

BIOPOLYMERS

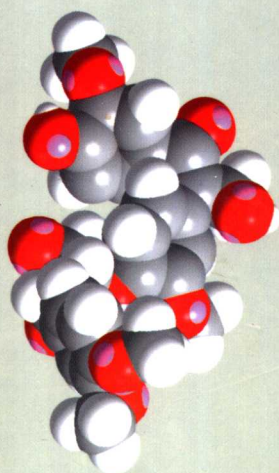
生物高分子

第 1 卷

木质素、腐殖质和煤

[芬] M. 霍夫里特 [德] A. 斯泰因比歇尔 主编

郭圣荣 主译



化学工业出版社

现代生物技术与医药科技出版中心

生物高分子

第 1 卷

木质素、腐殖质和煤

[芬] M. 霍夫里特 [德] A. 斯泰因比歇尔 主编

郭圣荣 主译



化学工业出版社

现代生物技术与医药科技出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

木质素、腐殖质和煤/[芬]霍夫里特 (Hofrichter, M.), [德]斯泰因比歇尔 (Steinbüchel, A.) 主编; 郭圣荣主译. —北京: 化学工业出版社, 2004. 3
(生物高分子, 第1卷)
书名原文: Biopolymers. Volume 1: Lignin, Humic Substances and Coal
ISBN 7-5025-5414-9

I. 木… II. ①霍…②斯…③郭 III. ①木质素-腐殖质②木质素-腐殖煤
IV. Q946.82

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 035577 号

Biopolymers. Volume 1: Lignin, Humic Substances and Coal/Edited by M. Hofrichter, A. Steinbüchel

ISBN 3-527-30220-4

Copyright © 2001 by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

本书中文简体字版由 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 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: 01-2003-0464

生物高分子

第1卷

木质素、腐殖质和煤

[芬] M. 霍夫里特 [德] A. 斯泰因比歇尔 主编

郭圣荣 主译

责任编辑: 莫小曼 张文虎

文字编辑: 赵媛媛

责任校对: 顾淑云

封面设计: 潘峰

*

化学工业出版社 出版发行
现代生物技术与医药科技出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

http://www.cip.com.cn

*

新华书店北京发行所经销

聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 36¼ 字数 567 千字

2004 年 6 月第 1 版 2004 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5414-9/Q·92

定 价: 105.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

生物高分子主要是指生物来源的高分子，相应的知识体系涉及生物化学、高分子化学、生物学、环境科学等。生物高分子应用十分广泛，它们可以制作医药用材料、包装材料、化妆品、食品添加剂、纤维、水处理剂、吸收剂、工业塑料、生物传感器，甚至数据储存元件。但由于生物高分子品种繁多，目前研究还不系统，学科发展也较晚，致使国内研究相对落后。因此，十分有必要引进这方面的学术著作和研发思想。

《生物高分子》(Biopolymers) 英文原版书是由 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 在 2001~2003 年陆续出版的一套百科全书式的科技著作，凝聚着全世界生物领域研究和应用的最新成果。本套书共分 10 卷（不含索引卷），分门别类地对生物高分子丰富的知识进行总结，包括各类生物高分子的来源、性质、合成、提取、生产与应用，生物高分子和部分合成高分子的降解与改性，研究结构和性质的相关分析方法等。英文原著各卷的主编和各章的作者达几百位，来自世界各地，均是各自领域内作出突出贡献的知名专家。英文原著内容广泛，资料新颖，论述确凿，在国外获得了广泛的好评，对众多科学家、医师、药学家、工程师和许多其他科学技术工作者有很大的帮助。

化学工业出版社是国内出版科技图书规模较大的出版社之一，经过 50 多年的发展，目前在化学化工、材料、生物医药、环保、精细化工、机械、安全、印刷等专业图书方面拥有强势地位。现代生物技术是化学工业出版社近年拓展的一个重要的科技领域，已经出版了一些优秀且颇具影响的生物技术类图书，如著名生物学家焦瑞身先生主编的《现代生物技术丛书》、甄永苏院士主编的《现代生物技术制药丛书》、国家发展和改革委员会高技术产业司与中国生物工程学会组织编写的《中

国生物技术产业发展报告》等，这些图书在国内普遍得到了好评。

经过广泛调查研究，化学工业出版社认为：引进《生物高分子》中文图书版权，尽快组织翻译出版，预期会对国内生物高分子的科研、教学和生产产生积极的作用。同时，出版社还征询了欧阳平凯院士、刘国詮研究员、茹炳根教授、陈国强教授等专家学者的意见，并得到了肯定的回复。据此，出版社决定从自己的合作伙伴 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 引进《生物高分子》中文版权。化学工业出版社现代生物技术与医药科技出版中心及时与上海医药工业研究院达成了这一项目的出版计划合作意向。在上海医药工业研究院的协助下，出版社在较短的时间内组织了《生物高分子》翻译委员会，并在翻译委员会的领导下，邀请了十几位国内生物高分子领域的著名学者担任各卷的主译。这些学者具有丰富的一线工作经验，专业英文水平高超，并有著书立说的经历。因此，《生物高分子》中文版的翻译质量得到了很好的保证。

《生物高分子》中文版，这一凝聚着世界各地众多著者、译者和出版者心血的巨著，将在 2004 年年底全部呈现给读者。作为出版者，我们衷心希望这套书能够得到读者的喜爱，并在中国生物技术的应用、新材料的开发、人民健康的增进和环境保护等方面起到良好的促进作用。同时也欢迎广大读者对本书发表意见。

最后，出版者感谢本项目合作伙伴上海医药工业研究院，他们帮助解决了大部分翻译组织工作，使得我们以较快的速度完成了本书的翻译出版工作。

化学工业出版社

2004 年 5 月

译者序

20 世纪 70 年代以来,生物技术的崛起和迅速推广已在工农业生产等应用领域取得了许多令人瞩目的成就。进入新世纪以后,资源、健康和环境,是人类所关心的热点问题。作为科技工作者,在完成自身科研和教学任务的同时,还应该承担起科技和知识传播者的使命。因此我们一直在想,能为读者介绍一些什么样的新书,才能进一步拓展和加深我们对生物技术应用的认识,开创一些新的研究领域乃至产业,以便更好地解决新世纪人类面临的资源、健康和环境等问题。

就在这时,化学工业出版社获悉威利父子公司德国 VCH (WILEY-VCH Verlag GmbH) 在 2001~2003 年陆续出版多卷巨著《生物高分子》(Biopolymers),随后在第一时间征求我们对翻译出版这套书的意见。事实上,早在这套书出版之初,它在国外就获得了广泛的好评。这些评论有:“当每个人都在寻找廉价的天然资源时,此书的出版非常及时”,“诱人的介绍”,“即使快速地浏览一遍,也能开阔人们在生物高分子方面的眼界”,“反映了生物高分子的最近进展,提供了新信息”,“生命科学图书馆‘必须拥有’”,“对学生、科学家、医生、制药工程师以及其他学科的许多专家都很有帮助”等。当我们浏览这套书时,深深地被原著涵盖内容之广、引用资料之新、论述的技术之专业性所吸引,不禁对上述赞美之词很有同感。

生物高分子不仅能在生物体中合成,而且是多数生物体细胞干重物质的主要组成成分。《生物高分子》共分 10 卷(不含索引卷),各卷分门别类地对生物高分子进行阐述,内容涉及生物高分子的基础理论研究、目前的应用领域以及未来进一步开发的价值等方面,由点到线、由线到面地进行梳理、归纳和总结。作为补充和完善,有些卷的部分章节还讲到了合成高分子的材料特性(如生物可降解性)。这是一套凝聚着全世界这一研究和应用领域最新成果的百科全书式的著作,尤其是编撰

这套书的作者都是当今这一研究和应用领域中最为出色的学者和专家。这套书非常适合于在日常生活用品、医学、药学、农业、纺织业、食品工业、化学工业和包装工业等领域从事研究的科技工作者和相关大专院校的广大师生，他们可以从该套书中发现边缘学科交叉的信息，开拓新的研究方向和课题，以弥补我国在生物高分子的某些领域研究工作的空白或不足。

在本套书的翻译过程中，作为译者，我们尽可能保持原著的风采，力求译文的正确表述。但是，限于我们的知识面和专业水平，难免会有疏漏和不确切的地方，恳请广大读者批评指正。此外，对于某些罕见的微生物名称和一些最新的专业术语，由于国内尚没有统一的译名，为避免混乱或引起误解，只能沿用原著中的拉丁文或英文表述，恳请读者谅解。

现在，《生物高分子》将呈现在读者的面前。祝愿这套书的出版能在我国生物技术的应用、新材料的开发、我国人民的健康和环境保护等方面起到良好的促进作用，并盼望广大读者从中获益。

译者

2004. 4

中文版序

生物高分子及其衍生物性质多样、种类丰富、对生命过程十分重要，它们表现出了卓越的特性，在众多的应用中日益突出。生命体能够合成各种各样的高分子，根据其化学结构的不同可将生物高分子分成八大类。生物高分子不仅能够在生物体中合成，而且是多数生物体细胞干重物质的主要组成成分。生物高分子在生命体实现其有用功能的过程中发挥着多种多样的作用，正因为如此，生物高分子显示出众多特性。生物高分子可以特异性地与不同物质、组分和材料发生相互作用，通常表现出极强的亲和性。而且，它们有很高的强度。它们的某些特性可以直接或间接地用于材料工业、医药工业、食品技术等不同领域。生物高分子的这些特性以及利用二氧化碳或者可再生资源生产生物高分子的可能性（就像大部分生命物质那样），使其有可能应用在工业生产上。

过去，我与许多位到我的实验室做博士后或者访问学者的中国科学家有过愉快的交往。而且，我曾经有幸两次访问中国。从这些交往中我了解到中国科学家的热情和他们超常的能力。这套书现在能够翻译成中文，我感到很骄傲，并且十分感谢化学工业出版社愿意承担并且致力于《生物高分子》系列图书在中国的出版工作。这套多卷本手册英文第一版的10卷（不含索引卷）综述和汇编生物高分子的所有相关问题。因此，这套书对众多科学家、医师、药学家、工程师和许多其他学科的科技工作者都非常有帮助，无论他们从事学术研究，还是工业生产，无论他们是科研人员，还是教师。

《生物高分子》是我生命中十分重要的部分。在产生要出版这样一套书的想法

以后，编写《生物高分子》令我个人在过去四年的生活中十分繁忙。我非常感谢 WILEY-VCH 的出版者们，他们及时捕捉到读者对这套书的需求，并最终以高质量出版《生物高分子》英文第一版。我要特别感谢 WILEY-VCH 的 Karin Dembowsky 博士和 Andreas Sendtko 博士，他们付出了不懈的努力，提供了有益的帮助，给出了建设性的批评，并提供了奇妙的主张。没有各卷主编和各位作者的努力，我无法想像这套书能够顺利出版，并涵盖生物高分子所有的相关方面，我非常感谢他们把自己的专业知识和卓越的成果凝结在此书中。此外，从我开始研究聚酯的微生物代谢、细菌藻青素和橡胶生物高分子，并且将生物高分子作为我的研究主题以后的这 20 年来，作为微生物学者和生物技术学者，生物高分子使我的科研活动十分繁忙。

在基础研究和应用研究领域，人们已经掌握生物高分子的酶系统催化生物合成、降解和改性方面的许多知识，也发现了生物高分子许多有趣的特性，这些研究成果会使人们对生物高分子在材料工业、医药工业、农业、电子工业和其他许多领域应用的兴趣日渐增加。我希望所有参考这套书的中国科学家能够满意地阅读某一卷的一些章节；也希望这套书能够增加他们研究生物高分子的热情和灵感，从而发现这些高分子某些有趣的新用途。



Alexander Steinbüchel

亚历山大·斯泰因比歇尔

(德国，蒙斯特)

2003. 11

Preface to Biopolymers of Chinese Edition[●]

Biopolymers and derivatives of them are diverse, abundant, important for life, exhibit fascinating properties and are of increasing importance for various applications. Living matter is able to synthesize an overwhelming variety of polymers, which can be distinguished into eight major classes according to their chemical structure. Biopolymers occur not only in any organism, they contribute in most organisms to the by far major fraction of the cellular dry matter. Biopolymers fulfil a wide range of quite different essential of beneficial functions for organisms, and for this, biopolymers must exhibit rather diverse properties. Biopolymers must also very specifically interact with a large variety of different substances, components and materials, and they often have extraordinary high affinities to them. Finally, they must have a high strength. Some of these properties are utilized directly or indirectly for various applications in industry, medicine, food technology etc. This and the possibility to produce them from carbon dioxide or renewable resources, like the living matter is mostly doing it, lend biopolymers as interesting candidates to the industry. ●

In the past, I had good contacts to many Chinese scientists, who came to my laboratories as postdocs or guests. In addition, I had the pleasure to visit China two times. From all these contacts I know about the enthusiasm of the scientists in this country and their enormous capabilities. I am very proud and grateful that the entire book series is now translated into Chinese language and that Chemical Industry Press

● 原著主编为《生物高分子》中文版写的序言原文。

(Beijing, People's Republic China) is undertaking the endeavour to publish the "Biopolymers" in China. The ten volumes of the first English edition of this multivolume handbook comprehensively reviews and compiles any relevant aspect of biopolymers. This book series will be therefore helpful for scientists, physicians, pharmaceuticals, engineers and many others in a quite large variety of different disciplines, in academia and in industry, for research and also for teaching.

Biopolymers became in many regards part of my life. Editing the "Biopolymers" kept my personal life very busy during the last four years after the idea came up to publish a book series like this. I am very grateful to the publisher WILEY-VCH for recognizing at that time the demand for such a book series and for taking the risk to print the first English edition of the "Biopolymers" in such high quality. Special thanks are due to Dr. Karin Dembowsky and Dr. Andreas Sendtko at WILEY-VCH for their constant efforts, their helpful suggestions, constructive criticism and wonderful ideas. Publishing of this book series and compiling such a large number of different chapters covering all relevant aspects of biopolymers would not have been possible without volume editors and authors. I am very grateful to the volume editors and to the many authors for their expertise, excellent contributions and engagement in this book series. In addition, biopolymers kept also my scientific life as microbiologist and biotechnologist very busy since about 20 years, when I started to study the microbial metabolism of polyesters, cyanophycin and rubber in bacteria and after these biopolymers became the major subjects of my research.

Basic and applied research have already revealed much knowledge on enzyme systems catalysing biosynthesis, degradation and modification of biopolymers as well as many interesting properties of biopolymers. This resulted in an increased interest in biopolymers for various applications in industry, medicine, pharmacy, agriculture, electronics and in many other areas. I wish all scientists in China, who consult this book series, that they will enjoy reading the individual chapters of the volumes and that it will further increase their enthusiasm and inspiration to study biopolymers and to find new interesting applications for them.

Münster, in November 2003



Alexander Steinbüchel

英文版序

生物高分子及其衍生物性质多样、种类丰富、对生命过程十分重要，它们表现出了卓越的特性，在众多的应用中日益重要。生命体能够合成各种各样的高分子，根据其化学结构的不同可将生物高分子分成八大类：①核酸，如核糖核酸和脱氧核糖核酸；②聚酰胺，如蛋白质和聚氨基酸；③多糖，如纤维素、淀粉和黄原胶；④有机聚氧酯，如聚羟基脂肪酸酯、聚苹果酸酯和角质；⑤聚硫酯，这是最近才见报道的；⑥无机聚酯，以聚磷酸酯为惟一代表；⑦聚异戊二烯，如天然橡胶或古塔波胶；⑧聚酚，如木质素和腐殖酸。

生物高分子不仅能够在生物体中合成，而且是多数生物体细胞干重物质的主要组成成分。生物高分子实现着生物体中多种有用的功能：保存和表达遗传信息，催化生物反应，储存碳、氮、磷等营养成分和能量，抵御和保护有机体不受其他细胞的攻击和有害外部环境因素或内在因素的影响，传导生物信号及非生物信号，与环境与其他生物体传递信息以及提供黏附于其他生物体或非生命物质的表面等。另外，许多生物高分子还是细胞、组织甚至整个生物体的构成成分。

为了实现这些不同的功能，生物高分子必须具有多种多样的性质。它们必须可以特异性地与各种不同物质、组分和材料发生相互作用，通常表现出极强的亲和性。而且，多数生物高分子具有很高的强度。这些特性直接或间接地为生物高分子在各方面的应用提供了可能，这种可能以及可再生资源生产生物高分子的可能性（就像大部分生命物质那样），使生物高分子有可能应用在工业生产上。

在基础研究和应用研究领域，人们已经掌握了生物高分子的酶系统催化生物合成、降解和改性方面的许多知识，也发现了生物高分子许多有趣的特性，这些研究成果会使人们对生物高分子在材料工业、医药工业、农业、电子工业和其他许多领

域应用的兴趣日益增加。然而，总结过去 20 年的研究进展和发表的文章以后，不难发现我们知道的東西依旧很少。许多生物高分子生物合成途径中的基因还属未知或是才被鉴定，许多新型生物高分子刚刚发现，仅有一小部分生物高分子的生物、化学、物理和材料性质得以研究；而且，许多有应用前景的生物高分子还不能大量生产。然而，学术界和工业领域的高分子化学、工程学、材料学方面的科学家已经发现生物高分子作为化学制品和材料的很多新用途，或将生物高分子作为合成新型高分子的模板。

本多卷书第一版共有 10 卷（不含索引卷），全面综述和汇编了生物高分子的研究资料，如：（a）分布、合成、提取和生产；（b）性质和应用；（c）天然生物高分子和合成生物高分子的降解和改性；（d）研究结构和性质的相关分析方法。第 1 卷～第 8 卷根据生物高分子的化学类型分卷进行阐述，第 9 卷着重介绍合成高分子的生物降解，第 10 卷介绍生物高分子的总体状况。

本系列图书能够为众多科学家、医师、药学家、工程师和许多其他学科的科技工作者提供帮助，无论他们从事学术研究，还是工业生产。本书既可以作为研究开发人员的参考书，也可作为教学用书。

本套书各卷主编和各章作者都是各自领域内的知名专家，并做出了重要的贡献。我非常感谢他们投入到这套书之中来并贡献力量。没有他们，没有他们的热情，编写这样一套书是难以想像的。

我非常感谢 WILEY-VCH 的出版者们，他们及时捕捉到读者对这套书的需求，冒险启动这项巨大的出版计划，并最终高质量出版“生物高分子”。我要特别感谢 Karin Dembowsky 和她在 WILEY-VCH 的许多同事，尤其是生产部门和市场部门的人员，感谢他们不懈的努力、有用的建议、建设性的批评和奇妙的主张。

最后，我要感谢我的家人，感谢他们的宽容。在编写这套书的过程中，有很多时间我都不能与他们在一起，在此谨向他们致以歉意。

Alexander Steinbüchel
亚历山大·斯泰因比歇尔
（德国，蒙斯特）

2001. 2

前 言

《生物高分子》第一卷论述了最难研究的生物大分子：木质素、黑色素及其生物-地球化学转化产物——腐殖质和煤。从生态学角度看，它们是键合有机碳的巨大储库，所以对地球碳循环具有全局性意义。从经济角度看，它们也很重要。煤是地球上最大的矿物燃料资源，原油一旦枯竭，它将再次成为化学工业主要的原材料资源。作为基本未被使用的再生性原材料，木质素也将引起工业界重视。土壤和水中腐殖质为生物圈中最大的有机碳库，其储量为大气层中二氧化碳库的3倍以上。重要的是，腐殖质对土壤肥沃影响很大，为植物生长所必需。本书将用若干章节介绍上述生物高分子的各种功能及其应用。

木质素、黑色素、腐殖质、煤和相关物质的结构复杂，这不断地对研究人员如何开发合适的表征手段提出了挑战。本书在部分章节中介绍了某些重要的方法。这些生物高分子通常具有复杂的芳香结构，各组分间通过共价键或多或少地以无规方式连接，大多数为不能水解的化学键。这些结构难以被微生物降解，只有在大分子内部生成自由基的氧化酶体系才能有效地发挥作用。其中部分章节讨论了芳香族聚合物分解的降解原理。

尽管难以在一本书中论述木质素、腐殖质和煤有关的所有方面，也不可能参考已有的所有研究成果，但编者相信已将重要的数据和知识收载在本书中，这卷《生物高分子》将对这些复杂天然物质的化学特性、起源及在生物学和经济学上的意义进行充分的、深刻的阐述，以促进对它们进一步的研究。

很明显，从一开始，我们的立题范围就促使我们汲取很多科学家的专业知

识。我们也知道，一本书有多个作者参与编写将对全书风格的一致性和完成时间产生负面影响。然而，总览全书，我们相信本书的总体质量和效用将表明，邀请全世界的同行们共同完成它是正确的。非常感谢他们自愿贡献他们的才智，尽管他们还承担着许多其他的责任和义务，但他们还是将专业知识、热情和时间倾注在各个章节中。我们感谢 WILEY-VCH 以他们卓越的专业素质出版了《生物高分子》。特别感谢 Karin Dembowsky 和他的同事们，没有他们始终如一的努力，本书是不可能出版的。

M. 霍夫里特（芬兰，赫尔辛基）

A. 斯泰因比歇尔（德，蒙斯特）

2001. 2

目 录

1 木质素的分布、功能和生物合成	1
Bernard Monties 博士、教授, Kazuhiko Fukushima 博士	
沈圆圆 郭圣荣 译	
1.1 引言	1
1.2 历史概况	3
1.3 植物中木质素的分布	6
1.3.1 在不同植物中的分布	6
1.3.2 在不同植物组织中的分布	9
1.3.3 对干物质成分的影响	11
1.3.4 每年木质素合成的变化	13
1.4 木材和木质纤维素的超微结构	16
1.4.1 木质素在生物高分子基质中的作用	16
1.4.2 与其他细胞壁高分子的相互作用	18
1.5 木质素的功能	22
1.5.1 植物组织的稳定性	22
1.5.2 防止生物降解	27
1.5.3 调节水的输送	30
1.5.4 与植物进化和分类学有关的其他功能	32
1.6 生物合成的前体	34

1.6.1	生物合成	34
1.6.2	运输	36
1.7	已知的合成途径	38
1.7.1	自由基聚合	38
1.7.2	标记实验	41
1.7.3	最新进展	41
1.8	木质化的调节	43
1.8.1	酶和基因的表达	43
1.8.2	遗传操作的效应	46
1.9	专利	48
1.10	缩略语	49
1.11	参考文献	50
2	转基因植物和突变体中木质素的合成	71
	Jeffery F. D. Dean 博士	
	沈圆圆 张春娜 郭圣荣 译	
2.1	引言	71
2.1.1	潜在应用	73
2.1.2	挑战	75
2.2	历史概况	76
2.2.1	化学	76
2.2.2	生物学	77
2.3	木质素突变体	77
2.3.1	棕色中脉单子叶植物	77
2.3.2	火炬松	78
2.3.3	拟南芥	79
2.4	木质素转基因学	81
2.4.1	莽草酸途径和苯丙氨酸氨裂解酶	81
2.4.2	肉桂酸-4-羟化酶和 4-豆香酸-3-羟化酶	82
2.4.3	4-香豆酰辅酶 A 连接酶	83
2.4.4	O-甲基转移酶	84
2.4.5	肉桂酰辅酶 A 还原酶	86
2.4.6	阿魏酸-5-羟化酶	87