.
77. Henrissat B., Bairoch A. New families in the classification of glycosyl hydrolases based on amino-acid sequence similarities // *Biochem. J.* 1993. Vol. 293. Pp. 781–788.
78. Gebler J., Gilkes N.R., Claeyssens M., Wilson D.B., Béguin P., Wakarchuk W.W., Kilburn D.G., Miller R.C. Jr., Warren R.A., Withers S.G. Stereoselective hydrolysis catalyzed by related beta-1,4-glucanases and beta-1,4-xylanases // *J. Biol. Chem.* 1992. Vol. 267. N18. Pp. 12559–12561.
79. Gloster T.M., Turkenburg J.P., Potts J.R., Henrissat B., Davies G.J. Divergence of catalytic mechanism within a glycosidase family provides insight into evolution of carbohydrate metabolism by human gut flora // *Chem. Biol.* 2008. Vol. 15. N10. Pp. 1058–1067.
80. Rye C.S., Withers S.G. Glycosidase mechanisms // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2000. Vol. 4. N5. Pp. 573–580.

81. Thompson J., Ruvinov S.B., Freedberg D.I., Hall B.G. Cellobiose-6-phosphate hydrolase (CelF) of *Escherichia coli*: characterization and assignment to the unusual family 4 of glycosylhydrolases // *J. Bacteriol.* 1999. Vol. 181. N23. Pp. 7339–7345.
82. Ichinose H., Araki Y., Michikawa M., Harazono K., Yaoi K., Karita S., Kaneko S. Characterization of an endo-processive-type xyloglucanase having a β -1,4-glucan-binding module and an endo-type xyloglucanase from *Streptomyces avermitilis* // *Appl. Environ. Microbiol.* 2012. Vol. 78. N22. Pp. 7939–7945.
83. Qi H., Bai F., Liu A. Purification and characteristics of xyloglucanase and five other cellulolytic enzymes from *Trichoderma reesei* QM9414 // *Biochemistry (Moscow)*. 2013. Vol. 78. N4. Pp. 548–555.
84. Grishutin S.G., Gusakov A.V., Markov A.V., Ustinov B.B., Semenova M.V., Sinitsyn A.P. Specific xyloglucanases as a new class of polysaccharide-degrading enzymes // *Biochim. Biophys. Acta.* 2004. Vol. 1674. Pp. 268–281.
85. Yaoi K., Mitsuishi Y. Purification, characterization, cDNA cloning, and expression of a xyloglucan endoglucanase from *Geotrichum* sp. M128 // *FEBS Lett.* 2004. Vol. 560. Pp. 45–50.
86. Yaoi K., Mitsuishi Y. Purification, characterization, cloning, and expression of a novel xyloglucan-specific glycosidase, oligoxyloglucan reducing end-specific cellobiohydrolase // *J. Biol. Chem.* 2002. Vol. 277. N50. Pp. 48276–48281.
87. Master E.R., Zheng Y., Storms R., Tsang A., Powlowski J. A xyloglucan-specific family 12 glycosyl hydrolase from *Aspergillus niger*: recombinant expression, purification and characterization // *Biochem. J.* 2008. Vol. 411. N1. Pp. 161–170.
88. Hasper A., Dekkers E., van Mill M., van de Vondervoort P.J., de Graaff L.H. EglC, a new endoglucanase from *Aspergillus niger* with major activity towards xyloglucan // *Appl. Environ. Microbiol.* 2002. Vol. 68. N4. Pp. 1556–1560.
89. Takada G., Kawasaki M., Kitawaki M., Kawaguchi T., Sumitani J., Izumori K., Arai M. Cloning and transcription analysis of the *Aspergillus aculeatus* No. F-50 endoglucanase 2 (cmc2) gene // *J. Biosci. Bioeng.* 2002. Vol. 94. N5. Pp. 482–485.
90. Damasio A.R.L., Pessela B.C., Mateo C., Segato F., Prade R.A., Guisan J.M., Polizeli M.L.T.M. Immobilization of a recombinant endo-15-arabinanase secreted by *Aspergillus nidulans* strain A773 // *J. Mol. Catal B Enzym.* 2012. Vol. 77. Pp. 39–45.
91. Markov A.V., Gusakov A.V., Kondratyeva E.G., Okunev O.N., Bekkarevich A.O., Sinitsyn A.P. New effective method for analysis of the component composition of enzyme complexes from *Trichoderma reesei* // *Biochemistry.* 2005. Vol. 70. N6. Pp. 657–663.
92. Patent 20040067569A1 (US). Polypeptides having xyloglucanase activity and nucleic acids encoding same / M. Rey, E. Zaretsky, J. Haas / 2004.
93. Ishida T., Yaoi K., Hiyoshi A., Igarashi K., Samejima M. Substrate recognition by glycoside hydrolase family 74 xyloglucanase from the basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium* // *FEBS J.* 2007. Vol. 274. N21. Pp. 5727–5736.
94. Sinitsyna O.A., Fedorova E.A., Pravilnikov A.G., Rozhkova A.M., Skomarovsky A.A., Matys V.Y., Bubnova T.M., Okunev O.N., Vinetsky Y.P., Sinitsyn A.P. Isolation and properties of xyloglucanases of *Penicillium* sp. // *Biochemistry.* 2010. Vol. 75. N1. Pp. 41–49.
95. Патент №2358756 (РФ). Способ получения ферментного препарата для расщепления гемицеллюлозных гетерополисахаридов клеточной стенки растений и ферментный препарат (варианты) / Ю.П. Винецкий, О.Н. Окунев, А.П. Синецын, О.А. Синецына, Л.М. Соколова, Е.А. Федорова, В.М. Черноглазов / 2009.
96. Habrylo O., Song X., Forster A., Jeltsch J.M., Phalip V. Characterization of the four GH12 Endoxylanases from the plant pathogen *Fusarium graminearum* // *J. Microbiol. Biotechnol.* 2012. Vol. 22. N8. Pp. 1118–1126.
97. Song S., Tang Y., Yang S., Yan Q., Zhou P., Jiang Z. Characterization of two novel family 12 xyloglucanases from the thermophilic *Rhizomucor miehei* // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2013. Vol. 97(23). Pp. 10013–10024.
98. Vlasenko E.Y., Ding H., Labavitch J.M., Shoemaker S.P. Enzymatic hydrolysis of pretreated rice straw // *Biores. Technol.* 1997. Vol. 59. Pp. 109–119.
99. Baker J.O., Adney W.S., Nieves R.A., Thomas S., Wilson D., Himmel M.E. A new thermostable endoglucanase, *Acidothermus cellulolyticus* E1: synergism with *Trichoderma reesei* CBH I and comparison to *Thermomonospora fusca* E5 // *Appl. Biochem. Biotechnology.* 1994. Vol. 45. N1. Pp. 245–256.
100. Biswas G.C.G., Ransom C., Sticklen M. Expression of biologically active *Acidothermus cellulolyticus* endoglucanase in transgenic maize plants // *Plant Sci.* 2006. Vol. 171. N5. Pp. 617–623.
101. Takeda T., Nakano Y., Takahashi M., Sakamoto Y., Konno N. Polysaccharide-inducible endoglucanases from *Lentinula edodes* exhibit a preferential hydrolysis of 1,3–1,4- β -glucan and xyloglucan // *Agric. Food Chem.* 2013. Vol. 61. N31. Pp. 7591–7598.
102. Patent 2014138983A1 (WO). Novel cell wall deconstruction enzymes of *Malbranchea cinnamomea*, *Thielavia australiensis*, and *Paecilomyces byssoclamydoides*, and uses thereof / A. Tsang, J. Powlowski, G. Butler / 2014.
103. Patent 2014110675A1 (WO). Novel cell wall deconstruction enzymes of *amorphotheca resinae*, *rhizomucor pusillus*, and *calcarisporiella thermophila*, and uses thereof / A. Tsang, J. Powlowski, G. Butler / 2014.
104. Patent 6500658 (US). Xyloglucanase from *Malbranchea* / W. Wu, M. Schulein, M.S. Kauppinen, M.A. Stringer / 2002.
105. Patent 2012092676 (WO). Novel cell wall deconstruction enzymes and uses thereof / A. Tsang, J. Powlowski, G. Butler, R. Storm / 2012.
106. Патент №2361918 (РФ). Штамм мицелиального гриба *Penicillium verruculosum* – продуцент комплекса целлюлаз, ксиланазы и ксилоглюканазы и способ получения ферментного препарата комплекса целлюлаз, ксиланазы и ксилоглюканазы

- назы и ксилоглюканазы для гидролиза целлюлозы и гемицеллюлозы / А.П. Сеницын, О.Н. Окунев, В.М. Черноглазов, О.А. Сеницына, В.О. Попов / 2009.
107. Патент №2323254 (РФ). Штамм мицелиального гриба *Penicillium funiculosum* – продуцент комплекса карбогидраз, содержащего целлюлазы, бета-глюканазы, бета-глюкозидазы, ксиланазы и ксилоглюканазы, и способ получения ферментного препарата комплекса карбогидраз для осахаривания лигноцеллюлозных материалов / О.Н. Окунев, А.А. Скомаровский, И.Н. Зоров, А.П. Сеницын, В.О. Попов, В.М. Черноглазов / 2008.
108. Патент №2303057 (РФ). Штамм мицелиального гриба *Aspergillus aculeatus* – продуцент комплекса карбогидраз, содержащего ксиланазы, бета-глюканазы, пектиназы и ксилоглюканазы / О.Н. Окунев, А.П. Сеницын, В.М. Черноглазов / 2007.
109. Krestyanova I.N., Sakhibgaraeva L.F., Berezina O.V., Rykov S.V., Zavyalov A.V., Zverlov V.V., Yarotsky S.V. Characteristics of fungal strains producing thermostable xyloglucanases from the Russian National Collection of industrial microorganisms // *Mol. Gen. Microbiol. Virol.* 2016. Vol. 31. N3. Pp. 149–155.
110. Berezina O.V., Herlet J., Rykov S.V., Kornberger P., Zavyalov A., Kozlov D., Sakhibgaraeva L., Krestyanova I., Schwarz W.H., Zverlov V.V., Liebl W., Yarotsky S.V. Thermostable multifunctional GH74 xyloglucanase from *Myceliophthora thermophila*: High-level expression in *Pichia pastoris* and characterization of the recombinant protein // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2017. Vol. 101. N14. Pp. 5653–5666.
111. Zverlov V.V., Schantz N., Schmitt-Kopplin P., Schwarz W.H. Two new major subunits in the cellulosome of *Clostridium thermocellum*: xyloglucanase Xgh74A and endoxylanase Xyn10D // *Microbiology.* 2005. Vol. 151. Pp. 3395–3401.
112. Ravachol J., de Philip P., Borne R. et al. Mechanisms involved in xyloglucan catabolism by the cellulosome-producing bacterium *Ruminiclostridium cellulolyticum* // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. P. 22770.
113. Сеницын А.П. Свойства ферментных комплексов, используемых в качестве кормовых добавок // 23-й Научно-практический семинар по оптимизации кормления сельскохозяйственных животных. ООО «Агрофермент», 23 октября 2015 г. URL: <http://agroferment.ru/images/ferm2.pdf>
114. Heimbach J. Determination of the GRAS status of the addition of tamarind seed polysaccharide to conventional foods as a stabilizer and thickener. Prepared for DSP GOKYO FOOD & CHEMICAL Co., Ltd. Osaka, Japan, 2014.

Поступило в редакцию 2 апреля 2018 г.

После переработки 22 апреля 2018 г.

Принята к публикации 22 апреля 2018 г.

Для цитирования: Завьялов А.В., Рыков С.В., Лунина Н.А., Сушкова В.И., Яроцкий С.В., Березина О.В. Растительный полисахарид ксилоглюкан и ферменты, его гидролизующие (обзор литературы) // *Химия растительного сырья.* 2018. №4. С. 43–61. DOI: 10.14258/jerpm.2018043926.

Zavyalov A.V.¹, Rykov S.V.¹, Lunina N.A.², Sushkova V.I.¹, Yarotsky S.V.¹, Berezina O.V.^{1*} PLANT POLYSACCHARIDE XYLOGLUCAN AND ENZYMES THAT HYDROLYZE IT (REVIEW)

¹ National Research Center "Kurchatov Institute" - State Research Institute of Genetics and Selection of Industrial Microorganisms, 1st Dorozhny proezd, 1, Moscow, 117545 (Russia), e-mail: mashchenko@yandex.ru

² Institute of Molecular Genetics, Russian Academy of Sciences, Academician Kurchatov Square, 2, Moscow, 123182 (Russia)

Various types of plant raw material are widely used in the pulp and paper, textile, food, agricultural industries, and pharmacology. One of the problems of utilizing the complex plant biomass is the weak knowledge of its hemicellulose content and the lack of effective enzymes for hydrolysis of hemicelluloses.

Xyloglucan is the major structural and storage polysaccharide in all dicots and many monocots. It has a branched architecture with a backbone constructed of β -1,4-connected cellotetraose units decorated with short side chains composed of xylose, galactose, arabinose, fucose and some other residues. Side chain composition and alternation order are specie-specific and can change during cell growth resulting in variety of xyloglucan structural types. In general, xyloglucan structure depends on taxonomic position of the plant. Structural features of xyloglucans belonging to different taxonomic groups are discussed in the evolutionary aspect.

Xyloglucan hydrolysis is a necessary condition during conversion of plant biomass into high added value products. Variety of xyloglucan structural types complicates selection of enzymes for its hydrolysis. Xyloglucanase-containing multienzyme complexes can be used for efficient decomposition of plant biomass polysaccharides into fermentable sugars for biotechnology, and for improvement of the feed quality. Investigation of xyloglucanases is necessary for the development of methods for protecting plants from pathogenic microorganisms which use these enzymes for invasion into plant tissue.

The article reviewed structural features of xyloglucans from different taxonomic groups in the evolutionary aspect. Selection of xyloglucanases for efficient hydrolysis of complex plant biomass is discussed.

Keywords: review, plant biomass, primary cell wall, hemicellulose, xyloglucan, glycoside hydrolase families, glycosyltransferase, xyloglucanase.

References

1. Carpita N.C., Defernez M., Findlay K., Wells B., Shoue D.A., Catchpole G., Wilson R.H., McCann M.C. *Plant. Physiol.*, 2001, vol. 127, no. 2, pp. 551–565.
2. Gorshkova T.A. *Rastitel'naia kletochnaia stenka kak dinamichnaia sistema*. [Plant cell wall as a dynamic system]. Moscow, 2007, 426 p. (in Russ.).
3. Fry S.C. *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 1986, vol. 37, pp. 165–186.
4. Bacic A., Harris P.J., Stone B.A. *The Biochemistry of Plants: A Comprehensive Treatise, Vol. 14: Carbohydrates*, New-York; London, Academic Press., 1988, pp. 297–371.
5. Dudkin M.S., Gromov V.S. *Gemitselliulozy*. [Hemicellulose]. Riga, 1991, 488 p. (in Russ.).
6. McNeil M., Darvill A.G., Fry S.C. Albersheim P. *Annu. Rev. Biochem.*, 1984, vol. 53, pp. 625–663.
7. Fry S.C. *J. Exp. Bot.*, 1989, vol. 40, no. 210, pp. 1–11.
8. Fry S.C., Aldington S., Hetherington P.R., Aitken J. *Plant Physiol.*, 1993, vol. 103, no. 1, pp. 1–5.
9. Schultink A., Liu L., Zhu L., Pauly M. *Plants*, 2014, vol. 3, no. 4, pp. 526–542.
10. Fry S.C., York W.S., Albersheim P., Darvill A., Hayashi T., Joseleau J.P., Kato Y., Lorences E.P., Maclachlan G.A., McNeil M., Mort A.J., Reid J.S.G., Seitz H.U., Selvendran R.R., Voragen A.G.J., White A.R. *Physiol. Plant*, 1993, vol. 89, no. 1, pp. 1–3.
11. Popper Z.A., Fry S.C. *Ann. Bot.*, 2003, vol. 91, no. 1, pp. 1–12.
12. Popper Z.A., Fry S.C. *New Phytol.*, 2004, vol. 164, no. 1, pp. 165–174.
13. Vissenberg K., Sandt V.V., Fry S.C., Verbelen J.-P. *J. Exp. Bot.*, 2003, vol. 54, no. 381, pp. 335–344.
14. Peña M.J., Darvill A.G., Eberhard S., York W.S., O'Neill M.A. *Glycobiology*, 2008, vol. 18, no. 11, pp. 891–904.
15. Hsieh Y.S., Harris P.J. *Phytochemistry*, 2012, vol. 79, pp. 87–101.
16. Kakegawa K., Edashige Y., Ishii T. *Phytochemistry*, 1998, vol. 47, no. 5, pp. 767–771.
17. Hoffman M., Jia Z., Pena M.J. et al. *Carbohydr. Res.*, 2005, vol. 340, no. 11, pp. 1826–1840.
18. Buckeridge M.S. *Plant Physiol.*, 2000, vol. 154, no. 3, pp. 1017–1023.
19. Vinuesa N.R., Gallardo V.A., Klimek J.F., Carpita N.C., Kenttämäa H.I. et al. *Carbohydr. Polym.*, 2013, vol. 98, no. 1, pp. 1203–1213.
20. Aboughe-Angone S., Nguema-Ona E., Ghosh P., Lerouge P., Ishii T., Ray B., Driouich A. *Carbohydr. Res.*, 2008, vol. 343, no. 1, pp. 67–72.
21. Jia Z., Cash M., Darvill A.G., York W.S. *Carbohydr. Res.*, 2005, vol. 340, no. 11, pp. 1818–1825.
22. Jia Z., Qin Q., Darvill A.G., York W.S. *Carbohydr. Res.*, 2003, vol. 338, no. 11, pp. 1197–1208.
23. Assor C., Quemener B., Vigouroux J., Lahaye M. *Carbohydr. Polym.*, 2013, vol. 94, no. 1, pp. 46–55.
24. Galvez-Lopez D.F., Laurens B. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2011, vol. 49, no. 5, pp. 1104–1109.
25. Ray S., Vigouroux J., Quemener B., Bonnin E., Lahaye M. *Carbohydr. Polym.*, 2014, vol. 108, pp. 46–57.
26. Lahaye M., Falourd X., Quemener B., Ralet M.C., Howad W., Dirlwanger E., Arús P. *J. Agric. Food. Chem.*, 2012, vol. 60, no. 26, pp. 6594–6605.
27. Lerouxel O., Choo T.S., Seveno M., Usadel B., Faye L., Lerouge P., Pauly M. *Plant Physiol.*, 2002, vol. 130, no. 4, pp. 1754–1763.

* Corresponding author.

28. Louvet R., Rayon C., Domon M.-J., Rusterucci C., Fournet F., Leautic A., Crépeau M.J., Ralet M.C., Rihouey C., Bardor M., Lerouge P., Gillet F., Pelloux J. *Phytochemistry*, 2011, vol. 72, no. 1, pp. 59–67.
29. Peña M.J., Kong Y., York W.S., O'Neill M.A. *Plant Cell*, 2012, vol. 24, no. 11, pp. 4511–4524.
30. Pustjens A.M., Schols H.A., Kabel M.A., Gruppen H. *Carbohydr. Polym.*, 2013, vol. 98, no. 2, pp. 1650–1656.
31. Huisman M., Weel K., Schols H., Voragen A.G.J. *Carbohydr. Polym.*, 2000, vol. 42, no. 2, pp. 185–191.
32. Alonso-Simón A., Neumetzler L., García-Angulo P., Encina A.E., Acebes J.L., Álvarez J.M., Hayashi T. *Mol. Plant.*, 2010, vol. 3, no. 3, pp. 603–609.
33. Ren Y., Picout D.R., Ellis P.R., Ross-Murphy S.B., Reid J.S. *Carbohydr. Res.*, 2005, vol. 340, no. 5, pp. 997–1005.
34. Pauly M., Qin Q., Greene H., Albersheim P., Darvill A., York W.S. *Planta*, 2001, vol. 212, no. 5-6, pp. 842–850.
35. York W.S., Oates J.E., Van Halbeck H., Darvill A.G., Albersheim P., Tiller P.R. Dell A. *Carbohydr. Res.*, 1988, vol. 173(1), pp. 113–132.
36. Takhtadjan A. *Diversity and classification of flowering plants*. New-York, Columbia Univ. Press, 1997, 643 p.
37. Verma D.P.S., Maclachlan G.A., Byrne H., Ewings D. *J. Biol. Chem.*, 1975, vol. 250, no. 3, pp. 1019–1026.
38. Hayashi T., Maclachlan G. *Plant Physiol.*, 1984, vol. 76, no. 3, pp. 739–742.
39. Planta E.M., Dea I.C.M., Bulpin P.V. *Planta*, 1985, vol. 163, no. 1, pp. 133–140.
40. Siddalinga Murthy K.R., Kantharaju S. *Medicines*, 2014, vol. 2, no. 4, pp. 36–43.
41. Koyama T., Hayashi T., Kato Y., Matsuda K. *Plant Cell Physiology*, 1983, vol. 24, no. 2, pp. 155–162.
42. O'Neil R.A., White A.R., York W.S., Darvill A.G., Albersheim P. *Phytochemistry*, 1988, vol. 27, no. 2, pp. 329–333.
43. Fry S.C., Smith R.C., Renwick K.F., Martin D.J., Hodge S.K., Matthews K.J. *Biochem.*, 1992, vol. 282, pp. 821–828.
44. Nishitani K., Tominaga R. *J. Biol. Chem.*, 1992, vol. 267, no. 29, pp. 21058–21064.
45. Rose J.K.C., Braam J., Fry S.C., Nishitani K. *Plant Cell. Physiol.*, 2002, vol. 43(12), pp. 1421–1435.
46. Eklöf J.M., Brumer H. *Plant Physiol.*, 2010, vol. 153, no. 2, pp. 456–466.
47. Ito H., Nishitani K. *Plant Cell Physiol.*, 1999, vol. 40, no. 11, pp. 1172–1176.
48. Vissenberg K., Martinez-Vilchez I.M., Verbelen J.-P., Miller J.G. *Plant Cell.*, 2000, vol. 12, no. 7, pp. 1229–1238.
49. Mellerowicz E.J., Immerzeel P., Hayashi T. *Ann Bot.*, 2008, vol. 102, no. 2, pp. 659–665.
50. Thompson J.E., Smith R.C., Fry S.C. *Biochem J.*, 1997, vol. 327, pp. 699–708.
51. Thompson J.E., Fry S.C. *Plant J.*, 2001, vol. 26, no. 1, pp. 23–34.
52. Maris A., Suslov D., Fry S.C., Verbelen J.P. *J. Exp. Bot.*, 2009, vol. 60, no. 13, pp. 3959–3972.
53. Sasidharan R., Chinnappa C.C., Staal M., Elzenga J.T., Yokoyama R., Nishitani K., Voeselek L.A., Pierik R. *Plant Physiol.*, 2010, vol. 154, no. 2, pp. 978–990.
54. Harada T., Torii Y., Morita S. et al. *J. Exp. Bot.*, 2011, vol. 62, no. 2, pp. 815–823.
55. Miedes E., Zarra I., Hoson T. et al. *J. Plant Physiol.*, 2011, vol. 168, no. 3, pp. 196–203.
56. Frankova L., Fry S.C. *Plant J.*, 2012, vol. 71, no. 1, pp. 45–60.
57. Edwards M., Dea I.C.M., Bulpin P.V., Reid J.S.G. *J. Biol. Chem.*, 1986, vol. 261, no. 20, pp. 9489–9494.
58. Fanutti C., Gidley M.J., Reid J.S.G. *Plant J.*, 1993, vol. 3, no. 5, pp. 691–700.
59. Hanna R., Brummell D.A., Camirand A., Hensel A., Russell E.F., Maclachlan G.A. *Arch. Biochem. Biophys.*, 1991, vol. 290, no. 1, pp. 7–13.
60. Redgwel R.J., Fry S.C. *Plant. Physiol.*, 1993, vol. 103, no. 4, pp. 1399–1406.
61. Lashbrook C.C., Gonzalez-Bosch C., Bennet A. *Plant Cell.*, 1994, vol. 6, no. 10, pp. 1485–1493.
62. Gloster T.M., Ibatullin F.M., Macauley K., Eklöf J.M., Roberts S., Turkenburg J.P., Bjørnvad M.E., Jørgensen P.L., Danielsen S., Johansen K.S., Borchert T.V., Wilson K.S., Brumer H., Davies G.J. *J. Biol. Chem.*, 2007, vol. 282, no. 26, pp. 19177–19189.
63. Mark P., Baumann M.J., Eklöf J.M., Gullfot F., Michel G., Kallas A.M., Teeri T.T., Brumer H., Czjzek M. *Proteins*, 2009, vol. 75, no. 4, pp. 820–836.
64. Patent 6815192 (US). 2004.
65. Martinez-Fleites C., Guerreiro C.I., Baumann M.J., Taylor E.J., Prates J.A., Ferreira L.M., Fontes C.M., Brumer H., Davies G.J. *J. Biol. Chem.*, 2006, vol. 281, no. 34, pp. 24922–24933.
66. Yaoi K., Kondo H., Noro N., Suzuki M., Tsuda S., Mitsuishi Y. *Structure*, 2004, vol. 12, no. 7, pp. 1209–1217.
67. MacKenzie L.F., Sulzenbacher G., Divne C., Jones T.A., Wöldike H.F., Schülein M., Withers S.G., Davies G.J. *Biochem J.*, 1998, vol. 335, pp. 409–416.
68. Chhabra S.R., Kelly R.M. *FEBS Lett.*, 2002, vol. 531, no. 2, pp. 375–380.
69. Larner J. *The Enzymes*, New York, Academic Press, 1960, vol. 4, pp. 369–378.
70. Yao K., Mitsuishi Y. *J. Biol. Chem.*, 2002, vol. 277, no. 50, pp. 48276–48281.
71. Pauly M., Andersen L.N., Kaupinnen S., Kofod L.V., York W.S., Albersheim P., Darvill A. *Glycobiology*, 1999, vol. 9, no. 1, pp. 93–100.
72. Rabinovich M.L., Melnick M.S., Bolobova A.V. *Biochemistry*, 2002, vol. 67, no. 8, pp. 850–857.
73. Davies G., Henrissat B. *Structure*, 1995, vol. 3, no. 9, pp. 853–859.
74. McCarty J.D., Withers S.G. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, 1994, vol. 4, pp. 885–892.
75. Henrissat B., Davies G. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, 1997, vol. 7, no. 5, pp. 637–644.
76. Vasella A., Davies G.J., Bohm M. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2002, vol. 6, no. 5, pp. 619–629.
77. Henrissat B., Bairoch A. *Biochem. J.*, 1993, vol. 293, pp. 781–788.
78. Gebler J., Gilkes N.R., Claeysens M., Wilson D.B., Béguin P., Wakarchuk W.W., Kilburn D.G., Miller R.C. Jr., Warren R.A., Withers S.G. *J. Biol. Chem.*, 1992, vol. 267, no. 18, pp. 12559–12561.

79. Gloster T.M., Turkenburg J.P., Potts J.R., Henrissat B., Davies G.J. *Chem. Biol.*, 2008, vol. 15, no. 10, pp. 1058–1067.
80. Rye C.S., Withers S.G. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2000, vol. 4, no. 5, pp. 573–580.
81. Thompson J., Ruvinov S.B., Freedberg D.I., Hall B.G. *J. Bacteriol.*, 1999, vol. 181, no. 23, pp. 7339–7345.
82. Ichinose H., Araki Y., Michikawa M., Harazono K., Yaoi K., Karita S., Kaneko S. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2012, vol. 78, no. 22, pp. 7939–7945.
83. Qi H., Bai F., Liu A. *Biochemistry*, 2013, vol. 78, no. 4, pp. 548–555.
84. Grishutin S.G., Gusakov A.V., Markov A.V., Ustinov B.B., Semenova M.V., Sinitsyn A.P. *Biochim. Biophys. Acta.*, 2004, vol. 1674, pp. 268–281.
85. Yaoi K., Mitsuishi Y. *FEBS Lett.*, 2004, vol. 560, pp. 45–50.
86. Yaoi K., Mitsuishi Y. *J. Biol. Chem.*, 2002, vol. 277, no. 50, pp. 48276–48281.
87. Master E.R., Zheng Y., Storms R., Tsang A., Powlowski J. *Biochem. J.*, 2008, vol. 411, no. 1, pp. 161–170.
88. Hasper A., Dekkers E., van Mill M., van de Vondervoort P.J., de Graaff L.H. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2002, vol. 68, no. 4, pp. 1556–1560.
89. Takada G., Kawasaki M., Kitawaki M., Kawaguchi T., Sumitani J., Izumori K., Arai M. *J. Biosci. Bioeng.*, 2002, vol. 94, no. 5, pp. 482–485.
90. Damasio A.R.L., Pessela B.C., Mateo C., Segato F., Prade R.A., Guisan J.M., Polizeli M.L.T.M. *J. Mol. Catal B Enzym.*, 2012, vol. 77, pp. 39–45.
91. Markov A.V., Gusakov A.V., Kondratyeva E.G., Okunev O.N., Bekkarevich A.O., Sinitsyn A.P. *Biochemistry*, 2005, vol. 70, no. 6, pp. 657–663.
92. Patent 20040067569A1 (US). 2004.
93. Ishida T., Yaoi K., Hiyoshi A., Igarashi K., Samejima M. *FEBS J.*, 2007, vol. 274, no. 21, pp. 5727–5736.
94. Sinitsyna O.A., Fedorova E.A., Pravilnikov A.G., Rozhkova A.M., Skomarovsky A.A., Matys V.Y., Bubnova T.M., Okunev O.N., Vinetsky Y.P., Sinitsyn A.P. *Biochemistry*, 2010, vol. 75, no. 1, pp. 41–49.
95. Patent 2358756 (RU). 2009.
96. Habrylo O., Song X., Forster A., Jeltsch J.M., Phalip V. *J. Microbiol. Biotechnol.*, 2012, vol. 22, no. 8, pp. 1118–1126.
97. Song S., Tang Y., Yang S., Yan Q., Zhou P., Jiang Z. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2013, vol. 97(23), pp. 10013–10024.
98. Vlasenko E.Y., Ding H., Labavitch J.M., Shoemaker S.P. *Biores. Technol.*, 1997, vol. 59, pp. 109–119.
99. Baker J.O., Adney W.S., Nieves R.A., Thomas S., Wilson D., Himmel M.E. *Appl. Biochem. Biotechnology*, 1994, vol. 45, no. 1, pp. 245–256.
100. Biswas, G.C.G., Ransom C., Sticklen M. *Plant Sci.*, 2006, vol. 171, no. 5, pp. 617–623.
101. Takeda T., Nakano Y., Takahashi M., Sakamoto Y., Konno N. *Agric. Food Chem.*, 2013, vol. 61, no. 31, pp. 7591–7598.
102. Patent 2014138983A1 (WO). 2014.
103. Patent 2014110675A1 (WO). 2014.
104. Patent 6500658 (US). 2002.
105. Patent 2012092676 (WO). 2012.
106. Patent 2361918 (RU). 2009.
107. Patent 2323254 (RU). 2008.
108. Patent 2303057 (RU). 2007.
109. Krestyanova I.N., Sakhigaraeva L.F., Berezina O.V., Rykov S.V., Zavyalov A.V., Zverlov V.V., Yarotsky S.V. *Mol. Gen. Microbiol. Virol.*, 2016, vol. 31, no. 3, pp. 149–155.
110. Berezina O.V., Herlet J., Rykov S.V., Kornberger P., Zavyalov A., Kozlov D., Sakhigaraeva L., Krestyanova I., Schwarz W.H., Zverlov V.V., Liebl W., Yarotsky S.V. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2017, vol. 101, no. 14, pp. 5653–5666.
111. Zverlov V.V., Schantz N., Schmitt-Kopplin P., Schwarz W.H. *Microbiology*, 2005, vol. 151, pp. 3395–3401.
112. Ravachol J., de Philip P., Borne R. et al. *Sci. Rep.*, 2016, vol. 6, p. 22770.
113. Sinitsyn A.P. *23-i Nauch-no-prakticheskii seminar po optimizatsii kormleniya sel'skokhoziaistvennykh zivotnykh. OOO «Agroferment», 23 oktiabria 2015 g.* [23rd Scientific and Practical Workshop on Optimization of Feeding of Farm Animals. LLC Agroferment, October 23, 2015]. URL: <http://agroferment.ru/images/ferm2.pdf> (in Russ.).
114. Heimbach J. *Determination of the GRAS status of the addition of tamarind seed polysaccharide to conventional foods as a stabilizer and thickener*, Prepared for DSP GOKYO FOOD & CHEMICAL Co., Ltd. Osaka, Japan, 2014.

Received April 2, 2018

Revised April 22, 2018

Accepted April 22, 2018

