

Enzymatic conversion of lignin into renewable chemicals

酶转化木质素的可再生化学品



目录

CONTENT

- 01 文章简介
- 02 木质素应用前景及挑战
- 03 木质素降解相关酶
- 04 操纵木质素降解途径再生化学品



01

Part one

文章简介

- 文章相关信息；
- 内容简述；



01. 文章简介---文献相关信息



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Current Opinion in
Chemical Biology

Enzymatic conversion of lignin into renewable chemicals

Timothy DH Bugg and Rahman Rahmanpour



《酶转化木质素产可再生化学品》

期刊：《Current Opinion in Chemical Biology》

影响因子：7.179



01. 文章简介---文献相关信息



通讯作者: Timothy DH Bugg

Professor of Biological Chemistry
at The University of Warwick



Rahman Rahmanpour

Postdoctoral Research Fellow at
University of Illinois at Urbana-
Champaign-Department of
Bioengineering

除牛
出过
华威
戏剧
5个
桥大



01. 文章简介---内容简述



02

Part two

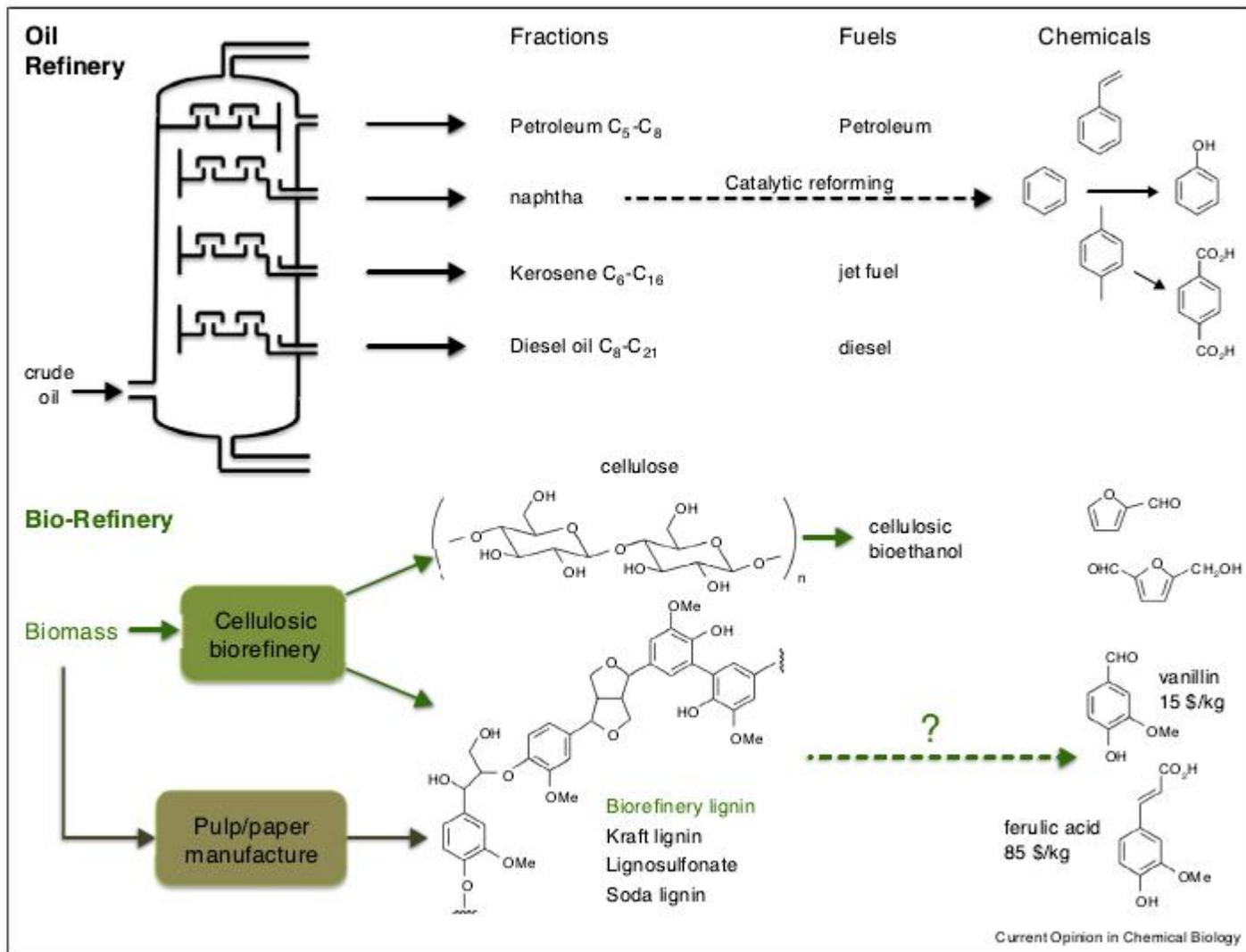
木质素应用前景及挑战

- 总论；
- 相关的增值化挑战。



02. 木质素相关应用---总论

Figure 1



Routes to aromatic chemicals from crude oil (a) and plant biomass (b).

Vanillin (香草醛)
ferulic acid (阿魏酸)

石油精炼

- 根据碳原子数量不同，得到蒸馏沸点不同，所得的产物不同。
- 较重的难以利用的长链化合物打断成较短的、需求量更多的短链碳氢化合物。

生物精炼

- 从植物生物质来源获得纤维素（与副产物木质素）进行生物炼制。
- 纤维素转化生物乙醇研究已经初见端倪；
- PET、苯乙烯塑料、邻二甲苯制的化工原料和溶剂等芳香族化合物产物→木质素。



02. 木质素相关应用---总论

传统造纸工业中，使用硫酸盐法处理生物质，产生副产物硫酸盐木质素(60-100 kt/y)。

亚硫酸盐工艺处理纸浆，产生副产物水溶性木质素磺酸盐(1Mt/y)。

用氢氧化钠进行脱硫处理，生成无硫的碱木质素(5-10kt/y)。



工业生产生物乙醇的规模化，则会产生更多的木质素，从而使木质素成为低价值的副产品。

据估计，到2022年，仅美国生物乙醇工业就能生产多达60万吨/年的木质素



02. 木质素相关应用---相关的增值化挑战。

※ 自上世纪80年代以来，人们一直在对木质素进行高值化研究，但将木质素转化为高价值芳香族产品的成功案例寥寥无几。

获得木质素聚合物对酶和化学催化剂都是一个挑战

酶生物催化剂来说是一个挑战，因为它们通常对特定的底物具有高度的选择性

工业产物木质素的结构往往是缩合的，具有更大的化学惰性，而硫酸盐木质素中所含的硫会阻碍化学催化剂。

需要通过加氢脱氧等反应，从而得到更少

挑战二、物理性质多变复杂

挑战四、木质素间差异极大

挑战六、降解产生复杂的混合产物

• 不论是C-C键还是C-O醚键，都不会受到水解裂解的影响，因此仅在

• 自然状态下的木质素与有机溶剂木质素是不溶于水 and 有机溶剂的；工业副产物的硫酸盐木质素和木质素磺酸盐则易溶于水。

• 与纤维素相比，木质素聚合物具有非均质性和结构不规则性。

• 木质素本身的化学结构取决于从生物质中制取木质素的方法。

• 用于木质素去聚合的催化剂也会催化中间体再聚合。

• 木质素是一种复杂、多相的高分子底物，因此对木质素进行化学及生物催化处理，会产生相当复杂的低分子量产物。

化学键活性上可以称之为“惰性”的

木质素分解需要不同寻常的化学或生物化学手段

挑战三、多样性的异构

挑战五、再聚合与脱聚合

导致木质素碎片的竞争性再聚合(或再缩合)，从而产生更高分子量的产物



03

Part three

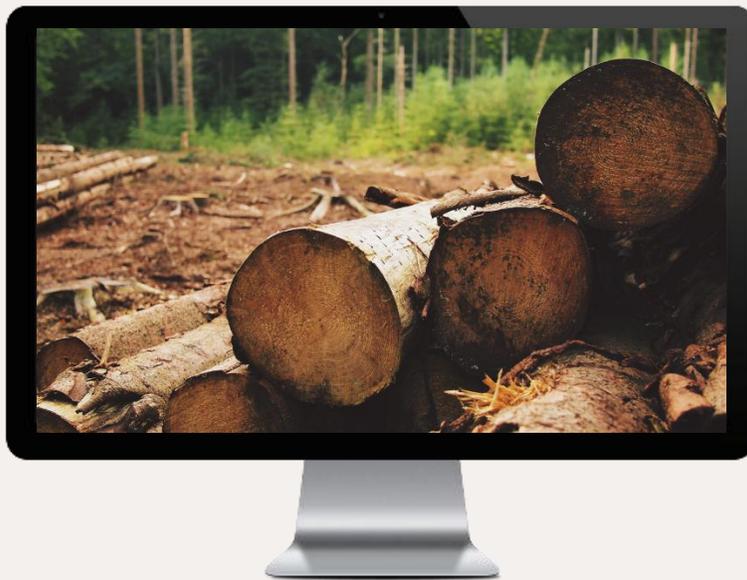
木质素降解相关酶

- 降解木质素相关酶；



03. 木质素相关酶---降解木质素相关酶

白腐真菌如Phanerochaete chrysosporium（黄孢原毛平革菌）产细胞外木质素过氧化物酶（LiP）、锰过氧化物酶（MnP）和漆酶，已被广泛研究。



原核生物
降解木质
素?

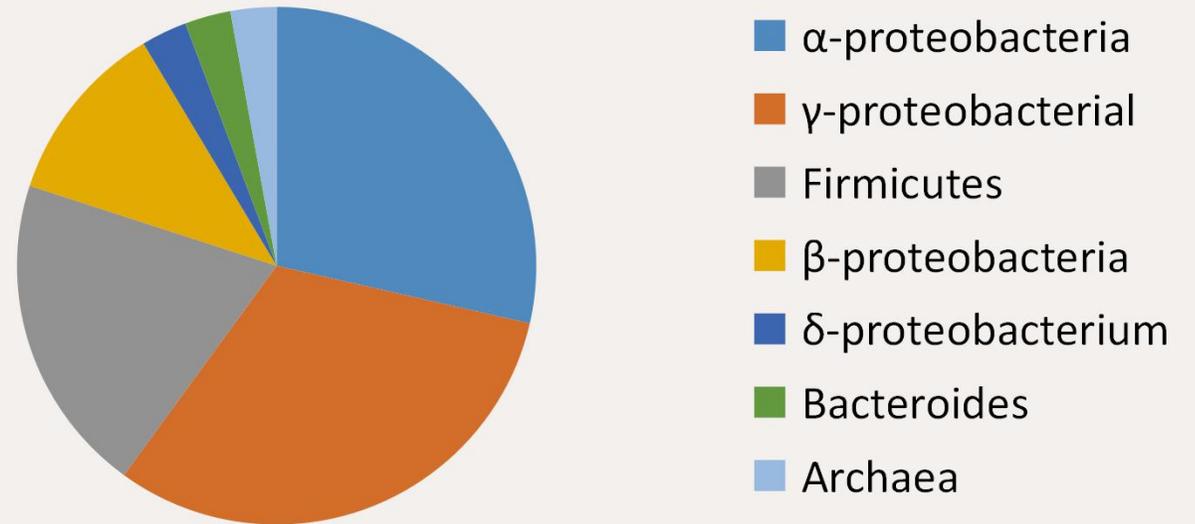
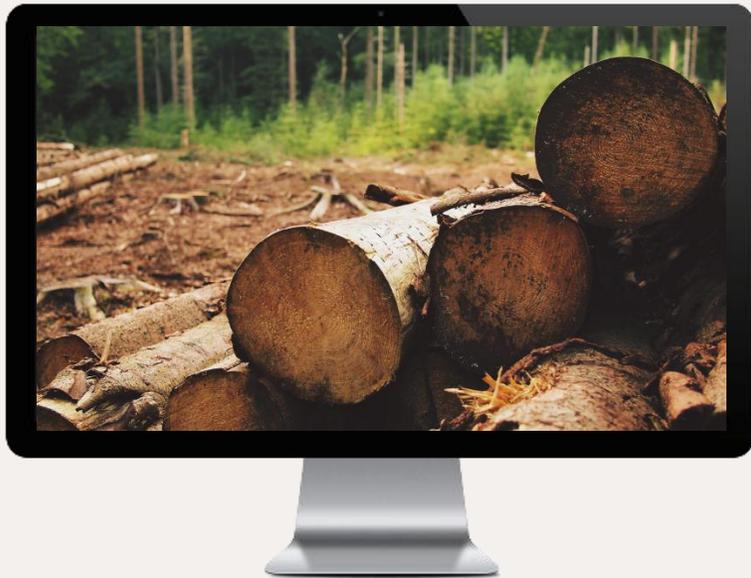


真菌生物大规模木质素降解的发展受到了真菌蛋白表达调控困难的阻碍。



03. 木质素相关酶---降解木质素相关酶

降解活性菌株分布



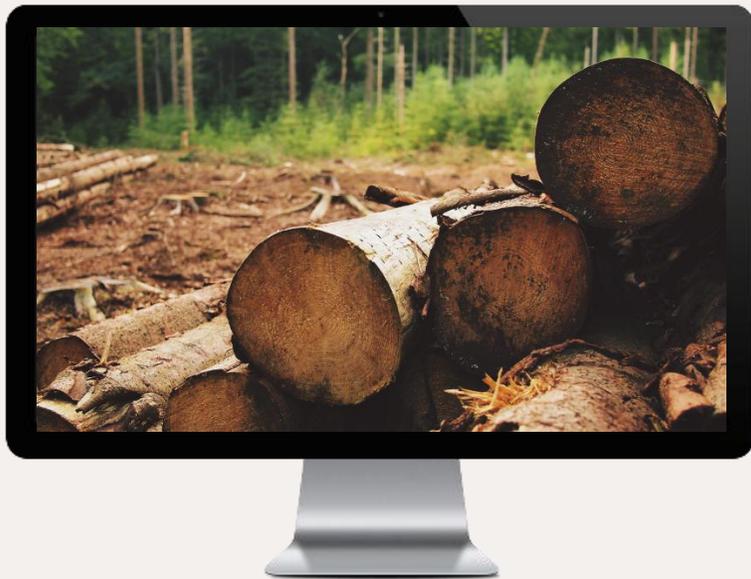
菌属名	菌属数
<i>α-proteobacteria</i>	10
<i>γ-proteobacterial</i>	11
<i>Firmicutes</i> (厚壁菌门)	7
<i>β-proteobacteria</i>	4
<i>δ-proteobacterium</i>	1
<i>Bacteroides</i> (拟杆菌属)	1
<i>Archaea</i>	1

※来源：蛀木白蚁和甲虫的肠道微生物



03. 木质素相关酶---降解木质素相关酶

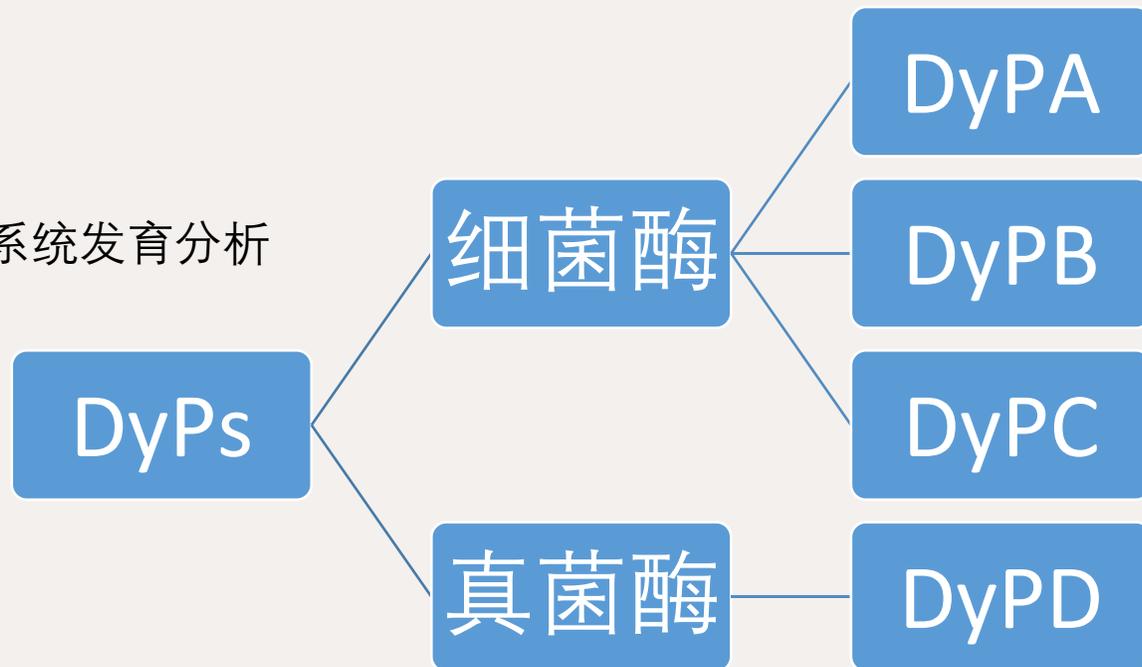
(1) Dye-decolorizing peroxidase (DyPs)



DyPs是近10年前发现的，是一种hemeperoxidase（血红素过氧化物酶）。这个名字反映了发现它时它对几种蒽醌染料的降解能力。由于其特殊的一级和三级结构以及独特的反应特性，形成了一个独特的过氧化物酶superfamily（超家族）。

※超家族：从共同祖先进化而来、但相似性较少的一组基因或蛋白质。

酶的系统发育分析



03. 木质素相关酶---降解木质素相关酶

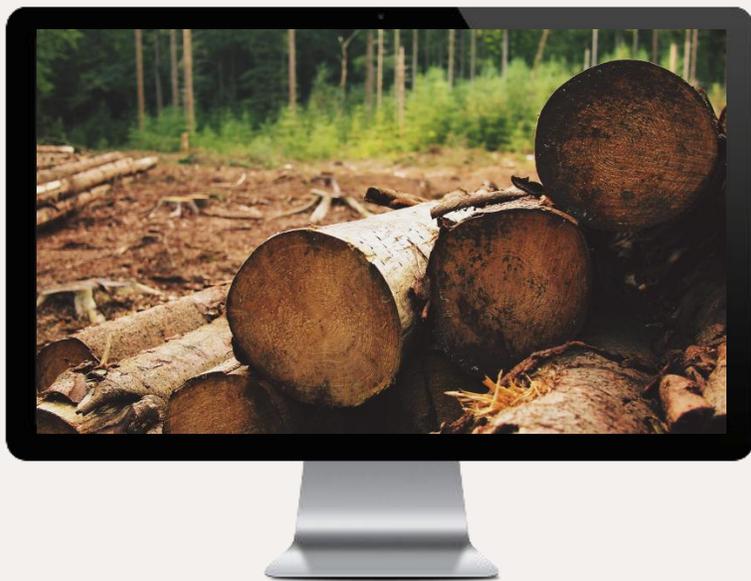
(1) Dye-decolorizing peroxidase (DyPs)

具有胞外木质素降解活性的菌

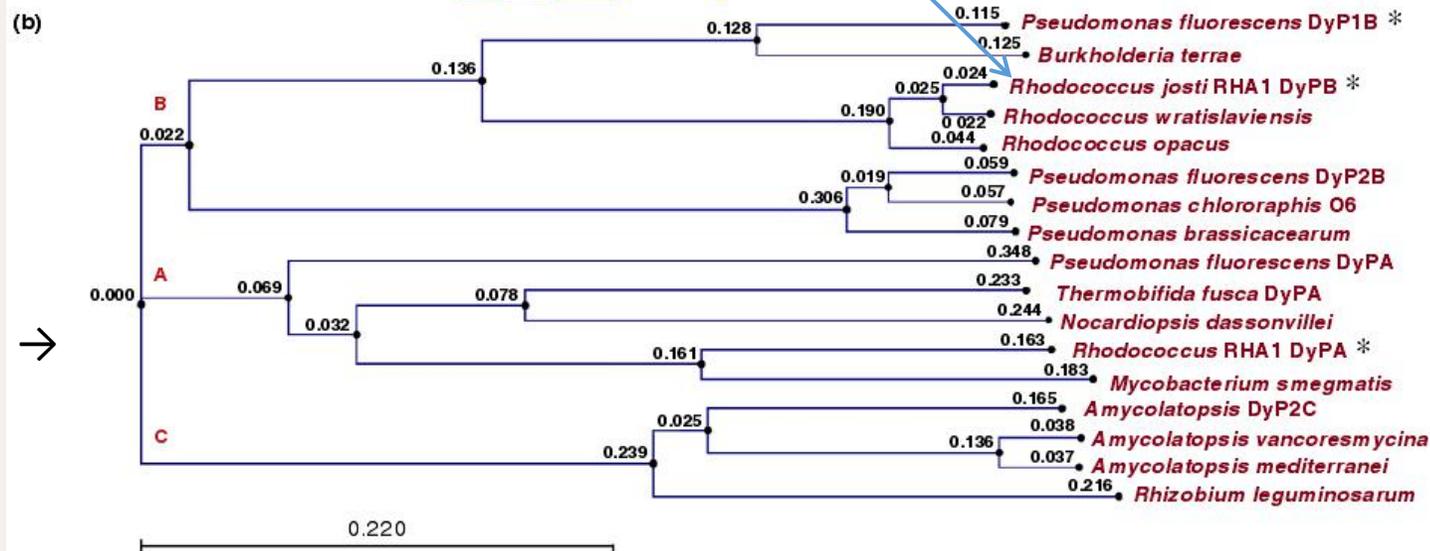
分别是: *Rhodococcus jostii* RHA1和*Pseudomonas putida*

生物信息学分析

未加注释的过氧化物酶基因, 鉴定出两种 (DyPA与DyPB) 染料脱色过氧化物酶基因, 并在其他木质素降解细菌中找到了同源物。



细菌DyP过氧化物酶的系统发育分支图 (部分) →

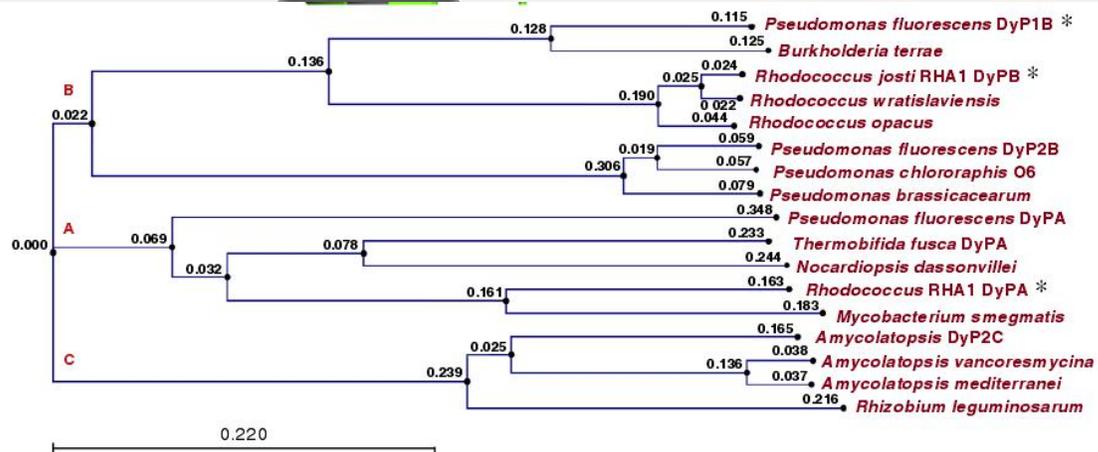


03. 木质素相关酶---降解木质素相关酶

(1) Dye-decolorizing peroxidase (DyPs)



(b)



Eg:

(1) *Pseudomonas fluorescens* Pf-5中提取的DyP1B酶显示了硫酸盐木质素和Mn²⁺的氧化活性，在Mn²⁺的存在下，从小麦秸秆木质纤维素中可以释放出木质素的氧化二聚体；

(2) *Amycolatopsis* (拟无枝酸菌属) *sp.* 75iv2 ATCC 39116[24])中也发现了血红素木质素氧化酶，同样具有Mn²⁺的氧化活性，同时具有DyPC型过氧化物酶，其催化活性《*Rhodococcus jostii* RHA1 的DypB 型酶，甚至接近真菌Mn过氧化物酶 (MnP) 的活性；



03. 木质素相关酶---降解木质素相关酶

(2) Laccase

真菌
漆酶

已被应用于木材和造纸工业、环境应用和生物传感器等不同领域，并对木质素氧化有较强活性。

细菌
漆酶

透过细菌基因组的生物信息学分析和宏基因组数据集整理，已经发现。

Streptomyces coelicolor A3(2),
Streptomyces lividans TK24,
Streptomyces viridosporus T7A,
Amycolatopsis sp. 75iv2

很少发现原核Laccase



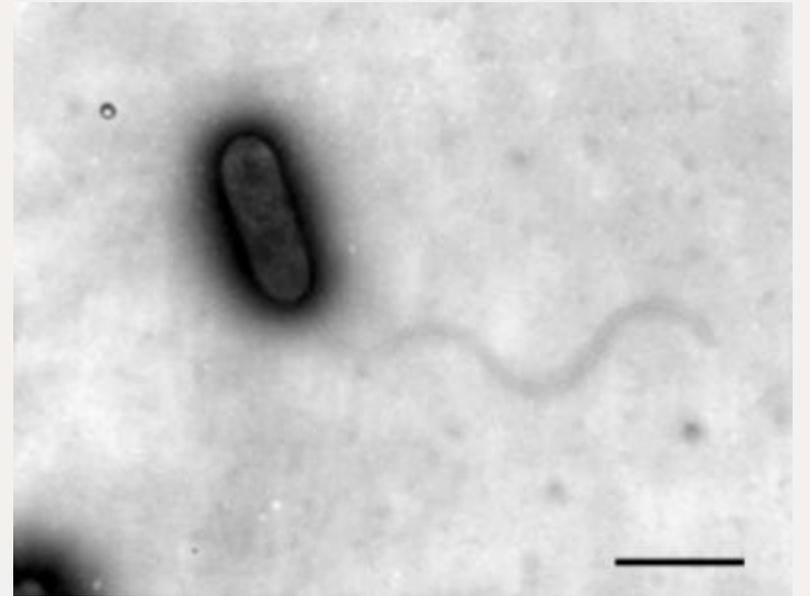
03. 木质素相关酶---降解木质素相关酶

(3) β -etherase enzymes (乙醚酶)

Sphingobium (鞘脂菌属) SYK-6是一株能够分解大量木质素模型化合物的菌株;



最近在Novosphingobium (新鞘氨醇菌属) 菌株中发现了四种 β 醚酶, 可以催化木质素模型化合物解离, 并对荧光标记的木质素聚合物底物表现出活性。



03. 木质素相关酶---降解木质素相关酶

(4) 总论

Table 1

Summary of bacterial enzymes for lignin breakdown. NR, not reported

Enzyme	Bacterium	Cofactor	Co-substrate	Low MW substrates	Lignin model compounds		Polymeric lignin		Ref
					Substrate	Reaction	Substrate	Products	
DypB	<i>Rhodococcus jostii</i> RHA1	Heme Fe	H ₂ O ₂	ABTS, Mn(II)	β-O-4	C _α -C _β cleavage	Kraft lignin		[17**]
	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Heme Fe	H ₂ O ₂	ABTS, Mn(II)	NR		Lignocellulose	Lignin dimer	[23]
Dyp2	<i>Amycolatopsis</i> sp 75iv2	Heme Fe	H ₂ O ₂	ABTS, Mn(II)	β-O-4	NR	NR		[25*]
Laccase	<i>Streptomyces coelicolor</i>	Cu	O ₂	ABTS, DMP	β-O-4	C _α oxidation	Ethanosolv	Higher MW	[28*]
CopA	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	Cu	O ₂	ABTS, DMP	β-O-4	NR	HP lignin	Aromatic monomer	[29]
Etherase	<i>Sphingobium</i> SYK6		Glutathione		β-O-4	β-Ether cleavage	NR		[33*]
	<i>Novosphingobium</i> sp.		Glutathione		β-O-4	β-Ether cleavage	Fluorescent lignin		[32*]



04

Part four

操纵木质素降解途径再生化学品

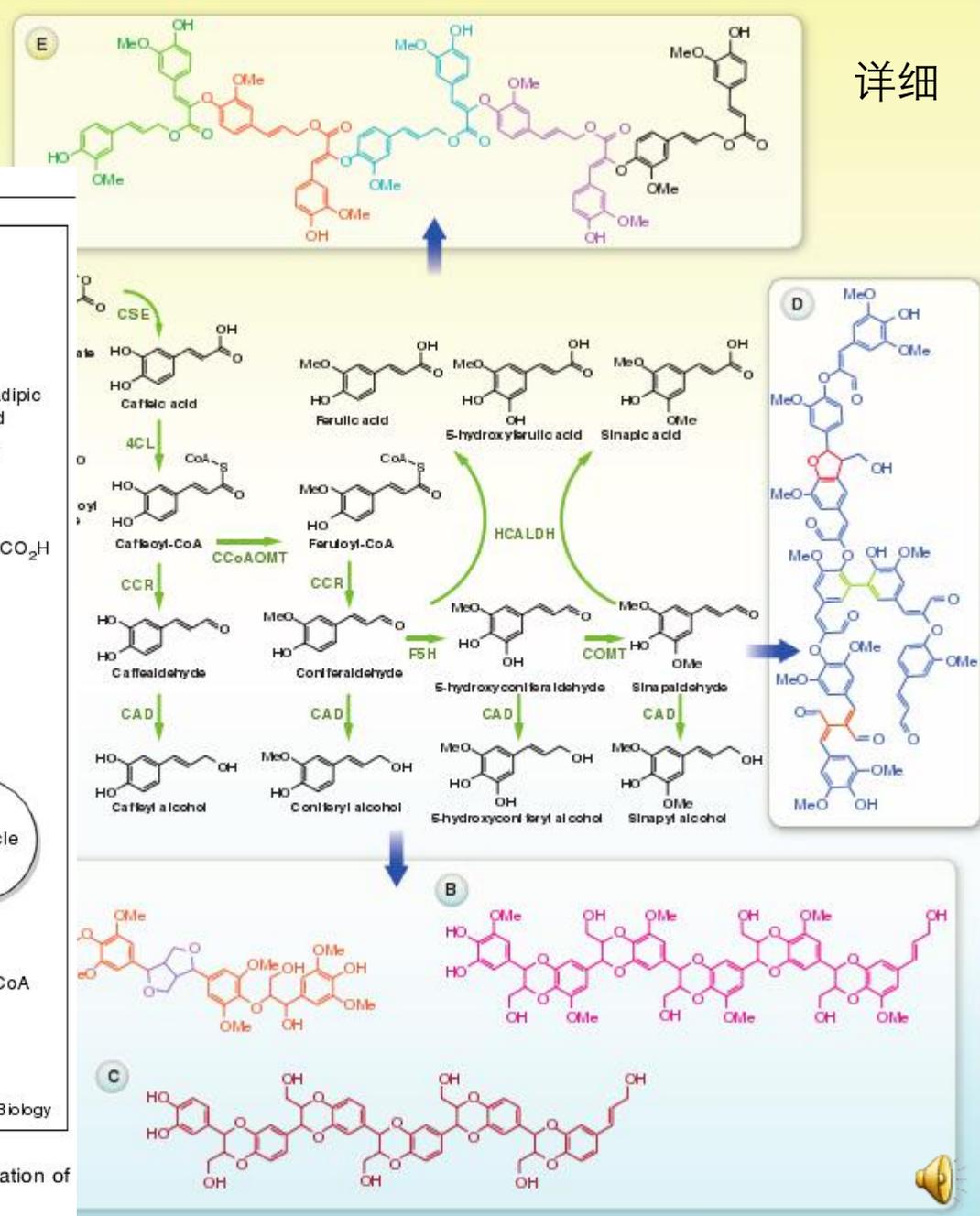
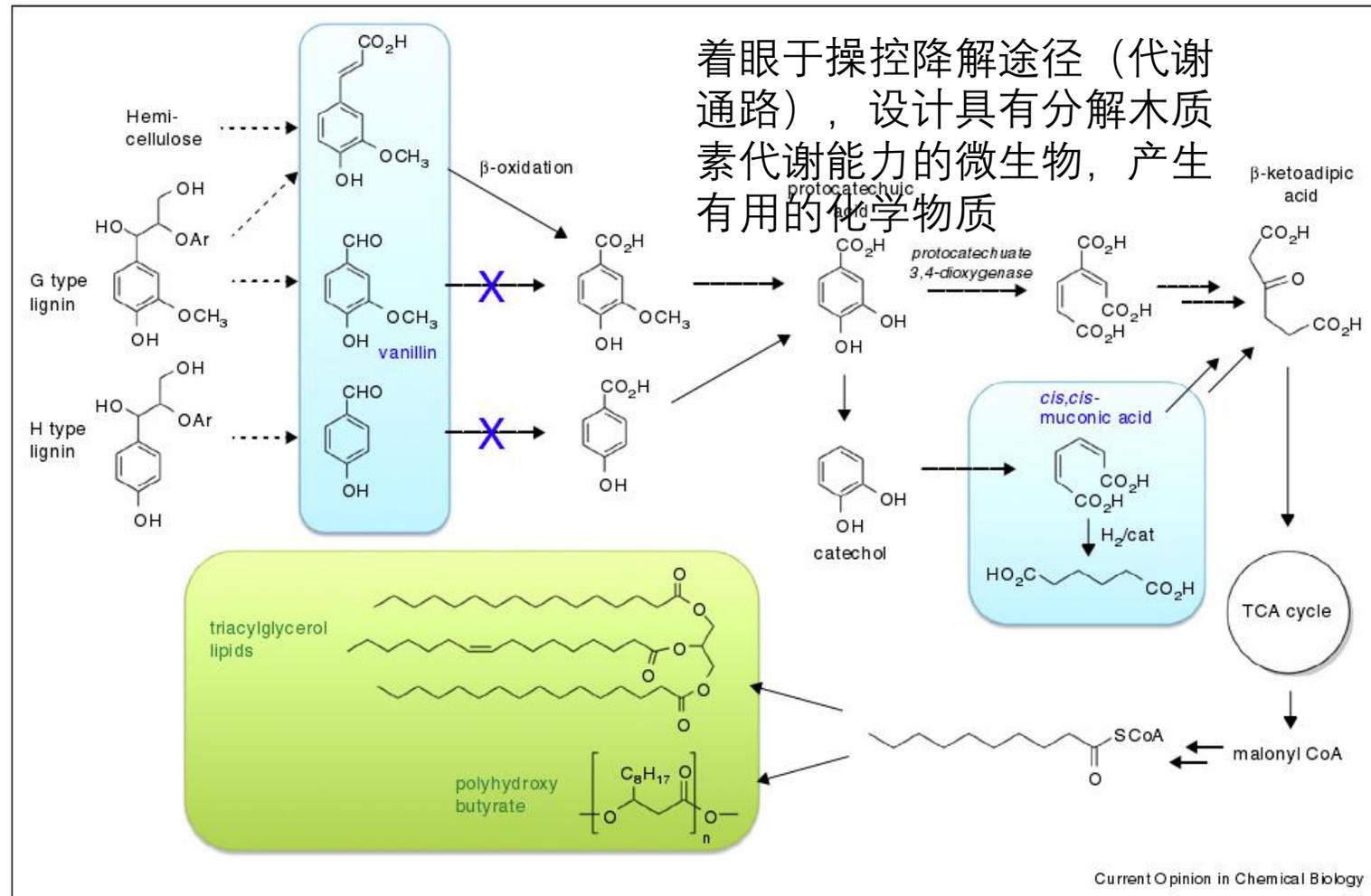
- 微生物降解途径生产生化制品；



04. 操纵木质素降解途径再生化学品

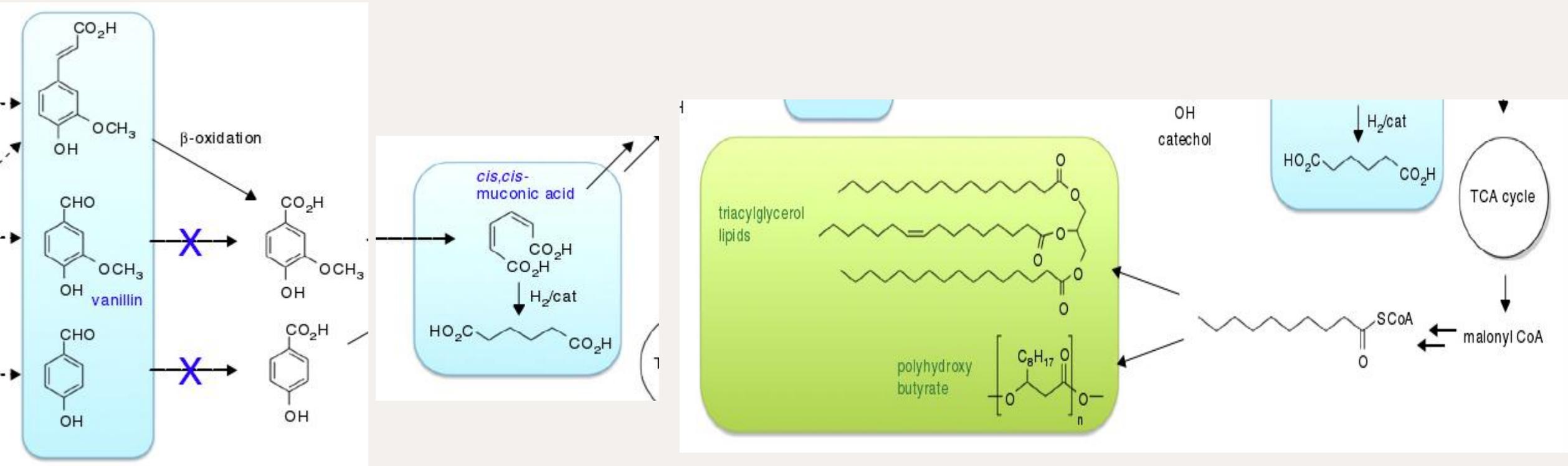
详细

Figure 3



Production of bioproducts from microbial degradation pathways, illustrating schematically the metabolic pathways responsible for accumulation of small molecule products vanillin or *cis,cis*-muconic acid via gene deletion (in blue), and the accumulation of triacylglycerol lipids or polyhydroxybutyrate via primary metabolism (in green).

04. 操纵木质素降解途径再生化学品



食用香料

抗紫外线防护剂及军工特种用品

获得: Vanillin、*cis,cis*-muconic acid

手段: 基因缺失导致小分子产物积累

食品药品工业原料

热塑性生物降解材料
(可降解塑料)

获得: triacylglycerol lipids、polyhydroxy butyrate

手段: 降解中间产物透过TCA循环的初级代谢积累



感谢大家的观看与聆听

THANK YOU VERY MUCH

