

Biomass Recalcitrance

Deconstructing the Plant Cell Wall for Bioenergy



生物质抗降解屏障

——解构植物细胞壁产生物能

[美] M.E. 希默尔 (Michael E. Himmel) 编

王禄山 张正 等译
曲音波 高培基 校



化学工业出版社

Biomass Recalcitrance

Deconstructing the Plant Cell Wall for Bioenergy



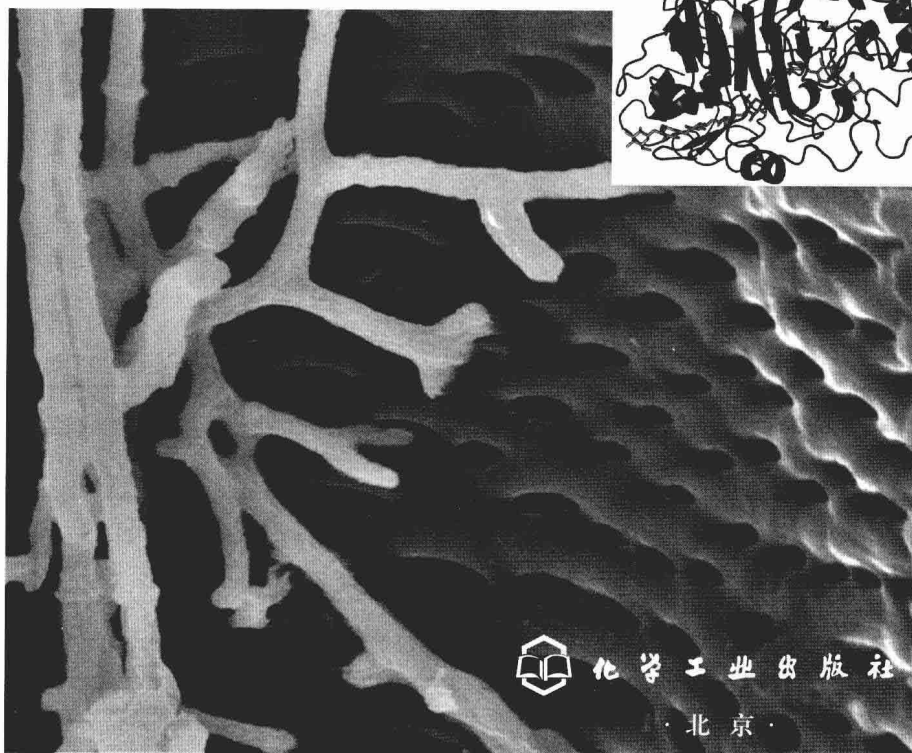
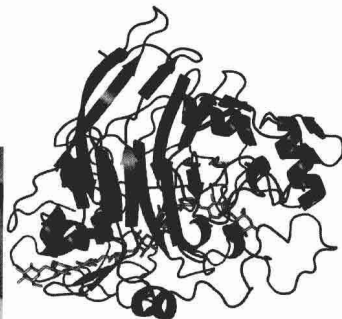
生物质抗降解屏障

—— 解构植物细胞壁产生物能

[美] M.E. 希默尔 (Michael E. Himmel) 编

王禄山 张正 等译

曲音波 高培基 校



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

生物质抗降解屏障——解构植物细胞壁产生物能/
[美] 希默尔 (Himmel, M. E.) 编; 王禄山, 张正等译.
北京: 化学工业出版社, 2010. 6

书名原文: Biomass Recalcitrance: Deconstructing the
Plant Cell Wall for Bioenergy

ISBN 978-7-122-07221-4

I. 生… II. ①希…②王…③张… III. 生物能源-植物
IV. TK626. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 059854 号

©2008 Blackwell Publishing Ltd.

Biomass Recalcitrance: Deconstructing the Plant Cell Wall for Bioenergy by Michael E. Himmel.
ISBN: 978-1-4051-6360-6

All rights reserved. Authorised translation from the English language edition published by John Wiley & Sons Limited. Responsibility for the accuracy of the translation rests solely with Chemical Industry Press and is not the responsibility of John Wiley & Sons Limited. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyright holder, John Wiley & Sons Limited.

本书中文简体字版由 John Wiley & Sons Limited 授权化学工业出版社独家出版发行。
未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2009-1882

责任编辑: 傅四周 孟 嘉
责任校对: 战河红

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市前程装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 22¼ 彩插 1 字数 654 千字 2010 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 120.00 元

版权所有 违者必究

撰稿人名单

William S. Adney	National Renewable Energy Laboratory, Chemical and Biosciences Center, Golden, CO 80401, USA
Rajai H. Atalla	Department of Chemical and Biological Engineering, University of Wisconsin-Madison, Madison, WI 53705 USA
Maor Bar-Peled	Complex Carbohydrate Research Center, Department of Plant Biology, BioEnergy Science Center, The University of Georgia, 315 Riverbend Road, Athens, GA 30602, USA
Edward A. Bayer	Department of Biological Chemistry, Weizmann Institute of Science, Rehovot 76100, Israel
Alison M. Berry	Department of Environmental Horticulture, University of California, One Shields Avenue, Davis, CA 95616, USA
John W. Brady	Department of Food Science, 101 Stocking Hall, Cornell University, Ithaca, NY 14853-7201, USA
Michael F. Crowley	Department of Molecular Biology, TPC6, The Scripps Research Institute, 10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037, USA
Laurence B. Davin	Washington State University, Institute of Biological Chemistry, Pullman, WA 99164-6340, USA
David C. Dayton	National Renewable Energy Laboratory, National Bioenergy Center, Golden, CO 80401, USA
Stephen R. Decker	National Renewable Energy Laboratory, Chemical and Biosciences Center, Golden, CO 80401, USA
Shi-You Ding	National Renewable Energy Laboratory, Chemical and Biosciences Center, Golden, CO 80401, USA
Richard T. Elander	National Renewable Energy Laboratory, National Bioenergy Center, Golden, CO 80401, USA
Harry J. Flint	Microbial Ecology Group, Rowett Research Institute, Greenburn Road, Bucksburn, Aberdeen AB21 9SB, UK
Thomas D. Foust	National Renewable Energy Laboratory, National Bioenergy Center, Golden, CO 80401, USA
Philip J. Harris	School of Biological Sciences, The University of Auckland, Auckland, New Zealand
Bernard Henrissat	Architecture et Fonction des Macromolécules Biologiques, CNRS, Universités Aix-Marseille I & II, 13288 Marseille Cedex 9, France
J. Richard Hess	INL Bioenergy Program Technology, Idaho National Laboratory, PO Box 1625, Idaho Falls, ID 83415 USA
Michael E. Himmel	National Renewable Energy Laboratory, Chemical and Biosciences Center, Golden, CO 80401, USA
Kelly N. Ibsen	National Renewable Energy Laboratory, National Bioenergy

	Center, Golden, CO 80401, USA
David K. Johnson	National Renewable Energy Laboratory, Chemical and Biosciences Center, Golden, CO 80401, USA
Michaël Jourdes	Washington State University, Institute of Biological Chemistry, Pullman, WA 99164-6340, USA
Kevin E. Kenney	INL Bioenergy Program Technology, Idaho National Laboratory, PO Box 1625, Idaho Falls, ID 83415, USA
Raphael Lamed	Department of Molecular Microbiology and Biotechnology, Tel Aviv University, Ramat Aviv 69978, Israel
Norman G. Lewis	Washington State University, Institute of Biological Chemistry, Pullman, WA 99164-6340, USA
Lee R. Lynd	Thayer School of Engineering, Dartmouth College, 8000 Cummings Hall, Hanover, NH 03755-8000, USA
James F. Matthews	Department of Food Science, 101 Stocking Hall, Cornell University, Ithaca, NY 14853-7201, USA
Debra Mohnen	Complex Carbohydrate Research Center, Department of Biochemistry and Molecular Biology, BioEnergy Science Center, The University of Georgia, 315 Riverbend Road, Athens, GA 30602, USA
Mark R. Nimlos	National Renewable Energy Laboratory, National Bioenergy Center, Golden, CO 80401, USA
Ann M. Patten	Washington State University, Institute of Biological Chemistry, Pullman, WA 99164-6340, USA
Stephen K. Picataggio	Synthetic Genomics, Inc., 11149 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037, USA
Xianghong Qian	Department of Mechanical Engineering, Colorado State University, 1374 Campus Delivery, Fort Collins, CO 80523-1374, USA
Matti Siika-aho	VTT Biotechnology, Tietotie 2, FI-02044, Espoo, Finland
Chris Somerville	Energy Biosciences Institute, University of California, Berkeley, 130 Calvin Laboratory, Berkeley CA 94720-5230, USA
Bruce A. Stone	Department of Biochemistry, La Trobe University, Melbourne 3086, Australia
Daniel van der Lelie	Biology Department, 463, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973-5000, USA
Liisa Viikari	VTT Biotechnology and Food Research, Tietotie 2, FI-02044, Espoo, Finland
Ross C. Walker	San Diego Supercomputer Center, UC San Diego, MC 0505, 9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093-0505, USA
David B. Wilson	Department of Molecular Biology and Genetics, 458 Biotechnology Building, Cornell University, Ithaca, NY 14853, USA
Y.-H. Percival Zhang	Biological Systems Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA 24061, USA

翻译人员名单

(按汉语拼音先后顺序排列)

丁鹏飞	方 冲	冯 旭	郭翰林	黄 洁
蒋 才	李 彬	李婧华	刘 宁	明振华
秦玉琪	苏玉娟	孙中冷	王金兰	王禄山
邢 晟	姚 远	张 庆	张小梅	张 正

校对人员名单

高培基	李来庚	慕宇光	曲音波	张东菊
-----	-----	-----	-----	-----

进入 21 世纪以来,越来越多的人认识到,石油等关键矿产资源将在本世纪中后期逐步接近枯竭。同时,化石燃料的燃烧导致二氧化碳排放量不断增加,造成全球气候变暖。能源、资源、环境问题已经成为制约新世纪社会经济可持续发展的主要瓶颈,引起了人们的广泛关注。现有的工业发展模式已经难以为继,开发新的可持续的绿色替代资源已成为世界各国的首要紧迫任务。

生物质是地球上唯一可大规模再生、足以支撑人类生存发展的能源和实物性资源。其中非粮的木质纤维素部分价格低廉,供应充足,且未得到充分开发利用。利用现代生物技术,大规模开发和利用可再生性的非粮木质纤维素类生物质资源,将其降解转化为液体燃料和大宗化学品,既可以减缓石油等不可再生资源的消耗,降低我国对原油的过度依赖,有效地缓解能源资源紧缺,保证国家能源安全,维持国家经济的有效运转,又能够在保护生态环境和减缓温室效应的同时,开拓新的经济增长点,加快经济发展方式转变,促进全球经济的可持续发展。同时,对农业生产延伸、农村经济发展、农民就业增收,及维护社会的和谐与稳定也将产生积极的促进作用。对于我们这样一个人口众多、能源和资源紧张的国家来说,具有特别重要的战略意义和现实意义。

然而,作为支撑和保护组织,植物细胞壁在长期的自然进化中形成了木质纤维素复杂的化学成分和结构,成为其抗微生物和酶攻击的天然屏障,使生物质难以被降解。当前,已有的木质纤维素的生物转化过程多半是不经济的。只有加强相关的基础研究,实现技术进步,开发出新一代生物炼制技术,才能实现生物燃料和化学品的可持续性供给,并在价格上具有优势。生物降解转化的核心技术是如何将复杂的生物质高聚物高效降解为单糖。人们在相关的结构基础及材料预处理、酶法水解等方面已经开展了大量的研究工作,获得了一些进展。但当前生物质转化相关技术的建立主要还是依靠经验的方法,基于对生物质生物学或化学属性很有限的理解与知识,还很不深入,有待于深入研究。

近年来飞跃发展的分子生物学和系统生物学,特别是最近对植物发育、碳水化合物化学、细胞壁超微结构、微生物降解机理等方面的研究,为我们提供了生物质转化研究的新视角,为认识和改造植物和微生物提供了近乎无限的机遇和可能。纵观国内外近几年的科研工作,围绕生物质转化的三个核心性的关键科学问题:纤维素类生物质是如何抗生物降解的,微生物是如何攻击植物的抗降解屏障的,破解抗性屏障和提高转化效率的可能途径,国外相关专家出版了“Biomass Recalcitrance: Deconstructing the Plant Cell Wall for Bioenergy”(《生物质抗降解屏障——解构植物细胞壁产生物能》)、“Cellulosome”(《纤维素降解机器——纤维小体》)、“Biofuels”(《生物燃料》)等专著,针对生物质转化从不同视角、不同阶段分析了相关科学问题、技术难点及可能的解决方案。山东大学微生物技术国家重点实验室组织相关研究人员将这三本图书译成中文,推荐给中国的读者。另外,微生物技术国家重点实验室的一线科研工作者根据国内生物质转化技术的发展现状,以及我们长期从事相关研究的一些经验与体会,还在编写一本《木质纤维素降解酶与生物炼制》的专著,希望能够推动国内相关研究的深入开展,也真诚地希望通过我们的共同努力,最终可以实现生物质原料的高效和全部利用。

本书是由美国再生能源国家实验室首席科学家 M. E. Himmel 博士编,针对纤维素类生物质是如何抗生物降解的科学问题,从生物炼制过程中遇到的需“解铃”的困难出发,指出要解决这一科学问题,须深入研究绿色植物在进化过程中是如何“系铃”的。本书系统介绍植物生物物质的化学组成、超微结构、合成酶系及其调控机制,强调了提高纤维素酶催化效率的相关基础研究应从以下方

面展开：①植物中的纤维素结构；②纤维素在天然生境中的多样性；③纤维素酶活性位点的构架；④纤维素酶的持续性降解；⑤纤维素的去晶体过程等。

全书由王禄山、张正等翻译，由曲音波、高培基校改。由于该专著研究领域涵盖植物生理生化、细胞生物学、超微结构分析、理论物理/化学计算、微生物学、酶学、发酵工程等专业，翻译难度较大。受限于知识水平，翻译中难免会出现一些纰漏、不足或者不准确的地方，非常期望得到专家与读者的批评指正。

在翻译过程中得到了中国科学院上海植物生理与生态研究所李来庚研究员、山东大学晶体材料研究所赵显教授、新加坡南洋理工大学慕宇光副教授、山东大学化学与化工学院张冬菊教授、山东大学计算机与科学学院龚斌教授的热情帮助，并校正了相关章节。另外美国再生能源国家实验室的王蔚博士对本书的翻译也提出宝贵的意见，山东大学微生物技术国家重点实验室的陈冠军教授对本书的翻译也给予了关心和帮助。本书的出版得到了国家自然科学基金（30870044，30970092）、山东省自然科学基金（Y2008D10）、山东大学学科交叉基金（2009JC006）的资助，在此一并表示衷心的感谢。

王禄山 曲音波
2010年5月

中文版前言

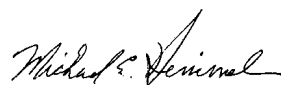
植物从水生环境登陆到陆生环境后，为了保护自身结构大分子免受微生物及动物的侵害，进化出了极为卓越的保护机制，即由不同结构层次与不同化学组成形成的多重保护机制。从组织解构角度来看，各种保护组织从外向内，首先是外皮层，其次是由木质素包裹着的厚壁细胞组织，再次是化学结构复杂的细胞壁，最后则是不溶性纤维素本身。我们掌握了对植物细胞壁进行热化学处理、机械处理及酶处理的多种方法，但这些方法还主要依靠经验。从世界范围内来看，相关研究工作仍未进入分子层次，这对从事相关研究的科研工作者来说仍是一个很大的问题。相关研究工作只有进入分子层次，掌握相关知识，我们才能最终真正完成对生物圈中生物质的综合全利用。

早在1980年，读美国科罗拉多州立大学生物化学博士学位时，我的研究重点就是生物质抗降解屏障方面的相关问题，这是我职业的起点。那时我以阐明和改进生物质天然降解的酶作为研究工作的起点，而现在我正领导着50个科研工作者组成的多学科交叉团队，致力于将生物质高效转化技术运用于工业生产。我非常感谢Blackwell Publishing (London) 将这本书出版，使她有机会展示在全世界的读者面前。我同样感谢那些来自世界各地的撰写了相关章节的科研工作者以及帮助审阅各个章节的来自世界各地（包括中国在内）的科学家们。到目前为止，这本书是我编著的第六本书，但这本书是我最喜欢的，因为我知道她将会对许多国家的科研工作者有所帮助。

本书的相关章节描述了现代生物炼制的新技术与新方法，利用这些技术与方法可以克服全球（尤其是中国）所面临的生物炼制过程中科学上或者工程上遇到的障碍。我们还编撰相关章节聚焦特定主题，这些主题涉及精炼厂最高水平的设计、生物质生命周期分析以及植物细胞壁结构、化学处理、酶水解处理与产物发酵工艺等细节方面的内容，这些内容基本上能反映当前的最新进展。我们希望，通过本书认真地整合特定主题，同时综述相关背景知识，能与未来数十年生物质转化相关领域研究工作的开展合上节拍。

总之，编著本书的目的是让世界各国的科研工作者能更加全面地了解发展生物质液体燃料工业所具有的众多优势。这些年来，我与很多来自中国的科研工作者一同工作，时至今日我的研究团队中已有许多中国同事，我坚信，所有工作在可再生能源领域的中国研究同行将会发现本书非常有用、非常有必要细读。

Michael E. Himmel 博士
2010年5月



中文版前言英文原文

(Preface for the Chinese Translation)

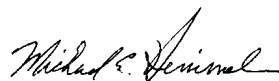
As a consequence of moving from aquatic to terrestrial ecosystems, plants evolved superb mechanisms for protecting their structural polymers from attack by the microbial and animal world. We know that this protection can be explained in a general sense as one of structure and chemistry at multiple length scales. Protection from deconstruction is conferred first by rind or bark, then by thickened cells surrounded by lignins, then chemical complexity of cell walls, and finally by the insolubility of cellulose itself. We also have some understanding of various thermal chemical, mechanical, and enzymatic treatments of plant cell walls, but primarily in the context of applying empirical results to biomass processing schemes. However, it is very important for the international community of scientists is to truly understand such phenomena at the molecular scale. A point can be made that it is only through the acquisition of such knowledge that true manipulation of the earth's biosphere can ultimately be accomplished.

The study of biomass recalcitrance has been the major focus of my professional career ever since graduating with a PhD in Biochemistry in 1980 from Colorado State University. I first began working on understanding and improving the enzymes that degrade biomass naturally and now head a multi-disciplinary team of 50 scientists working to bring effective biomass conversion technologies to industry. I am very grateful to Blackwell Publishing (London) for the opportunity to contribute this book to readers throughout the world. I want to also thank those scientists that contribute chapters to the book and the many scientists from around the world, including China, who helped review these chapters. Although this is the sixth book I have edited in my career to date, I consider "Biomass Recalcitrance" to be perhaps my favorite book project because I know it has benefitted scientists in many countries.

The chapters in this book describe the state of the art, as well as promising new approaches, to the problem worldwide and especially in China, of overcoming the critical science and engineering barriers to enabling modern biorefineries. We have assembled chapters that focus on topics extending from the highest levels of biorefinery design and biomass life-cycle analysis, to detailed aspects of plant cell wall structure, chemical treatments, enzymatic hydrolysis, and product fermentation options. Such compendia are often mere signposts in time. However, we hope that our unique assembly of carefully integrated topics, present with reviews of background science, will remain relevant for those working in the biomass conversion field for decades.

To summarize, this book was compiled to permit scientists from all nations to better understand the many benefits provided by developing industries that produce liquid transportation fuels from biomass. Over the years, I have worked with many scientists from China and today have many Chinese colleagues. I am further confident that all scientists in China working in the renewable energy field will find this book useful and enjoyable to read.

Michael E. Himmel, PhD
May, 2010



英文版前言

Preface

本书的各章节主要介绍了建立现代生物炼制技术所要解决的关键科学问题与存在的主要工程障碍，及其相关领域的最新进展与新技术方法。本书各章节的编排主要按照如下相关主题：高级生物炼制的设计、生物质生活史的分析、植物细胞壁结构、化学处理、酶水解以及产品的发酵过程等最新进展。章节的编排符合时代的发展，我们更希望这种独特的编排方式能够精心整合相关主题，全面分析相关背景，对生物质转化领域的相关工作有所参考。

致 谢

Acknowledgments

感谢美国能源部生物质研究项目组对本书编纂的支持，以及三十年来对生物质转化科学的支持。要是没有这些具有远见卓识的视野与计划，将不会有这本书的出版。

本文作者衷心感谢 Todd Vinzant 提供本书封面的电子显微镜照片。

主编简介

Michael E. Himmel 是美国再生能源国家实验室的首席科学家与团队管理人，他在美国能源部生物质项目的资助下从事相关工作 28 年。

目 录

Contents

第 1 章 深入研究生物质抗降解屏障与生物转化的困难是当前的挑战 1

1.1 现代木质纤维素的生物炼制	1
1.2 生物质抗降解屏障	1
1.3 植物在抵御微生物侵袭与酶解过程中的演化/演变	1
1.4 生物质降解的相关酶类工作效率达到最大了吗	2
1.5 化学预处理仍是暴露细胞壁纤维素的有效方法	2
1.6 细胞壁糖类的发酵：系统/合成生物学时代	3
参考文献	4

第 2 章 生物炼制 5

2.1 引言	5
2.2 第Ⅲ代生物炼制——木质纤维素的生物炼制	7
2.2.1 原料	8
2.2.2 生化转化	11
2.3 热化学生物炼制	15
2.3.1 概述	15
2.3.2 实现经济可行性的研发	16
2.4 高级生物炼制	17
2.4.1 高级大吨位原料供给系统	17
2.4.2 研究系统生物学以改进工艺	18
2.4.3 利用特定传热技术改进热化学工艺	20
2.4.4 技术集成、规模经济和工艺优化的演化	21
参考文献	21

第 3 章 能源作物——玉米的细胞壁解剖结构及超微结构 24

3.1 引言	24
3.2 细胞壁解剖结构	24
3.2.1 植物组织	24
3.3 细胞壁的合成及分子结构	26
3.3.1 生物合成	26
3.3.2 细胞壁片层 (cell wall lamellae)	27
3.3.3 宏纤丝与基元纤丝	28
3.3.4 微纤丝	28
3.3.5 纤维素	29
3.3.6 基质聚合物	30
3.4 用于表征细胞壁结构的新技术	30

3.4.1 原子力显微镜	30
3.4.2 生物光子和非线性显微镜	30
3.4.3 单分子方法	31
3.4.4 计算机模拟	32
3.5 小结	32
参考文献	33

第4章 植物细胞壁的化学和分子结构 38

4.1 引言	38
4.2 细胞壁聚合物化学	39
4.2.1 细胞壁多糖化学	39
4.2.2 细胞壁蛋白质化学	43
4.3 细胞壁聚合物的分子缔合	44
4.3.1 细胞壁聚合物的非共价相互作用	44
4.3.2 细胞壁聚合物的共价作用	44
4.3.3 细胞壁聚合物间共价交联阻碍多糖的利用	48
4.4 植物细胞壁的分子架构	49
4.4.1 初生壁	49
4.4.2 木质化的次生壁	50
4.5 不同细胞壁的酶解过程	52
参考文献	52

第5章 细胞壁多糖的合成 61

5.1 引言	61
5.2 纤维素	62
5.2.1 酶学	64
5.2.2 纤维素沉积	65
5.2.3 纤维素合成酶的调节	66
5.3 半纤维素	67
5.3.1 甘露聚糖	68
5.3.2 木葡聚糖	68
5.3.3 木聚糖	70
5.3.4 混合糖苷键葡聚糖	71
5.4 果胶物质	72
5.4.1 果胶合成场所	74
5.4.2 合成果胶的糖基转移酶	74
5.4.3 甲基转移酶	77
5.4.4 乙酰基转移酶	77
5.4.5 其它果胶修饰酶	77
5.4.6 同聚半乳糖醛酸合成	78
5.4.7 木糖半乳糖醛酸聚糖的合成	82
5.4.8 芹菜糖半乳糖醛酸聚糖的合成	82
5.4.9 鼠李糖半乳糖醛酸聚糖 II (RG-II) 的合成	83
5.4.10 鼠李糖半乳糖醛酸聚糖 I (RG-I) 的合成	84

5.5	细胞壁合成的细胞生物学及其区域化	88
5.6	核苷酸糖	88
5.6.1	发酵过程与核苷酸糖：悠久的历史	90
5.6.2	糖激酶：NDP-糖合成的焦磷酸化酶途径	90
5.6.3	NDP-糖的直接合成	90
5.6.4	NDP-糖的相互转换途径	90
5.6.5	SLOPPY, UDP-糖通用的焦磷酸化酶	90
5.6.6	UDP- α -D-葡萄糖 (UDP-Glc)	92
5.6.7	ADP- α -D-葡萄糖 (ADP-Glc)	93
5.6.8	UDP- α -D-半乳糖 (UDP-Gal)	94
5.6.9	UDP-L-鼠李糖 (UDP-Rha)	95
5.6.10	UDP- α -D-葡萄糖醛酸 (UDP-GlcA)	95
5.6.11	UDP- α -D-半乳糖醛酸 (UDP-GalA)	97
5.6.12	UDP- α -D-木糖 (UDP-Xyl)	98
5.6.13	UDP-D-芹菜糖 (UDP-Api)	98
5.6.14	UDP-L-阿拉伯吡喃糖 (UDP-Ara)	98
5.6.15	UDP-阿拉伯呋喃糖 (UDP-Araf)	99
5.6.16	GDP- α -D-甘露糖 (GDP-Man)	99
5.6.17	GDP- β -L-岩藻糖 (GDP-Fuc)	99
5.6.18	GDP- β -L-半乳糖 (GDP-Gal), GDP- β -L-古洛糖 (GDP-Gul)	100
5.6.19	CMP- β -KDO (CMP-KDO)	100
5.6.20	参与 NDP-糖代谢的其它酶类	100
5.6.21	今后的问题与方向	101
5.7	展望	103
	参考文献	103

第6章 植物细胞壁纤维素结构 128

6.1	引言	128
6.2	背景	128
6.3	纤维素微纤丝	129
6.3.1	分子模建	131
6.3.2	拉曼光谱	134
6.3.3	聚集体模式的变化	136
6.4	解决结晶问题的新方法	139
	参考文献	139

第7章 木质素：一个21世纪的挑战 142

7.1	木质素：从水生到陆生生物演化的分子基础及作用	142
7.2	维管束结构发育过程中木质素代谢途径的进化、木质素沉积及功能	146
7.2.1	维管植物的多样性及木质化	146
7.2.2	心材及应力（应压/应拉）木材组织	150
7.3	木质素单体的生物合成前体、最新进展及其代谢流分析	151
7.3.1	苯丙氨酸的合成	151
7.3.2	代谢流分析及木质素单体途径的转录谱	152

7.3.3	苯丙氨酸及酪氨酸的解氨酶	152
7.3.4	细胞色素 P-450s 及羟基肉桂酰 CoA: 莽草酸/奎宁酸羟基肉桂酰基 转移酶	153
7.3.5	4-香豆酰 CoA 连接酶 (4CL)	154
7.3.6	肉桂酰 CoA 还原酶及肉桂醇脱氢酶	154
7.3.7	COMTs 及 CCOMTs	154
7.3.8	木质素单体代谢途径中生理/生化功能尚不清楚的蛋白: “CAD1” 与 “芥子醇 脱氢酶 SAD”	156
7.4	最新进展: 拟南芥中木质素单体/木质素形成途径的代谢网络及目前数据库的 注释/限制——机遇与挑战	157
7.5	木质素分析中的固有难点: 关键问题及迫切需求	158
7.5.1	木质素分离程序	158
7.5.2	木质素亚基及木质素结构的 NMR 谱分析	159
7.5.3	木质素含量的确定、木质素降解方法及人工脱氢聚合物	159
7.6	在木质素模板聚合过程中木质素单体途径及过氧化物酶步骤的调节对维管结构和有限 底物简并性的影响	162
7.6.1	PAL、C4H、 <i>p</i> C3H、HCT 及 4CL 的下调/突变	163
7.6.2	CCR、CAD、F5H 和 COMT 下调与突变, 以及木质素单体自由基生成之谜	170
7.6.3	转录控制下次生壁纤维的形成: 对木质化及维管完整性的影响	178
7.7	天然木质素大分子的结构	179
7.7.1	早期研究: 木质素的 Freudenberg (随机偶合) 和 Forss (有规律重复单位) 模型 ..	179
7.7.2	木质素结构模型进一步细化 (20 世纪 70 年代至今): 重新评估	181
7.7.3	全新开端: 全面准确地确定天然木质素大分子构象	182
7.8	展望: 木质素大分子组装/构型、木质素复制模板及细胞壁的全合成研究中仍然存在的 问题	190
	参考文献	191
第 8 章 研究纤维素水解的计算方法		208
8.1	引言	208
8.2	分子力学	208
8.2.1	力场方程	209
8.2.2	原子间相互作用势能 (interatomic potentials)	209
8.2.3	非键作用的截断距离与长程静电相互作用	211
8.2.4	分子模型的类型	211
8.3	力场	212
8.3.1	糖力场	212
8.3.2	溶剂化模型	213
8.4	分子动力学	213
8.4.1	动力学方法	213
8.4.2	有限差分法	214
8.4.3	体系大小的限制	214
8.4.4	量子力学/分子动力学	214
8.5	分析方法	215
8.6	增强取样和自由能方法	215

8.6.1 自由能方法	216
8.7 纤维素水解研究	218
8.7.1 工作进展	218
8.7.2 结构和水解研究中所遇问题的解决方法	218
8.8 纤维素模拟的现状和未来	218
8.8.1 当前进展	219
8.9 未来相关研究	219
参考文献	220

第9章 木糖及木糖低聚物在酸预处理中的降解机制 224

9.1 背景	224
9.2 计算技术	225
9.2.1 分子动力学模拟	225
9.2.2 静态电子结构理论	226
9.3 真空中的木糖降解反应	226
9.4 水分子的溶剂化效应	229
9.5 木二糖计算	230
9.6 水解反应的实验研究	232
9.7 木二糖的水解	232
9.8 木聚糖的水解	233
9.9 玉米秸秆的水解	234
9.10 结论	234
9.11 下一步研究	235
参考文献	235

第10章 酶对植物细胞壁半纤维素的解聚作用 238

10.1 引言	238
10.2 半纤维素酶的类型、活性以及专一性	240
10.3 解聚酶	243
10.3.1 木聚糖酶	243
10.3.2 甘露聚糖酶	243
10.3.3 β -葡聚糖酶	244
10.3.4 木葡聚糖酶	244
10.4 脱支酶(辅助酶)	245
10.4.1 α -葡萄糖醛酸酶	245
10.4.2 α -阿拉伯糖苷酶	245
10.4.3 α -D-半乳糖苷酶	245
10.4.4 乙酰木聚糖酯酶	245
10.4.5 阿魏酸酯酶	246
10.5 生物质原料所需的半纤维素酶活性	246
10.5.1 木聚糖	246
10.5.2 半乳糖甘露聚糖和甘露聚糖	247
10.5.3 阿拉伯半乳糖、木葡聚糖和 β -葡聚糖	248
10.6 可溶化的半纤维素的水解	248