

Chapter 4. 탄수화물(Carbohydrates)

Carbohydrates	
Objective	<ul style="list-style-type: none"> ○ 생물학적으로 중요한 탄수화물 유도체는? ○ proteoglycan과 glycoprotein의 기능은 무엇인가? ○ 정보분자로서의 탄수화물의 기능은?
Key words	<ol style="list-style-type: none"> 1. Asymmetric carbon (비대칭탄소) 2. Mutarotation(변광회전) 3. Epimer(에피머) and anomer(아노머) 4. Amino sugar 구조 및 기능 5. Deoxy sugar 의 구조 및 기능 6. Glucose oxidase 의 기능 7. Sugar alcohol and reducing sugar 8. L-form sugar 종류 9. Peptidoglycan(murein) 이란? 10. Chondroitin sulfate and heparin의 구성성분 및 기능 11. Proteoglycan구조 및 기능 12. Ceruloplasmin이란 13. Glycoconjugates(당복합체) 14. Oligosaccharides 기능 15. Glycoside 결합 16. Lectin and selectin의 기능

- * 다당류 : starch, cellulose, chitin, glycogen
- * 분해효소 : amylase, cellulase, chitinase, phosphorylase,
- * 다당류의 결합형태 : 글리코사이드결합(glycosidic bond)
- * 탄수화물 산화는 에너지 생산회로의 중심이다(해당작용).
- * 불용성탄수화물 중합체 (Insoluble carbohydrates polymer)
 - 구조 및 보호요소로 작용한다.
- ex) Bacteria, plant (세포벽), Animal (연결조직 및 세포외피)
- * 다른 다당류 중합체(other polysaccharide polymers) :
 - 골격연결(Skeletal joint)하는 윤택작용
 - 세포간의 접착(Adhesion between cells)작용
- * 단백질과 지질에 연결된 당 중합체는 고밀도 암호체계로 인식되고 있다.

1. 탄수화물 정의 (Definition)

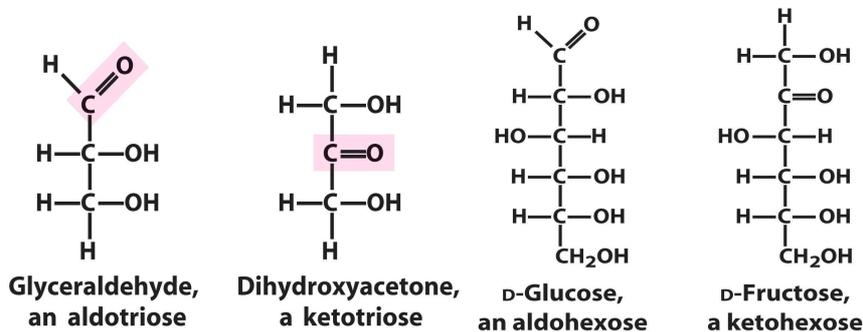
- * 탄수화물이란 폴리하이드록시 알데히드(polyhydroxy aldehydes) 혹은 폴리하이드록시 케톤(polyhydroxy ketones) 단위로 구성되어 있는 물질 또는 가수분해 되었을 때 이러한 화합물이 생성되는 물질을 총칭해서 말한다.
- * 실험식(empirical formula) : $(CH_2O)_n$
- * 어떤 탄수화물은 질소, 인 및 황을 함유한다.

2. 탄수화물의 분류 (Classification of carbohydrates) : ____ose

- * 단당류(Monosaccharides, simple sugar)
 - 하나의 폴리하이드록시 알데하이드나 케톤단위로 구성되어 있다.
 - ex) C_6 sugar : D-glucose, D-fructose
- * 이당류(Oligosaccharides)
 - 단위 단당들이 glycoside linkages (글리코사이드 결합)으로 연결되어 있다.
 - ex) maltose, lactose, sucrose 등
- * 다당류(Polysaccharides)
 - consist of long chain having hundreds or thousands of monosaccharides units.
 - 동질다당(homopolysaccharides) : starch, cellulose, glycogen
 - heteropolysaccharides : hyaluronic acid, chondroitin sulfate, dermatan sulfate

[1] 단당류 (Monosaccharides, simple sugar)

- 특성 : colorless, crystalline solid, water soluble, sweet taste



- Aldose : glyceraldehyde (aldehyde group 함유)
- Ketose : dihydroxy acetone (ketone group 함유)

1) 단당류는 비대칭탄소를 가지고 있다

① **비대칭탄소 (Asymmetric carbon) = (chiral carbon)**

- 4개의 각기 다른 원자 또는 원자단에 연결된 탄소원자
- 광학활성 이성체로 존재한다.

② 입체이성질현상(Stereoisomerism)

- 동일한 분자식과 동일한 구조식을 가지지만 **입체배치(configuration)** 즉, 원자들의 공간배열이 서로 다르다.

③ 광학 이성질 현상

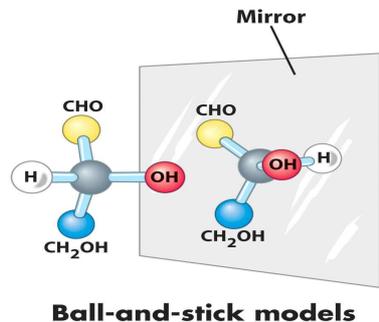
- 어떤 분자가 하나이상의 키랄(chiral) 탄소원자를 가질 때 생긴다.
- 광학이성체에서 **기준탄소는 카르보닐탄소로부터 가장 멀리 있는 비대칭탄소이다**
- chiral 탄소원자 : 비대칭 탄소원자
- **광학 이성체 수** : 2^n (n=비대칭 탄소원자의 수)

* 광학활성~거울상 이성질체(대장체쌍)을 이루는 두 화합물은 거의 모든 성질이 동일하나 optical activity (광학활성)가 다르다.

- **우회전성 (Dextrorotatory), 좌회전성 (Levorotatory)**

④ **Enantiomers (거울상이성질체)**

ex) Glycerinaldehyde

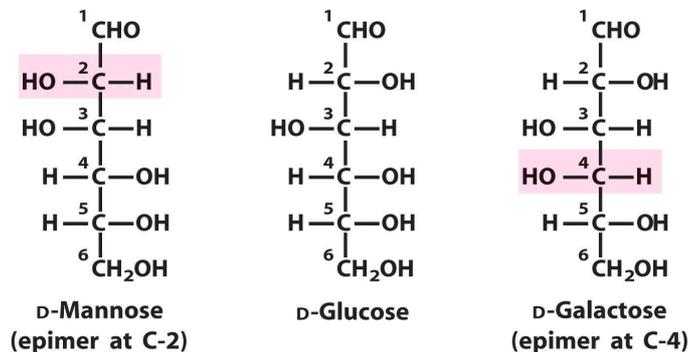


* **부분입체 이성체(diastereomer)** 거울상이 아닌 이성질체를 말한다.

ex) D-ribose, D-arabinose [\[p 144참조\]](#)

⑤ **Epimer : two sugar가 단지 한개의 비대칭탄소주위의 형태가 서로 다른 것.**

ex) **2-epimer** : (Mannose-Glucose), **4-epimer** : (Glucose-Galactose)



2) 당류는 고리형(cyclic form)으로 존재한다.

- 5개 이상의 탄소원자를 가진 탄수화물은 cyclic structure 로서 수용액 중에 존재한다.
- Aldohexose는 2가지 형태(**pyranose, furanose**)가 가능하지만 pyranose가 안정하다.
- 고리구조의 형성은 **알데하이드나 케톤기가 알코올과 반응**하여 고리모양의 **hemiacetal과 hemiketal**이라는 유도체를 형성

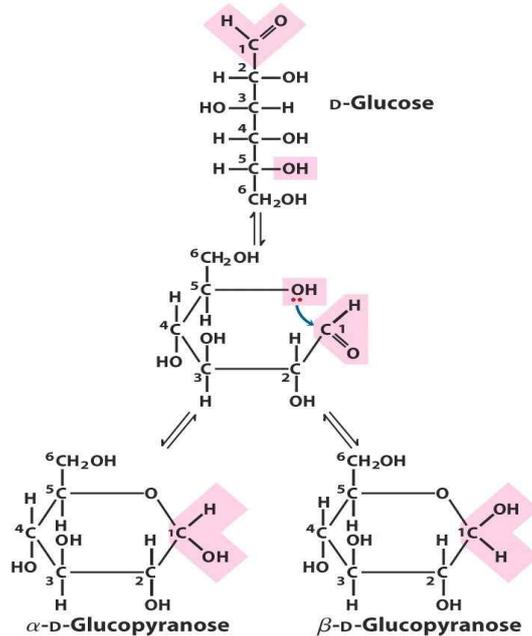
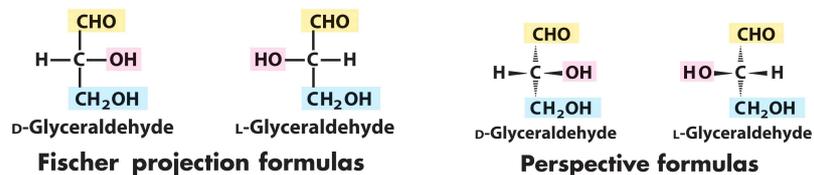
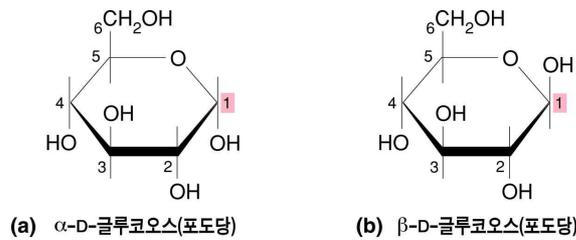


그림. D-glucose의 두 가지 링구조 형태

① Haworth perspective formulas (호어스 투시식)

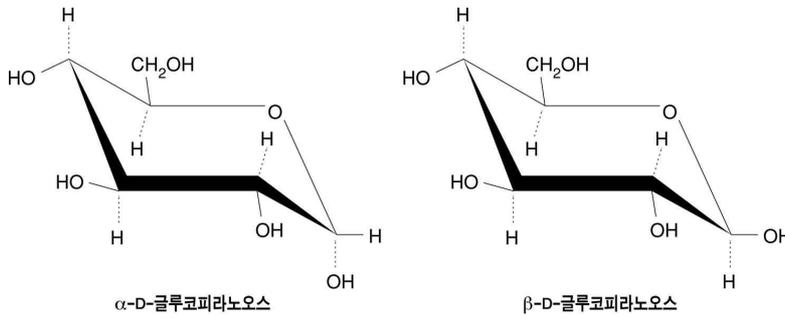
- 당류의 고리형 구조를 나타내기 위하여 사용된다.



③ 아노머 (Anomer)

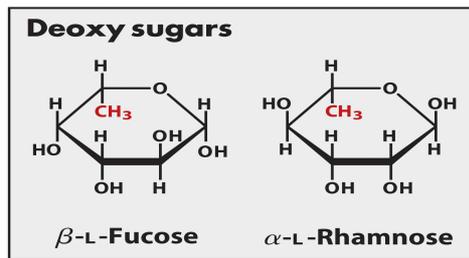
- 헤미아세탈(헤미케탈) 탄소위치의 위치배열만이 서로 다른 당의 이성질체를 **아노머**라고 하며, 이때의 헤미아세탈 탄소를 **anomeric carbon**이라고 한다.
- **애기가 서로 대칭인 관계에 있다.** [α-form, β-form]

- ④ Conformation formulas of pyranose ring (**피라노스 고리의 입체형태 도식**)
 - **polysaccharides의 생물학적 특성 및 기능을 결정하는데 중요하다.**



3) Organisms contain a variety of hexose derivatives
 (생물체는 다양한 육탄당 유도체를 포함하고 있다)

- ① Deoxy sugar (데오시 당)
 - D-Ribose : 리보핵산의 구성성분
 - D-**2-deoxyribose** : DNA에 존재, 생체내에서 중요한 생리작용의 구성성분
- ② 광합성에서 탄수화물의 대사에 중요한 역할
 - D-Xylulose, D-Erythrose, D-Ribulose, D-Sedoheptulose (C7)
- ③ Cell wall의 구성성분 (Deoxy sugar)
 - L-Rhamnose (6-deoxy-L-mannose), L-Fucose (6-deoxy-L-galactose)



- ④ **Amino sugar** : 1개 이상의 OH기가 acetylated amino group에 의해서 치환된 것
 - Glucosamine : 곤충, 갑각류, chitin의 구성성분
 - Galactosamine : 포유동물의 connective tissue 구성성분

※ Amino sugar의 유도체

- i) **N-acetylmuramic acid (NAM)** : 세포벽의 구성성분 (bacteria)
 - consist of **N-acetyl-D-glucosamine** 과 **3,D-lactic acid** and ether linkage
- ii) **N-acetylneuramic acid (sialic acids)** : glycoprotein, glycolipid의 구성성분
 - **N-acetyl mannosamine** 과 **pyruvic acid** 의 유도체

- ⑤ Thiosugar : 단당류의 carbonyl기의 산소가 황으로 치환된 것
 - Thioglucose : 무 마늘의 매운맛 성분인 배당체 **sinigrin의 구성성분**
- ⑥ Sugarphosphate : neutral pH에서 안정, negative charge

- ※ Cell내에서의 sugar phosphorylation(당 인산화)의 효과 :**
 - cell 밖으로 **sugar diffusion** (당 분산)을 억제한다.

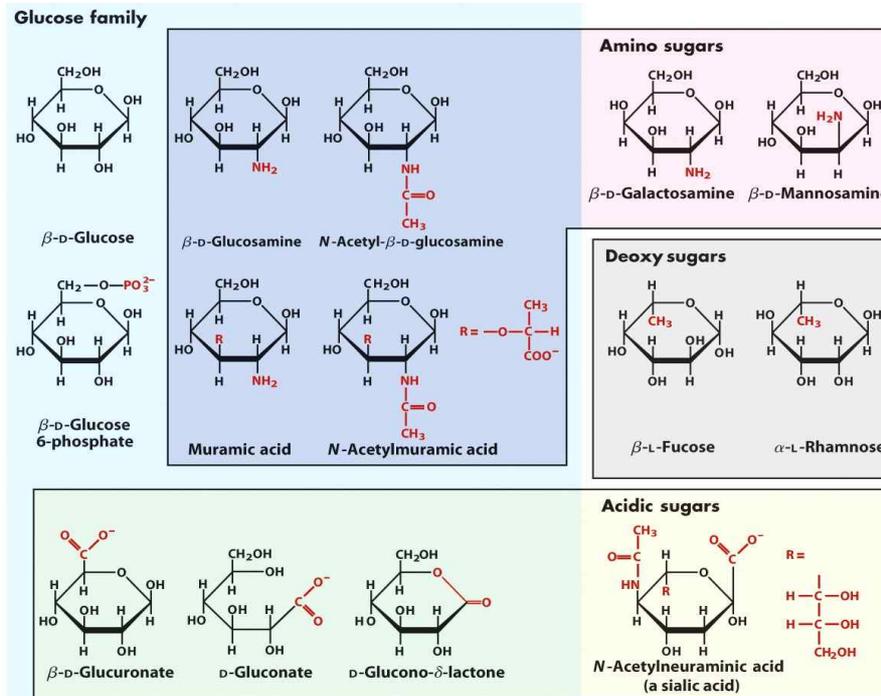


Fig. Some hexose derivatives important in biology

4) 단당류의 특성(properties of monosaccharides)

① **Mutarotation (변선광)** : 단당류의 α 와 β 형은 수용액에서 상호변환 하는 성질
 ex) [α - form $\frac{1}{3}$, β - form $\frac{2}{3}$, linear form]

② 산화 환원반응(Oxidation and reduction reaction)

◎ 산화반응(Oxidation of sugar)

* aldehyde group oxidation (aldonic acid, 알도닉산)



(NaOBr : 약한산화제)

* 1st alcohol group 산화 (uronic acid, 우로닉산)



* aldehyde group과 1st alcohol group 산화 (aldaric acid)



(HNO₃ : 강산화제)

☞ Gluconic acid, Glucuronic acid \longrightarrow lactone (환상 에스테르)을 형성
 (당이 산화)

* Vit C : lactone 유도체

◎ 환원반응(Reduction of sugar)

: 상업적으로 식품과 약품을 만드는데 사용

* Glucose \longrightarrow sorbitol (aldehyde group 환원)

(NaBH₄)

* Mannose \longrightarrow mannitol (sugarless gum, candies)

* Myo-inositol : 지질의 구성성분

* Xylitol : sweetener

③ Isomerization (이성질화 현상) : [중간산물, enediolate anion]

- hydrogen원자의 내부이동으로 일어나며 결과적으로 이중결합의 위치가 변한다.

* Aldose-ketose interconversion : base catalyzed reaction

* Epimerization : glucose가 이성질 현상에 의해서 mannose로 전환되는 것

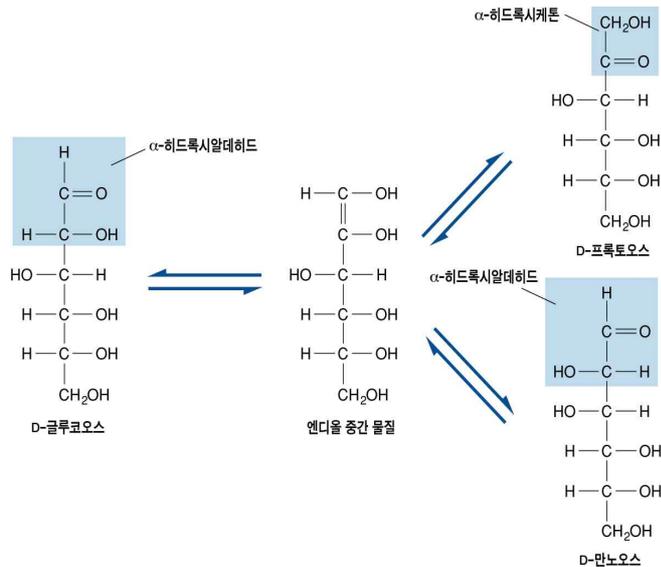


그림 D-glucose의 D-mannose와 D-fructose의 이성질화

④ 글리코사이드(Glycoside)의 형성

- 당류의 고리 헤미아세탈이 알코올(-OH기)과 반응할 때 형성되는 결합
- O-glycoside 결합은 당류를 연결하여 더 큰 탄수화물이 될 때의 기본단위
- 산에 불안정, 아세탈이기 때문에 알칼리에 비교적 안정

⑤ Ester bond의 형성 : OH기는 산과 반응하여 ester형성



⑥ Reducing sugar(환원당) : Fehling reaction(환원당 정성실험)

- Cu²⁺, Fe³⁺ 이온을 환원시킬 수 있는 당을 환원당이라 한다.

☞ 환원당 측정법 : 당뇨병 진단에서 혈액이나 요중의 상승된 포도당 검출 및 측정

- 현재 Glucose oxidase 효소를 이용한 방법을 사용하여 당뇨병진단



Glucose oxidase

[2] 이당류 (Disaccharides)

- 두 개의 당류가 O-glycosidic 결합에 의해 공유결합으로 이루어져 있다.
- 한 당의 OH기와 다른 탄수화물의 anomeric 탄소 사이에서 형성된다.

1) Maltose : α(1→4)Glc, 2) Cellobiose : β(1→4)Glc 3) Isomaltose : α(1→4)Glc

4) Lactose : Gal(β1→4) Glc, 분해효소(lactase, β-galactosidase)

5) Sucrose (비환원당) : Glu(α1→2)fru, 분해효소(invertase),

- photosynthesis의 주요산물, 저장 수송 유리

6) Trehalose (비환원당) : Glc (α1→α1) Glc,

- 트레할로스는 곤충의 순환액인 hemolymph의 주요성분이며 에너지저장물질로 작용

7) Raffinose : [Gal (α 1→6) Glc (α 1→2) Fru]

- 유산균의 증식을 촉진하고 유해한 균의 증식을 억제해서 장내 환경을 개선하는 기능

[3] Polysaccharides(다당류)

1) 저장다당류(storage polysaccharide)

① Starch (plant)

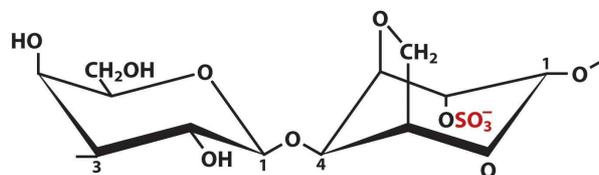
- Amylose : Glc($\alpha 1 \rightarrow 4$), **I₂와 반응 푸른 색깔**
- Amylopectin : Glc ($\alpha 1 \rightarrow 4$, $\alpha 1 \rightarrow 6$), 요오드와 반응하여 자주색-붉은색 highly branch (24-30 residues)

◎ 분해효소

- **α -amylase** : starch를 randomly 분해
 - **β -amylase** : starch를 nonreducing sugar에서 maltose단위로 분해
 - **Amyloglucosidase** (debranching enzyme) : $\alpha 1 \rightarrow 6$ linkage분해
 - **glucoamylase** : starch를 비환원당에서 glucose 단위로 분해
- ② Glycogen (Animal) : Glc ($\alpha 1 \rightarrow 4$), Glc ($\alpha 1 \rightarrow 6$) linkage
- branches occur every 8~12 residues
 - liver, skeletal muscle 에 존재, **분해효소(phosphorylase)**
- ③ Inulin : Fru ($\beta 2 \rightarrow 1$)
- water soluble fructose polymer, 돼지감자에 존재
- ④ Dextrin : Glucose 중합체, starch 크기의 1/3정도
starch > dextrin > maltose > glucose

2) 구조다당류

- ① Cellulose : Glc ($\beta 1 \rightarrow 4$), plant cell wall
- water insoluble, 산 가수분해에 강함
 - 수소결합으로 교차된 평형사슬구조
 - 분해효소 : cellulase
- ② Hemicellulose : D-xylose의 $\beta(1 \rightarrow 4)$ glycosidic bond
polymer of hexose or pentose
- ③ Pectin : water soluble linear polymer ($\beta 1 \rightarrow 4$) of **galacturonic acid**
- ④ Lignin : phenylalanine 에서 유도된 중합체
- ⑤ Agar, agarose : 갈조류



Agarose

3)D-Gal($\beta 1 \rightarrow 4$)3,6-anhydro-L-Gal2S($\alpha 1$ repeats

⑥ Chitin : 갑각류 껍질, 곤충의 딱딱한 외골격의 주요구성성분

- linear polysaccharides composed of **N-acetyl-glucosamine residues** ($\beta 1 \rightarrow 4$)
- 다당류 중에서 두 번째로 풍부하다
- 분해효소 : **chitinase**

3) Mucopolysaccharides (Glycosaminoglycan, GAG)

- heteropolyaccharides, 운활제, 접합제 기능
- 2종류의 당중 그 하나는 **carboxyl group or sulfonic acid**를 기본단위로 한 중합체
- 당 잔기의 대부분이 아미노 유도체이다

① Hyaluronic acid (hyaluronate)

- Glucuronic acid 와 N-acetyl-glucosamine의($\beta 1 \rightarrow 3$) glycosidic bond의 중합체.
- central component of the intracellular matrix of **cartilage(연골) and tendons(힘줄)**

② Chondroitin sulfate : 연골의 중요한 구성성분

- Glucuronic acid and N-acetyl-galactosamine

③ Keratin sulfate : 프로테오글리칸의 성분. 각막, 연골 등에 존재

④ Heparin : 항응고제, 비만세포에서 발견

TABLE 7-2 Structures and Roles of Some Polysaccharides

Polymer	Type*	Repeating unit [†]	Size (number of monosaccharide units)	Roles/significance
Starch				Energy storage: in plants
Amylose	Homo-	($\alpha 1 \rightarrow 4$)Glc, linear	50-5,000	
Amylopectin	Homo-	($\alpha 1 \rightarrow 4$)Glc, with ($\alpha 1 \rightarrow 6$)Glc branches every 24-30 residues	Up to 10^6	
Glycogen	Homo-	($\alpha 1 \rightarrow 4$)Glc, with ($\alpha 1 \rightarrow 6$)Glc branches every 8-12 residues	Up to 50,000	Energy storage: in bacteria and animal cells
Cellulose	Homo-	($\beta 1 \rightarrow 4$)Glc	Up to 15,000	Structural: in plants, gives rigidity and strength to cell walls
Chitin	Homo-	($\beta 1 \rightarrow 4$)GlcNAc	Very large	Structural: in insects, spiders, crustaceans, gives rigidity and strength to exoskeletons
Dextran	Homo-	($\alpha 1 \rightarrow 6$)Glc, with ($\alpha 1 \rightarrow 3$) branches	Wide range	Structural: in bacteria, extracellular adhesive
Peptidoglycan	Hetero-; peptides attached	4)Mur2Ac($\beta 1 \rightarrow 4$)GlcNAc($\beta 1$)	Very large	Structural: in bacteria, gives rigidity and strength to cell envelope
Agarose	Hetero-	3)D-Gal($\beta 1 \rightarrow 4$)3,6-anhydro-L-Gal($\alpha 1$)	1,000	Structural: in algae, cell wall material
Hyaluronate (a glycosaminoglycan)	Hetero-; acidic	4)GlcA($\beta 1 \rightarrow 3$)GlcNAc($\beta 1$)	Up to 100,000	Structural: in vertebrates, extracellular matrix of skin and connective tissue; viscosity and lubrication in joints

*Each polymer is classified as a homopolysaccharide (homo-) or heteropolysaccharide (hetero-).

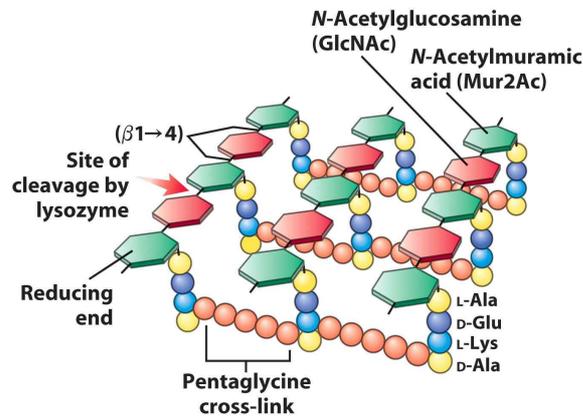
[†]The abbreviated names for the peptidoglycan, agarose, and hyaluronate repeating units indicate that the polymer contains repeats of this disaccharide unit. For example, in peptidoglycan, the GlcNAc of one disaccharide unit is ($\beta 1 \rightarrow 4$)-linked to the first residue of the next disaccharide unit.

4) Cell wall polysaccharides

① **Peptidoglycan (뮤레인, murein)** : 세균세포벽 (Bacterial cell wall)구조성분

- heteropolymer ($\beta 1 \rightarrow 4$) : N-acetyl-glucosamine and N-acetylmuramic acid units
- cross linked by short peptide
- 분해효소 : **라이소자임(lysozyme)**에 의해서 분해된다.
- **Penicillin(항생제)** : 세균의 **peptidoglycan** 생합성 저해제

[Peptidoglycan Structure]



[4] Glycoprotein and Glycolipid : Glycoconjugates(당 접합체)

동물, 식물세포 : {oligosaccharides} + [단백질] ⇒ 공유결합
 {polysaccharides} + [지질]

- 대부분 eukaryotic cell에서 분비, biological advantage 완전히 이해되지 않음
- 탄수화물의 친수성은 protein or lipid의 극성 및 용해도를 변화시킨다.
- protein의 3차 구조를 변화시킨다.
- 이당류 사슬의 \ominus 극은 단백질 분해효소공격으로부터 단백질을 보호한다.

1) Oligosaccharides of glycoproteins have biological functions

- * plasma membrane의 대부분의 단백질은 glycoprotein이다.
- * many soluble glycoprotein : carrier proteins, immunoglobulin으로 작용
- * many soluble glycoprotein의 oligosaccharide의 끝에서 발견되는 **sialic acid (NeuNAc)** residues는 **message를 운반**한다.
- * 최근 당단백질은, 세포 분자, 세포-바이러스와 세포 간 상호작용에 관여

① Ceruloplasmin(Glycoprotein)

- a **copper-transporting glycoprotein** in blood of human and other vertebrates.
- **8개의 Cu binding site를 함유하고 있으며 Cu의 homeostasis**에 관여한다.
- **ferroxidase activity** ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$)를 가지고 있어 철 이온이 transferrin과 결합할 수 있도록 도와주며, 철분을 다른 조직에 운반될 수 있는 형태로 전환시킨다.
- * **윌슨병** : Cu와 결합하는 **ceruloplasmin의 결핍**으로 담즙으로 배설되지 못하는 Cu가 일차적으로 간에 축적되어 해당조직의 손상을 유발하는 질환이다.

② Plasmamembrane of hepatocytes → binding site for glycoprotein

→ known as a sialoglycoprotein receptors.

- * **Protein glycosylation** : ER의 lumen과 golgi 복합체에서 발생한다

2) Glycolipid and lipopolysaccharides are membrane components.

- component of the outer membrane of gram negative bacteria

3) Lipopolysaccharide of some bacteria is toxic to human

ex) *Staphylococcus aureus* : toxic shock syndrome.

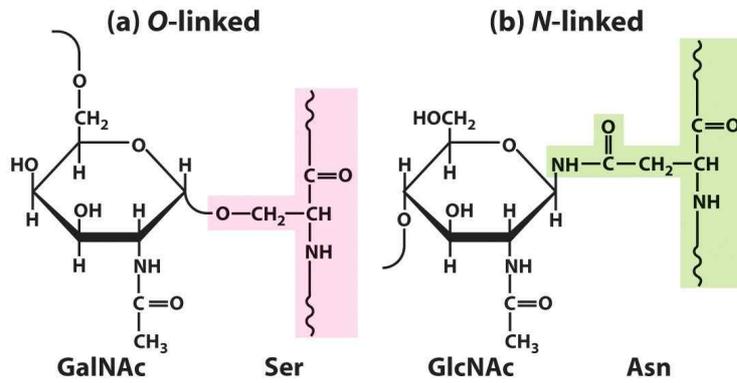


Fig. Oligosaccharide linkages in glycoprotein

③ Carbohydrates as informational molecules : The sugar code (당 암호)

- Glycobiology은 당복합체의 구조와 기능에 대한 연구 분야
- 세포가 특이적 과당을 세포안 단백질의 표적화, 세포 간 상호작용, 조직의 발달, 세포 밖 신호전달 등을 위하여 중요한 정보를 부호화 하는데 이용

◎ Lectin (렉틴) : 모든 생물체에서 발견되는 단백질로 당 암호의 번역기능

- 친화력과 높은 특이성을 가지고 탄수화물과 결합
- 다양한 세포간의 인식, 신호전달, 부착과정, 새로 합성된 단백질의 세포안의 표적화 등에서 역할
- Selectin (셀렉틴) : 세포생물학적 현상에서 세포 상호간의 인식과 부착에 관여

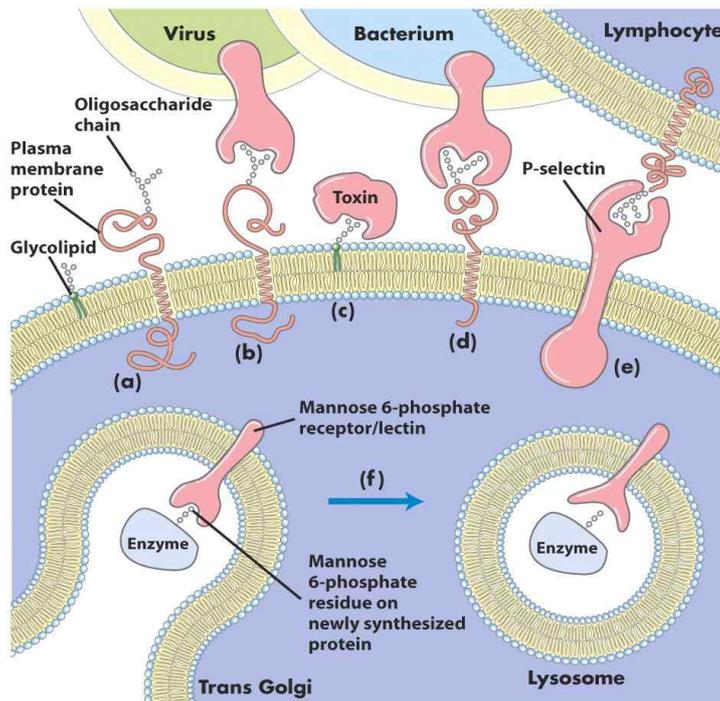


Fig. 세포표면에서 인지와 흡착에 있어서 올리고당의 기능

- * 단백질과 지질 같은 생체분자의 공유결합변형은 생물에게 엄청난 암호화 수용능력을 제공한다.
- * 당체(glycome) : 세포 또는 생물에 의해서 생산되는 당과 글리칸의 총량을 말한다.