
Les hémicelluloses

Note de synthèse
15 novembre 2011

Jean-Luc WERTZ



Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech, Université de Liège

Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4

Réf.2011_XX_XX



Table des matières

1. Introduction

2 Structures dans les végétaux

2.1 Généralités

2.2 Xyloglucanes

2.3 Xylanes

2.4 Mannanes et glucomannanes

2.5 Glucanes à liaisons mixtes

3. Biosynthèse

3.1 Xyloglucanes

3.2 Xylanes

3.3 Mannanes et glucomannanes

3.4 Glucanes à liaisons mixtes

4 Les hémicelluloses dans les parois cellulaires végétales

4.1 Réseau cellulose-xyloglucanes

4.2 Réseau cellulose-xylanes

5. Dégradation des hémicelluloses

6. Applications

6.1 Généralités

6.2 Usages particuliers

1. Introduction

La valorisation optimale de la biomasse passe par l'exploitation de tous ses composants dans une approche intégrée de type bioraffinerie. La viabilité économique d'une bioraffinerie lignocellulosique est donc étroitement dépendante de la manière dont sont valorisées la cellulose, les hémicelluloses et la lignine faisant partie de la biomasse. Ce dossier sera consacré principalement aux hémicelluloses. Leurs structures dans les végétaux, leur biosynthèse, leurs associations avec la cellulose dans les parois cellulaires, leur dégradation, et leurs applications seront les thèmes particulièrement étudiés.

Les hémicelluloses sont présentes dans toutes les plantes vertes. Vu leur présence sous différentes formes suivant l'espèce végétale, il peut être utile de rappeler le classement des plantes vertes. Les plantes vertes incluent les algues vertes (qui ne contiennent pas de lignine) et les plantes terrestres aussi appelées plantes supérieures. Les plantes terrestres sont subdivisées en plantes à graines et plantes sans graines. Les plantes à graines incluent les angiospermes (plantes à fleurs) et les gymnospermes qui comprennent notamment les conifères. Les plantes sans graines incluent notamment les mousses, les lycophytes, les prêles et les fougères. A noter que les plantes vasculaires comprennent les plantes à graines ainsi que les fougères, les lycophytes et les prêles. Les angiospermes comprennent les dicots et les monocots. Les dicots sont représentés par (1) la majorité des angiospermes ligneuses telles que le chêne, le pommier, et le cerisier (2) les arbustes tels que le lilas et (3) les plantes herbacées telles que la pomme de terre et la marguerite. Les monocots sont divisés en (1) monocots commelinoides tels que les graminées, les palmiers et les roseaux, et (2) monocots non commelinoides tels que le lis et les orchidées.

Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4

Réf.2010_XX_XX



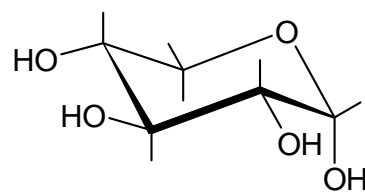
2. Structures dans les végétaux

2.1 Généralités

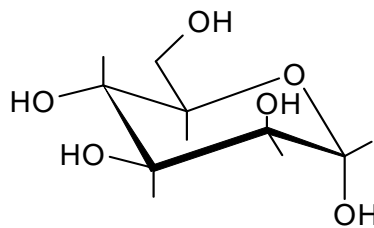
Les hémicelluloses sont un des trois composants principaux de la biomasse lignocellulosique, représentant ~20-40 % de la biomasse en poids. Elles constituent un groupe de polysaccharides complexes qui se caractérisent par leur solubilité dans des solutions alcalines (par exemple KOH 1M) et leur insolubilité dans l'eau.¹

Les hémicelluloses sont définies structurellement comme des polysaccharides dont le squelette est composé de résidus β -(1,4)-D-pyranose, où l'O4 est en position équatoriale.^{2,3} De courtes chaînes latérales sont fixées sur le squelette.

Au sein de la paroi cellulaire végétale, les hémicelluloses sont un groupe hétérogène de polymères branchés matriciels de relativement bas poids moléculaire qui sont associés à la cellulose et à d'autres polymères. Elles se lient étroitement à la surface des microfibrilles de cellulose et d'une microfibrille à l'autre, par liaison hydrogène, et dans ce sens sont des glycanes assurant une réticulation. Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses contiennent plusieurs sucres à 5 atomes de carbone (sucres C5) tels que le xylose et l'arabinose (principalement dans la configuration furanose), des sucres C6 tels que le glucose, le mannose, le galactose, l'acide galacturonique et l'acide glucuronique et le sucre C7 l'acide 4-O-méthyl glucuronique (**Figure 1**). Le xylose est le deuxième sucre le plus abondant dans la biosphère après le glucose.



α -D-Xylose (Xyl)

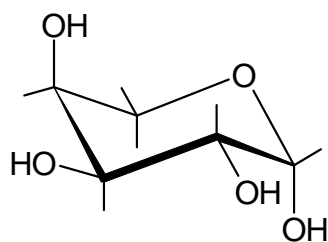
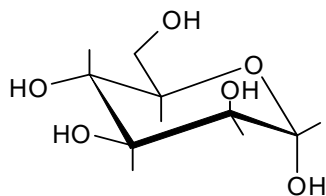
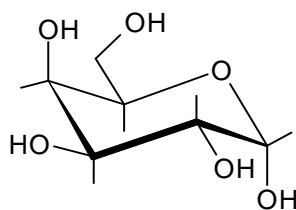
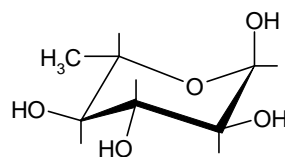
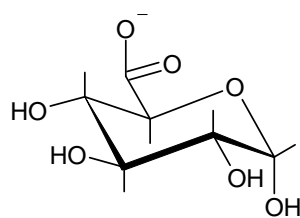
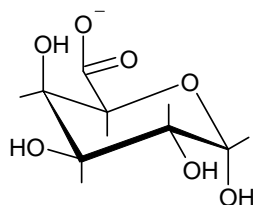


α -D-Glucose (Glc)

¹ Complex Carbohydrate Research Center, The University of Georgia, *Plant Cell Walls, Hemicelluloses*, 2007 dans <http://www.crcr.uga.edu/~mao/xyloglc/Xtext.htm>

² H.V. SCHELLER and P. ULVSKOV, *Ann. Rev. Plant Biol.* **61**, 263, 2010 in <http://arjournals.annualreviews.org/doi/full/10.1146/annurev-arplant-042809-112315?amp;searchHistoryKey=%24%7BsearchHistoryKey%7D>

³ R.A. CHAVEZ MONTES, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008 dans http://thesesups.ups-tlse.fr/290/1/Chavez_Montes_Ricardo_Aaron.pdf

 **β -L-Arabinose (Ara)** **α -D-Mannose (Man)** **α -D-Galactose (Gal)** **α -L-Fucose (Fuc)** **α -D-Glucuronic acid (GlcA)** **α -D-Galacturonic acid (GalA)****Figure 1** Quelques sucres importants entrant dans la composition des hémicelluloses

Les hémicelluloses peuvent être classées en quatre grands groupes :

Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4

Réf.2010_XX_XX



- Les **xyloglucanes** qui ont un squelette de résidus glucose (Glc) sur lequel se greffent des résidus xylose (Xyl), galactose (Gal) et fucose (Fuc) ; on les trouve dans de nombreuses parois primaires.
- Les **xylanes** qui incluent :
 - (1) les **glucuronoxylanes** (GX) qui ont un squelette de résidus xylose sur lequel se greffent des résidus acide glucuronique (GlcA) ou son dérivé *O*-méthylé ; on les retrouve dans les parois secondaires des dicots
 - (2) les **arabinoxylanes** (AX) qui ont un squelette de résidus xylose sur lequel se greffent des résidus arabinose
 - (3) les **glucuronoarabinoxylanes** (GAX) qui ont un squelette de résidus xylose sur lequel se greffent des résidus arabinose et acide glucuronique ; on trouve les arabinoxylanes et les glucuronoarabinoxylanes dans les parois primaires des monocots commelinoides.⁴
 - (4) les **homoxylanes** non substitués
- Les **mannanes** qui ont un squelette de résidus mannose et les **glucomannanes** qui ont un squelette de résidus mannose et glucose, qui comprennent aussi :
 - (1) les **galactomannanes** qui ont un squelette de mannose sur lequel se greffent des résidus galactose ; on les trouve comme composés majeurs de stockage dans les graines de certains dicots tels que légumineuses (guar, caroube, tara...),
 - (2) les **galactoglucomannanes** qui ont un squelette de résidus mannose et glucose sur lequel se greffent des résidus galactose ; on les trouve dans les parois secondaires des gymnospermes.^{5, 6}
- Les **β -1,3;1,4-glucanes**, encore appelés glucanes à liaisons mixtes, qui sont très répandus dans les herbes.

Le rôle biologique le plus important des hémicelluloses est leur contribution au renforcement de la paroi cellulaire par interaction avec la cellulose, et dans certaines parois, avec la lignine.⁷

2.2 Xyloglucanes

Les xyloglucanes (XyGs) ont été trouvés dans toutes les espèces de plantes terrestres, y compris les mousses, mais n'ont pas été trouvées dans les charophytes, qui sont, des algues vertes étroitement liées aux plantes terrestres.^{2, 8}

⁴ MetaCyc Pathway: *xylan biosynthesis*, 2008 in <http://metacyc.org/META/new-image?type=PATHWAY&object=PWY-5800>

⁵ R.H. ATALLA and J.M. HACKNEY, I. UHLIN and N.S. THOMPSON, INT J. Biol. Macromol. 15, 109, 1993 in <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1993/atal93a.pdf>

⁶ M.G. HANDFORD, T.C. BALDWIN, F. GOUBET, T.A. PRIME, J. MILES, Y. XIAOLAN and P. DUPREE, Planta 218, 27, 2003 in <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsid=15433283>

⁷ J.J. ORDAZ-ORTIZ, S.E. MARCUS and J.P. KNOX, Mol. Plant 2, 910, 2009 in <http://mplant.oxfordjournals.org/cgi/reprint/2/5/910.pdf>

⁸ Z.A. POPPER and M.G. TUOHY, Plant Physiol. 153, 373, 2010 in <http://www.plantphysiol.org/cgi/content/full/153/2/373>

Les xyloglucanes sont les hémicelluloses prédominantes dans les parois primaires des dicots et des monocots non graminées où ils peuvent représenter ~20-25 % du poids sec de la paroi primaire (**Tableau 1**).^{9, 10}

Tableau 1 Présence des hémicelluloses dans les parois cellulaires végétales²

Quantité d'hémicelluloses (%)	Paroi primaire			Paroi secondaire		
	Herbes	Conifères	Dicots	Herbes	Conifères	Dicots
Xyloglucanes	1.5	10	20-25	Mineure	~0	Mineure
Glucuronoxylanes	~0	~0	~0	~0	~0	20-30
Glucuronoarabinoxylanes	20-40	2	5	40-45	5-15	~0
(Gluco)mannanes	2	~0	3-5	0-5	~0	2-5
Galactoglucomannanes	~0	Présence	~0	~0	10-30	0-3
β - 1,3;1,4-glucanes	2-15	0	0	Mineure	0	0

Les xyloglucanes sont composés d'un squelette identique à celui de la cellulose formé de résidus glucose liés en β -1,4.¹¹ Par contre, jusqu'à 75 % des résidus glucose des xyloglucanes sont substitués en position O6 par des chaînes latérales mono-, di- ou trisaccharidiques. Lorsque le résidu glucose est branché, le premier ose qui lui est lié est l' α -D-xylopyranose via une liaison α -1,6. Une nomenclature internationale a été proposée pour nommer les structures des chaînes latérales des xyloglucanes. Ainsi, la lettre G représente une unité glucose non ramifiée et la lettre X représente une unité glucose substituée par une unité xylose.

Les xyloglucanes possèdent une structure relativement régulière basée sur la répétition de sous-unités oligosaccharidiques. L'hydrolyse des liaisons glucosidiques par des β -1,4 endoglucanases permet de libérer ces sous-unités. Deux types majeurs de sous-unités oligosaccharidiques existent suivant le nombre et la distribution de chaînes latérales attachées à la chaîne principale : XXXG et XXGG où 75 % et 50 % des glucoses sont branchés respectivement. En outre, plusieurs études ont montré qu'une acétylation peut avoir lieu sur chacun des monosaccharides, à l'exception du fucose et du xylose.

2.2.1 Xyloglucanes de type XXXG

Les xyloglucanes de type XXXG se retrouvent dans la plupart des plantes terrestres. Ces oligosaccharides se caractérisent par les substitutions de leurs chaînes latérales où :

- (1) le xylose peut porter en O2 un résidu galactopyranose via une liaison β -1,2
- (2) le galactose peut lui-même porter un fucopyranose en O6 via une liaison α -1,2.

⁹ S. C. FRY, J. Exp. Bot. **40**, 1, 1989 in <http://jxb.oxfordjournals.org/cgi/content/abstract/40/1/1>

¹⁰ Complex Carbohydrate Research Center, The University of Georgia
<http://www.ccrc.uga.edu/~mao/intro/outline.htm>

¹¹ R. DECOU, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2009 dans
<http://publications.unilim.fr/theses/2009/decou-raphael/decou-raphael.pdf>

Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4

Réf.2010_XX_XX

Ces deux structures (de type X) sont désignées par les lettres L et F respectivement et forment des motifs oligosaccharidiques typiques tels que XXXG, XLXG, XXFG, XLLG et XLFG (**Figure 2**). Outre ces motifs très répandus, d'autres motifs oligosaccharidiques sont connus tels que le motif « J » qui comporte deux résidus galactose sous les formes lévogyre et dextrogyre.

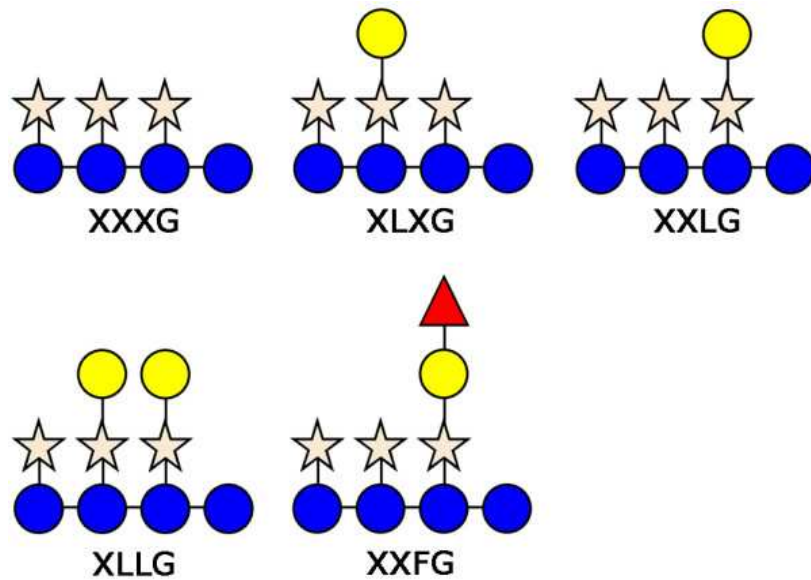


Figure 2 Structures de segments XXXG qui composent les xyloglucanes dans les plantes terrestres. Les segments sont composés d'unités glucose (cercle bleu) auxquels peuvent être liées des unités xylose (étoile). Des unités galactose (cercle jaune) et fucose (triangle rouge) peuvent aussi être incorporées à ces structures.¹²

2.2.2 Xyloglucanes de type XXGG

Les xyloglucanes de type XXGG sont rencontrés essentiellement chez plusieurs espèces de la famille des Lamiacées et de celle des Solanacées.¹¹ Celles-ci appartenant à la sous-classe des Astéridées, sont considérées comme contenant des xyloglucanes arabinosylés et non-fucosylés. Ainsi, à partir d'une suspension cellulaire de tabac (*Nicotiana tabacum* L.), les oligosaccharides sécrétés sont principalement formés des motifs XSGG et XXGG, où S signifie qu'un seul résidu arabinose est lié en O2 par une liaison α -1,2 à un résidu xylose de la chaîne latérale portée par un glucose. D'autre part,, pour les cultures en suspension de tomate (*Lycopersicon esculentum*), les oligosaccharides comportent des chaînes latérales composées du trisaccharide arabinose-arabinose-xylose avec une liaison β -1,3 entre les deux arabinose et une liaison α -1,2 entre le xylose et l'arabinose. Cette structure est notée T.

2.3 Xylanes

Les xylanes sont un groupe complexe d'hémicelluloses qui présentent la caractéristique commune d'un squelette de résidus xylose reliés en β -1,4 (**Figure 3**).

¹² L. VON SCHANTZ, F. GULLFOT, S. SCHEER, L. FILONOVA, L. CICORTAS GUNNARSSON, J.E. FLINT, G. DANIEL, E. NORDBERG KARLSSON, H. BRUMER and M. OHLIN, BMC Biotechnol. 9, 92, 2009 in <http://www.biomedcentral.com/1472-6750/9/92>

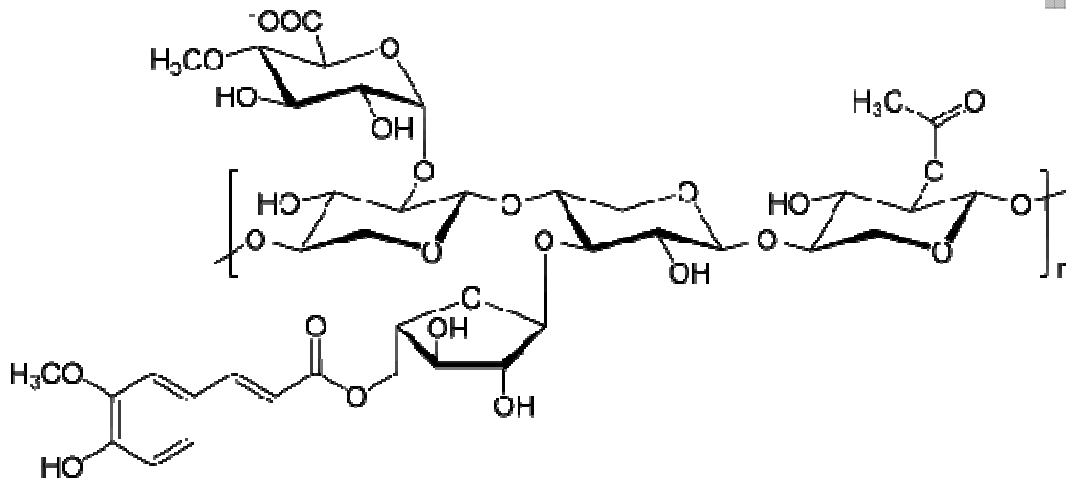


Figure 3 Structure typique de glucuronoarabinoxylanes

Ils peuvent être ramifiés par de courtes chaînes carbonées et leur variabilité structurale se manifeste par le degré et la nature des substitutions qui peuvent apparaître sur les C2 et C3 des unités xylose, tels que des résidus de L-arabinofuranose liés en α -1,3. D'autres substituants sont l'acide glucuronique et son dérivé *O*-méthylé en position 4, liés en α -1,2 sur le squelette. Les xylanes porteurs de substituants arabinose, ceux porteurs de substituants acide glucuronique et son dérivé *O*-méthylé, ceux porteurs des deux types de substituants et ceux non substitués sont appelés **arabinoxylanes**, **glucuronoxylanes**, **glucuronoarabinoxylanes** et **homoxylanes** respectueusement. En outre, certaines unités xylose portent des groupes acétyles en position 2 et 3. Contrairement aux xyloglucanes, les xylanes n'ont pas une structure relativement régulière basée sur la répétition de sous-unités oligosaccharidiques. Les glucuronoxylanes et les glucuronoarabinoxylanes ont un degré de polymérisation voisin de 200 et de 50 à 185 respectivement.¹¹

Les glucuronoxylanes sont les hémicelluloses les plus abondantes dans les parois secondaires des dicots (qui comprennent les espèces ligneuses). Les arabinoxylanes et les glucuronoarabinoxylanes sont généralement les hémicelluloses principales dans les parois primaires des monocots commelinoides (qui comprennent les herbes et quelques espèces reliées), constituant 20 % de la paroi.

Une caractéristique des xylanes est l'oligosaccharide conservé qui a été trouvé à l'extrémité réductrice des xylanes dans les dicots et les conifères. La séquence conservée est la suivante : xylose - 1,4-xylose - 1,3-rhamnose - 1,2-acide galacturonique - 1,4-xylose.

Les xylanes forment des liaisons avec la lignine via les résidus arabinose qui peuvent être estérifiés avec des acides hydroxycinnamiques tels que les acides férulique (**Figure 4**) ou *p*-coumarique. Ce lien entre la lignine et les polysaccharides confère leur solidité aux parois végétales ainsi que leur récalcitrance à la saccharification enzymatique.

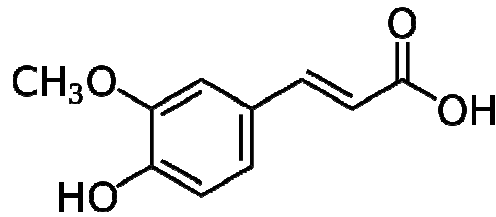


Figure 4 Acide férulique

2.4 Mannanes et glucomannanes

Les mannanes ont un squelette de résidus D-mannose liés en β -1,4 tandis que les glucomannanes ont un squelette de résidus D-mannose et D-glucose liés également en β -1,4.³ Mannanes et glucomannanes peuvent être substitués en α -1,6 par des résidus D-galactose ; ils s'appellent alors galactomannanes (**Figure 5**) et galactoglucomannanes (**Figure 6**). Mannanes et glucomannanes sont souvent acétylés.

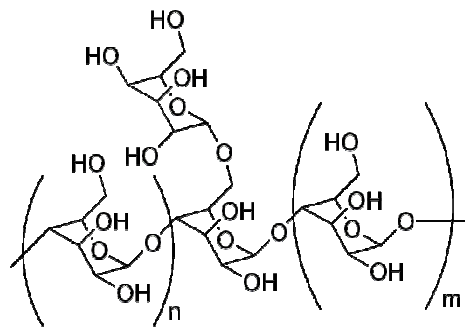


Figure 5 Galactomannanes

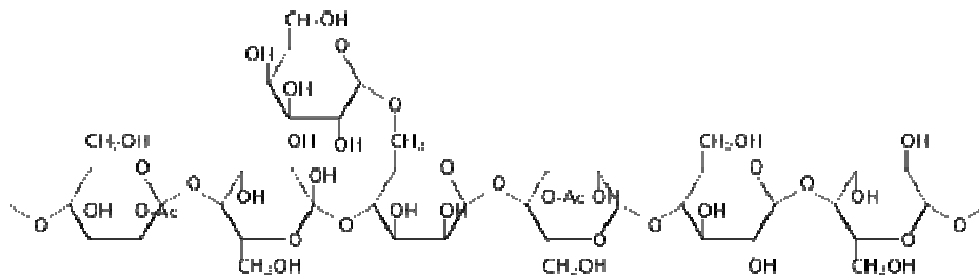


Figure 6 Galactoglucomannanes

Les mannanes et glucomannanes, substitués ou non par du galactose, sont particulièrement abondants dans les graines et sont généralement considérés comme des polysaccharides de réserve. Cependant, on les trouve en proportions variables dans toutes les parois cellulaires.² Dans les gymnospermes, les galactoglucomannanes sont des composants majeurs des parois secondaires. Il apparaît que les mannanes ont été très abondants dans les premières plantes terrestres et sont toujours abondants dans les mousses et les lycophytes. Dans les spermatophytes, les mannanes et glucomannanes sont généralement beaucoup moins abondants et ils ont vraisemblablement été remplacés par d'autres hémicelluloses.

2.5 Glucanes à liaisons mixtes

Les β -1,3 ; 1,4-glucanes sont des chaînes non ramifiées de résidus D-glucose liés par des liaisons qui peuvent être β -1,3, ou β -1,4. Ils sont typiques des herbes et des membres de l'ordre des Poales. Ces glucanes à liaisons mixtes sont composés principalement d'unités cellotriosyl et cellotetrasyl liées par des liaisons β -1,3. Les glucanes à liaisons mixtes des parois primaires jouent un rôle significatif dans l'expansion de la cellule et leur teneur est très dépendante de l'état de croissance.

Les β -1,3;1,4-glucanes n'ont pas été trouvés dans les dicots.

3. Biosynthèse

Contrairement à la cellulose qui est synthétisée à la surface de la cellule au niveau de la membrane plasmique, les hémicelluloses sont synthétisées dans l'appareil de Golgi et transportées à la paroi par des vésicules sécrétoires.

Les hémicelluloses sont synthétisées à partir de nucléotides-sucre par des glycosyltransférases (GTs) localisées dans les membranes de Golgi. La majorité des enzymes impliquées dans la synthèse de polysaccharides non-cellulosiques sont des protéines membranaires intrinsèques.¹³

3.1 Xyloglucanes

De grands progrès ont été réalisés dans la connaissance des enzymes responsables de la biosynthèse des xyloglucanes.¹⁴ De nombreuses glycosyltransférases nécessaires à la biosynthèse des xyloglucanes sont connues. Le squelette des xyloglucanes est synthétisé par des β -1,4-glucane synthases vraisemblablement de la sous-famille C des enzymes « cellulose synthase-like ». Les chaînes latérales, quant à elles, sont synthétisées par des glycosyltransférases identifiées telles qu'une XyG fucosyltransférase, des XyG galactosyltransférases et des xylosyltransférases.

3.2 Xylanes

La biosynthèse des xylanes, de même que celle des glucanes à liaisons mixtes, est moins bien connue. La biosynthèse du squelette des xylanes n'implique apparemment aucune enzyme de la famille « cellulose synthase-like ».² Au contraire, la caractérisation de mutants déficients en xylanes *irx9* (irregular xylem 9), *irx14*, *irx10* et *irx10-like* a indiqué que les glycosyltransférases correspondants étaient responsables de l'élongation du squelette des xylanes. Ces glycosyltransférases appartiennent aux familles GT43 et GT47.

Des travaux récents ont montré que les protéines IRX7, IRX8 et PARVUS étaient nécessaires à la synthèse de l'oligosaccharide présente à l'extrémité réductrice des

¹³ C. SOMERVILLE, S. BAUER, G. BRININSTOOL, M. FACETTE, T. HAMANN, J. MILNE, E. OSBORNE, A. PAREDEZ, S. PERSSON, T. RAAB, S. VORWERK, H. YOUNGS, *Science* **306**, 2206, 2004

¹⁴ A.S. KARTHIKEYAN, The Arabidopsis Information Resource (TAIR), *MetaCyc Pathway: xyloglucan biosynthesis*, 2008 in <http://metacyc.org/META/new-image?type=PATHWAY&object=PWY-5936>

Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4

Réf.2010_XX_XX

xylanes. Le nombre de glycosyltransférases nécessaires à la synthèse de l'oligosaccharide n'est pas encore clair.

Les plus importantes chaînes latérales des xylanes devraient être formées par des α -glucuronosyltransférases and α -arabinofuranosyltransférases.

3.3 Mannanes

Il est apparu qu'une mannane synthase nécessaire à l'élaboration du squelette des galactomannanes était un membre de la sous-famille A des « cellulose synthase-like » (CSLA).² Depuis, les travaux de recherche ont montré que plusieurs membres de la sous-famille CLSA avaient une activité de mannane et glucomannane synthase, et étaient donc apparemment capables d'utiliser à la fois le GDP-mannose et le GDP-glucose comme substrats.

3.4 Glucanes à liaisons mixtes

La biosynthèse des β -1,3;1,4-glucanes implique des protéines CSLF et CSLH. Les familles de gènes correspondants sont absents chez *Arabidopsis* et le peuplier mais présents chez le riz et *Brachypodium* (une herbe annuelle sauvage), indiquant par là que ce type d'hémicelluloses est présent dans les herbes uniquement.²

4 Les hémicelluloses dans les parois cellulaires végétales

La similarité structurale entre la cellulose et les hémicelluloses favorise une forte association non-covalente entre les microfibrilles de cellulose et les hémicelluloses.

4.1 Réseau cellulose-xyloglucanes

Le réseau cellulose-xyloglucanes constitue très vraisemblablement la principale structure porteuse de charge dans la paroi primaire.¹ Les xyloglucanes revêtent la surface des microfibrilles cellulosiques, limitant leur agrégation et les connectant les unes aux autres via des attaches qui régulent directement ou indirectement les propriétés mécaniques de la paroi.

Le phénomène de rupture et reformation des liaisons glucosidiques dans le squelette des xyloglucanes par des xyloglucane endotransglycosylases/hydrolases (XTHs) a été proposé comme le mécanisme qui permet à la paroi cellulaire de croître sous la pression de turgescence sans perdre sa résistance mécanique.^{15, 16, 17} Les gènes *xyloglucane XTH* encodent des protéines qui peuvent avoir potentiellement deux activités catalytiques distinctes, avec des effets radicalement différents sur les hémicelluloses:

¹⁵ CAZY, Carbohydrate Active enzymes, 2010 in <http://www.cazy.org/Glycoside-Hydrolases.html>

¹⁶ S.C FRY, R.C SMITH, K.F. RENWICK, D.J. MARTIN, S.K. HODGE and K.J. MATTHEWS, Biochem J. **282**, 821, 1992 in <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1130861>

¹⁷ Y.R. SORO, Purification et caractérisation de l'alpha-glucosidase du suc digestif de *Archachatina ventricosa* (Achatinidae) ; Application à la synthèse de polyglucosylfructosides, Thèse, Toulouse, 2007 in <http://eprint.insa-toulouse.fr/archive/00000198/01/Soro.pdf>

- (1) l'activité des xyloglucane endotransglycosylases (XET) qui conduit à la rupture non-hydrolytique et la ligature des chaînes de xyloglucanes ;
 (2) l'activité des xyloglucane endohydrolases (XEH) qui conduit à des raccourcissements irréversibles de chaînes.

La première structure tridimensionnelle d'une XET d'un végétal a été publiée en 2004 (**Figure 7**).¹⁸ En raison de l'importance critique de l'activité des XET dans la structure et les propriétés mécaniques des parois cellulaires végétales, cette structure a été l'une des plus recherchées en enzymologie de la paroi cellulaire.

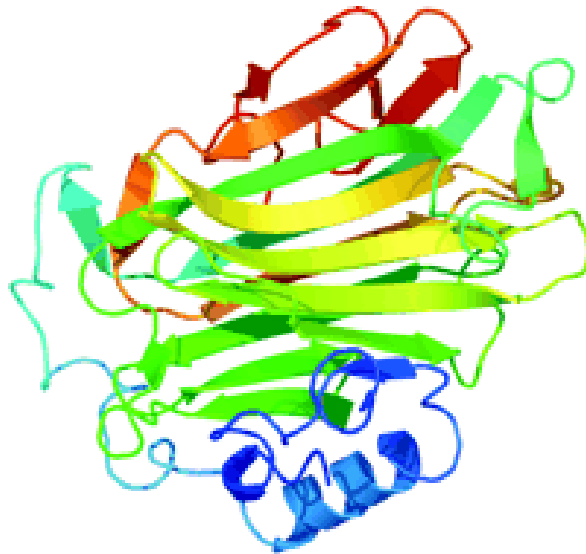


Figure 7 Structure cristalline de la XET16A du peuplier. L'enzyme est constituée de deux grands feuillets β arrangés en sandwich. La structure générale est typique des enzymes GH16, avec, en plus, un site actif qui est unique aux enzymes XET.¹⁸

La première structure d'une enzyme XEH d'un végétal a été publiée en 2007.¹⁹

On pense que la structure du réseau cellulose-xyloglucanes comprend trois domaines de xyloglucanes :

- des régions qui sont liées directement à la surface de la cellulose ;
- des régions qui ne sont pas en contact direct avec la cellulose et agissent comme liens entre deux microfibrilles voisines ;
- des régions qui sont piégées dans les microfibrilles cellulosiques.¹

Il est vraisemblable que les enzymes XTHs agissent sur les domaines assurant des liens entre les microfibrilles plutôt que sur les domaines liés à la cellulose ou ceux piégés dans la cellulose. Le mécanisme serait le suivant :

¹⁸ P. JOHANSSON, H. BRUMER, III, M.J. BAUMANN, A.M. KALLAS, H. HENRIKSSON, S.E. DENMAN, T.T. TEERI and T.A. JONES, *Plant Cell* **16**, 874, 2004 in <http://www.plantcell.org/cgi/content/full/16/4/874>

¹⁹ M.J. BAUMANN, JM EKLOF, G. MICHEL, A.M. KALLAS, T.T. TEERI, M. CZJZEK and H. BRUMER, III, *Plant Cell* **19**, 1947, 2007 in <http://www.plantcell.org/cgi/content/full/19/6/1947?ijkey=eb13d280656f78b1561142d8f8f7350e65429869>

1. Une enzyme XTH rompt une chaîne xyloglucane qui lie deux microfibrilles.
2. Un complexe xyloglucane-XTH est formé à l'extrémité du xyloglucane rompu.
3. Si la cellule est turgescente, les deux microfibrilles peuvent s'écarter l'une de l'autre.
4. Le complexe xyloglucane-XTH se rapproche d'un terminus d'une chaîne xyloglucane adjacente et un nouveau lien est formé entre les deux microfibrilles.²⁰

4.2 Réseau cellulose-xylanes

Les xylanes sont les principales hémicelluloses qui réticulent avec la cellulose dans les parois secondaires des plantes dicots.²¹ Le rôle précis des xylanes dans la paroi secondaire n'est pas clair.²² Cependant, les xylanes pourraient revêtir les microfibrilles cellulosiques et influencer l'orientation hélicoïdale des microfibrilles.

Les xylanes contribuent à la récalcitrance des parois secondaires vis-à-vis de la dégradation enzymatique.²³ Ils deviennent une barrière au fonctionnement efficace des cellulases et doivent être éliminés en vue d'une saccharification efficace des parois cellulaires.²⁴

5. Dégradation des hémicelluloses

Les hémicellulases sont un groupe varié d'enzymes qui hydrolysent les hémicelluloses.^{25, 26} Ces enzymes ont de nombreuses applications biotechnologiques et leurs relations structure/fonction font l'objet de recherches intensives. Récemment, de nouvelles structures de domaines catalytiques et non catalytiques ont été élucidées et révèlent les principes de la catalyse et de la spécificité pour ces enzymes.

La dégradation de la cellulose et des hémicelluloses est réalisée par des microorganismes que l'on rencontre soit à l'état libre dans la nature, soit dans l'appareil digestif des animaux supérieurs. La structure variable et l'organisation des hémicelluloses nécessitent l'action concertée de nombreuses enzymes pour atteindre leur dégradation complète. Les hémicellulases sont typiquement des protéines

²⁰ J.K.C. ROSE, J. BRAAM, S.C. FRY and K. NISHITANI, *Plant Cell Physiol.* **43**, 1421, 2002 in <http://pcp.oxfordjournals.org/cgi/content/full/43/12/1421>

²¹ C. LEE, Q. TENG, W. HUANG, R. ZHONG and Z.H. YE, *Plant Physiol.* **153**, 526, 2010 in <http://www.plantphysiol.org/cgi/content/full/153/2/526>

²² S. PERSSON, K.H. CAFFALL, G. FRESHOUR, M.T. HILLEY, S. BAUER, P. POINDEXTER, M.G. HAHN, D. MOHNEN and C. SOMERVILLE, *Plant Cell* **19**, 237, 2007 in <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1820957>

²³ <http://www.ccrc.uga.edu/~mao/intro/outline.htm>

²⁴ R. BRUNECKY, T.B. VINZANT, S.E. PORTER, B.S. DONOHOE, D.K. JOHNSON and M.E. HIMMEL, *Biotechnol. Bioeng.* **102**, 1537, 2009 in <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/121542373/PDFSTART>

²⁵ D. SHALLOM and Y. SHOHAM, *Curr. Opin. Microbiol.* **6**, 219, 2003 in http://biotech.technion.ac.il/Media/Uploads/Documents/Yuval/Publications/Yuval_67.pdf

²⁶ T.W. JEFFRIES, C. Ratledge (ed.), *Biochemistry of Microbial Degradation*, 233, Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 1994 in <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1994/jeffr94b.pdf>

modulaires avec un module catalytique et d'autres modules fonctionnels. Des modules essentiels non catalytiques sont le module de liaison aux carbohydrates (CBM), qui facilite l'arrimage des enzymes aux polysaccharides, et le module dockerine qui assure la liaison du module catalytique via des interactions cohésine-dockerine.

Les modules catalytiques des hémicellulases sont soit des glycoside hydrolases (GHs) qui hydrolysent les liaisons glycosidiques, soit des carbohydrate esterases (CEs), qui hydrolysent les liaisons esters des groupes latéraux acétate ou acide férulique. La classification d' hémicellulases typiques est donnée au **Tableau 1**.

Tableau 1 Hémicellulases typiques²⁵

Enzyme	Substrat	Famille ¹⁾
Endo- β -1,4-xylanase	β -1,4-Xylanes	GH 5, 8, 10, 11, 43
Exo- β -1,4-xylosidase	β -1,4-Xylooligomères	GH 3, 39, 43, 52, 54
Endo- β -1,4-mannanase	β -1,4-Mannanes	GH 5,26
Exo- β -1,4-mannosidase	β -1,4-Mannooligomères	GH 1, 2, 5
α -Arabinofuranosidase	Hémicelluloses contenant des groupes α -arabinofuranosyles	GH 3, 43, 51, 54, 62
Endo- α -1,5-arabinanase	α -1,5-arabinanes	GH 43
α -Glucuronidase	Xylooligomères liés en α -1,2 avec l'acide 4- <i>O</i> -methyl glucuronique	GH 67
Acetyl xylane estérase	<i>O</i> -acetyl xylanes	CE 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7

1) GH, glycoside hydrolase; CE, carbohydrate esterase

La compréhension de la relation structure/fonction des hémicellulases a progressé considérablement à partir des structures cristallines à haute résolution et l'analyse catalytique. Ces relations sont soulignées ci-dessous sur la base du substrat principal :

- Les endo- β -xylanases hydrolysent la liaison β -1,4 dans le squelette des xylanes, conduisant à la formation de xylooligomères.
- Les exo- β -xylosidases sont des glycosidases qui hydrolysent les xylooligomères en unités xylose simples.
- Les endo- β -mannanases hydrolysent les hémicelluloses à base de mannane et libèrent des mannoooligomères, qui peuvent être ensuite hydrolysés en mannose par des β -mannosidases.
- Les α -arabinofuranosidases and α -arabinanases hydrolysent les hémicelluloses contenant des groupes arabinofuranosyles.
- Les α -glucuronidases rompent la liaison α -1,2-glycosidique entre l'acide 4-*O*-méthyl-glucuronique et des xylooligomères.
- Les acétyl xylane estérases hydrolysent les substitutions acétyles sur les entités xylose.
- Les féruloyl estérases hydrolysent la liaison ester formées entre l'arabinose et l'acide férulique.

6. Propriétés et applications

6.1 Généralités

Comme ressources renouvelables, les hémicelluloses sont promises à un bel avenir industriel avec des produits comme des additifs alimentaires, des plastiques, des cosmétiques et des produits pharmaceutiques.²⁷

Les hémicelluloses dans la paroi cellulaire jouent le rôle essentiel d'interagir avec d'autres polymères pour assurer les propriétés adéquates de la paroi.² Cependant, elles peuvent aussi fonctionner comme carbohydrates de réserve dans les graines. Une grande partie de nos connaissances des hémicelluloses vient de l'étude des carbohydrates dans les graines plutôt que des polymères dans les tissus végétatifs. Les principales hémicelluloses de réserve dans les graines comprennent :

- Les xyloglucanes, qui sont des polymères importants de réserve dans les graines de nasturtium et de tamarin.²⁸
- Les galactomannanes, qui sont présents dans de nombreuses plantes économiquement importantes telles que la noix de coco, le guar et la caroube. Ils sont particulièrement abondants dans les légumineuses mais aussi dans le tabac et le café.
- Les glucomannanes, qui sont présent dans le konjac ; dans ce cas, l'organe de stockage est la racine tubéreuse et non la graine.
- Les arabinoxylyanes, qui sont présents dans les graines de dicots tels que le lin, le psyllium, dans les légumineuses et les sons et aussi dans l'endosperme des céréales.
- Les glucanes à liaison mixte, qui sont présents dans l'endosperme des céréales.

Les hémicelluloses de réserve dans les graines sont employées directement comme produits dans l'industrie alimentaire.² Les hémicelluloses donnent des propriétés importantes à de nombreux produits alimentaires. Les xylooligosaccharides (XOS) et les arabinoxylooligosaccharides (AXOS) ont des propriétés prébiotiques.^{29, 30, 31} Les hémicelluloses trouvent aussi des applications comme films et revêtements durables.³² Enfin, l'hydrolyse des hémicelluloses conduit à des sucres, principalement des pentoses, qui peuvent être chimiquement ou biochimiquement convertis en éthanol ou une multitude de produits chimiques.

²⁷ ACS Symposium #864 *Hemicelluloses: Science and Technology*, P. Gatenholm and M. Tenkanen, Eds. Washington, DC, 2003 in <http://pubs.acs.org/isbn/9780841238428>

²⁸ S.E. MARCUS, Y. VERHERTBRUGGEN, C. HERVE, J.J. ORDAZ-ORTIZ, V. FARKAS, H.L. PEDERSEN, W.G.T. WILLATS and J.P. KNOX, *BMC Plant Biology* **8**, 60, 2008 in <http://www.biomedcentral.com/1471-2229/8/60>

²⁹ E. ESCARNOT, R. AGNEESESENS, B. WATHELET et M. PAQUOT, *Food Chemistry* **122**, 857, 2010

³⁰ E. ESCARNOT, M. AGUEDO, R. AGNEESESENS, B. WATHELET et M. PAQUOT, *Journal of Cereal Science* **53**, 45, 2011

³¹ E. ESCARNOT, M. AGUEDO and M. PAQUOT, *Carbohydrate Polymers* **85**, 419, 2011

³² N.M.L. HANSEN and D. PLACKETT, *Biomacromolecules*. **9**, 1493, 2008 in <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/bm800053z>

6.2 Usages particuliers

6.2.1 Galactomannanes

Le plus grand marché pour les galactomannanes de guar est l'industrie alimentaire. Ils sont utilisés notamment dans les produits de boulangerie, les produits laitiers, la viande, les sauces et autres produits alimentaires.³³ Les applications industrielles non alimentaires pour les galactomannanes de guar comprennent les industries du textile, du papier, des cosmétiques, des explosifs, l'industrie pharmaceutique, le forage pétrolier et gazier, l'exploitation minière et l'hydro-ensemencement.³³ Les galactomannanes de guar sont aussi connus pour leurs effets nutritionnels et médicinaux.

Les galactomannanes de la caroube sont utilisés comme agent épaississant et agent gélifiant dans l'industrie alimentaire.³⁴ Ils sont solubles dans l'eau chaude.

6.2.2 Glucomannanes

Les glucomannanes du konjac sont des fibres diététiques solubles dans l'eau. Ils peuvent être utilisés comme agent gélifiant, épaississant, stabilisateur, émulsifiant et formateur de film.³⁵

6.2.3 Xyloglucanes

Les xyloglucanes de tamarin ont des applications dans le papier, l'alimentaire, le textile etc.³⁶ Récemment, des recherches ont été initiées concernant l'emploi de ces xyloglucanes dans des applications pharmaceutiques et cosmétiques. Les applications pharmaceutiques comprennent certains liants et la libération de médicaments.

Un résumé des applications des hémicelluloses est présenté au **Tableau 2**.

Tableau 2 Applications des hémicelluloses

Type	Application
Hémicelluloses de réserve	Industrie alimentaire
Hémicelluloses en général	- Films et revêtements - Produits chimiques via hydrolyse et conversion des sucres - Biotechnologie et fermentation des sucres en C5
Galactomannanes	Industrie alimentaire, textiles, papier, explosifs, produits pharmaceutiques, cosmétiques, forage pétrolier et gazier, exploitation minière, hydro-ensemencement
Glucomannanes	Fibres diététiques solubles dans l'eau
Xyloglucanes	Papier, alimentaire, textiles, produits pharmaceutiques, cosmétiques

³³ http://en.wikipedia.org/wiki/Guar_gum

³⁴ http://en.wikipedia.org/wiki/Locust_bean_gum

³⁵ <http://www.glucomannan.com/gum.htm>

³⁶ S.V. PATIL, D.R. JADGE and S.C. DHAWALE, Pharmainfo.net, *Tamarind Gum: A Pharmaceutical Overview*, Latest reviews **6**, Issue 4, 2008 in <http://www.pharmainfo.net/reviews/tamarind-gum-pharmaceutical-overview>