



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

The Chemistry and Histology of Animal Skins

生皮化学与组织学

主编 李志强
主审 张 扬 廖隆理

 中国轻工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

生皮化学与组织学

李志强 主编

张 扬 廖隆理 主审

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

生皮化学与组织学/李志强主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2010. 3

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-5019-7410-8

I. ①生… II. ①李… III. ①原皮-制革-化学-高等学校-教材②动物皮组织学-高等学校-教材 IV. ①TS51

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 217593 号

责任编辑: 李建华 责任终审: 滕炎福 封面设计: 锋尚设计
版式设计: 王培燕 责任校对: 晋洁 责任监印: 张可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印刷: 河北高碑店市德裕顺印刷有限责任公司

经销: 各地新华书店

版次: 2010 年 3 月第 1 版第 1 次印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 13.75

字数: 317 千字

书号: ISBN 978-7-5019-7410-8 定价: 28.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

61143J1X101ZBW

前 言

《生皮化学与组织学》教材是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

生皮化学与组织学是皮革工程的重要基础,在历来的工艺学教材中,都设立专门章节讨论。1982年,由成都科技大学和西北轻工业学院编著的《制革化学及工艺学》教材中,生皮化学与组织学的内容占到了很大的篇幅。

生皮化学与组织学是古老学科,也是发展极为迅速的学科。20世纪70年代以来,蛋白质化学、细胞生物学特别是基因工程的迅速发展,为本学科增添了许多重要的新概念和新知识。这些新概念和新知识不仅在很大程度上改变了我们对生皮化学与组织学的传统认识,也将对生皮蛋白质加工改性方法和先进制革工艺的设计产生重要影响。但是,由于历史的原因,现有的制革工艺学教科书对这些新知识和新概念的表现不很充分。

1982—1985年,编者在德国 Darmstadt 工业大学大分子化学系海德曼教授的蛋白质和皮革研究室学习时,接触了大量的蛋白质化学领域的最新文献、技术和成果,特别是有幸与当时世界最著名的蛋白质化学家,如 Kuehn 教授、Fizek 博士、Zahn 教授、Edman 教授等近距离接触,参与他们的学术讨论,被这一领域的迅速发展和层出不穷的新成就所震撼。

归国后,我以国外所学的最新知识和概念为基础,结合制革化学与工程的实际,编写了《生皮蛋白质化学基础》讲义,作为《制革化学与工艺学》课程的补充教材在成都科技大学皮革工程系制革专业83级试用,很受学生欢迎。之后,该讲义被一再重印,连续使用了近20年。其间本专业很多老专家和同事建议我将该讲义补充内容并正式出版。但是,由于行政工作所累,一直没有付诸行动。感谢教育部轻化工程教学指导委员会的专家们,他们将该教材列为国家重点教材,进行编写和出版。这就使得我不得不静下心来认真思考本书的编写,使其成为一本富有特色和新意的教材。

本教材力求突出以下特点:

1. 内容的系统性。本教材主要贯穿了组织由基本有机分子到宏观系统的构建层次和组织的组成内容,即由基本有机分子到生物大分子,由生物大分子到细胞和生物纤维的构建层次以及由细胞、纤维和基质蛋白为主要成分的组织组成。这是编者探索构建该学科独立的系统结构的尝试。

2. 知识和概念的新颖性。本教材重点介绍了20世纪80年代以来本学科领域的最新成果,如新的胶原蛋白类型及其功能,角蛋白中间纤维的概念,弹性蛋白的序列结构特征和弹性机理,基膜的结构及其与表皮和真皮的联系模式,细胞间的连接模式,基质蛋白及其在纤维聚集中的功能以及原纤维的几何尺度及其聚集形式等。这些新的知识和概念有利于帮助学生建立现代组织学的理念。

3. 学术观点的客观性。对于本学科尚无定论的各种假说和不同的学术观点,本教材力求给予全面和客观的介绍,以便留给学生独立思考和深入研究的空间。

4. 内容深度的渐进性。本教材引入了蛋白质化学、分子生物学、细胞生物学、基因

工程等多学科的新知识和新概念。为了帮助学生对这些新知识和新概念的理解，特设专门章节介绍准备性知识并对首次出现的新概念给予必要的解释，在内容的安排上力求做到循序渐进、由浅入深。某些较深的内容也可以选择性讲授。

本书是普通高等学校生物物质化学、制革工程及相近专业的本科学生的专业基础课教材，也可作为上述专业的研究生参考书。

本教材由笔者任主编，李国英、李彦春、陈敏、程海明等参编。全书共十二章，李国英编写第五章、第八章；李彦春编写第二章、第三章；陈敏编写第十章、第十一章；程海明编写第十二章；笔者编写第一章、第四章、第六章、第七章和第九章，并对其他章节部分内容和文字进行调整。

本教材书稿完成后，由四川大学生物质化学和皮革工程系张扬教授、廖隆理教授审阅并且提出了重要的修改建议。编者向他们表示深深的谢意！教材编写过程中，我的博士研究生王英梅同学提供了很多精美的原子力显微镜和透射电镜照片，四川大学校办彭绍东秘书誊写文稿，在此一并表示感谢！

教材编写过程中，编者参考了《现代组织学》、《细胞生物学》、《酶学》等教材和专著并且引述了其中的若干内容和图表。除了在参考文献中给予注明外，也在此向所有著作者表示感谢！

本教材虽经反复校订，但是由于时间紧迫，特别是由于作者水平的限制，在内容和文字方面的错误与缺陷在所难免，恳请各位读者不吝赐教。

李志强

2009年5月于川大新北村

目 录

第一章 绪论	1
1.1 生皮化学与组织学的主要内容	1
1.2 生皮化学与组织学的学习方法	5
1.3 生皮化学与组织学的发展与展望	6
第二章 生皮化学基础	9
2.1 氨基酸	9
2.2 脂类.....	16
2.3 糖类.....	21
第三章 蛋白质概论	28
3.1 蛋白质的结构.....	28
3.2 蛋白质的分类.....	37
3.3 蛋白质的物理化学性质.....	38
3.4 蛋白质的制备和分析.....	43
第四章 酶学概论	53
4.1 酶的分类.....	53
4.2 酶催化作用的分子基础.....	55
4.3 酶催化反应动力学.....	59
4.4 酶活力测定.....	66
4.5 酶在制革工业中的应用.....	66
第五章 生皮纤维蛋白——胶原蛋白	70
5.1 胶原的类型和存在.....	70
5.2 纤维胶原.....	72
5.3 非纤维胶原.....	80
5.4 胶原的物理化学性质.....	85
5.5 胶原的制备和分析.....	88
第六章 生皮纤维蛋白——角蛋白	94
6.1 角蛋白的类型和结构.....	94
6.2 角蛋白分子的装配和交联	102
6.3 角蛋白的物理化学性质	107
6.4 角蛋白的化学反应	108
6.5 角蛋白的制备和研究	116
第七章 生皮纤维蛋白——弹性蛋白	121
7.1 弹性蛋白的化学结构	121
7.2 弹性蛋白的二级结构	129

7.3	微原纤维的组成和结构	130
7.4	弹性纤维的装配	133
7.5	弹性纤维的物理化学性质	136
7.6	弹性蛋白的制备和分析	139
第八章	基质蛋白	145
8.1	粘连蛋白	145
8.2	血浆蛋白	147
8.3	蛋白聚糖	150
第九章	细胞学概论	152
9.1	细胞的定义	152
9.2	细胞的基本组成和功能	152
9.3	细胞连接	159
第十章	生皮组织学概论	162
10.1	组织学研究方法和技术	162
10.2	生皮的一般组织结构	165
第十一章	生皮组织学各论	176
11.1	猪皮	176
11.2	黄牛皮及牦牛皮	180
11.3	水牛皮	183
11.4	羊皮	185
11.5	其他制革原料皮	187
第十二章	生皮的处理	189
12.1	防腐与消毒	189
12.2	浸水	191
12.3	脱脂	195
12.4	脱毛	197
12.5	胶原纤维的分散	202
12.6	胶原的降解	206

第一章 绪 论

制革是人类历史上最古老的产业之一。生皮 (raw skins) 是作为制革原料的各种动物皮的泛称。制革过程中, 生皮被施以复杂的处理和交联改性, 转变为皮革 (leather)。

制革工艺的本质是对生皮进行预处理、交联改性和装饰美化。制革化学家和工程师依据他们对生皮化学和组织学的认识来设计制革工艺、研发制革专用化学品。因此, 生皮化学与组织学是制革科学与工程的基础。

1.1 生皮化学与组织学的主要内容

组织 (tissue) 主要由细胞 (cell) 和细胞外间质 (extracellular matrix) 构成, 细胞外间质主要包括纤维 (fiber) 和非纤维的基质 (ground substance) 蛋白。

构成这些组织的结构材料是生皮中形形色色的化合物, 它们通过聚合、分子间交联、分子装配等形式构成不同的细胞器、细胞和组织。

生皮化学与组织学的研究对象是生皮的化学组成及由这些化合物形成的细胞和组织。

1.1.1 生皮化学

构成生皮的基本化学物质是氨基酸、脂肪酸和单糖等。由这些简单的有机化合物所形成的蛋白质、脂类和多糖以及它们的复合物是生皮细胞和纤维组织的基本化学结构。

(1) 氨基酸和蛋白质 蛋白质 (protein) 是生皮中最重要的结构化合物, 由大约 20 种氨基酸 (amino acid) 聚合而成。氨基酸不同的侧链基团在蛋白质构象 (conformation) 的形成和稳定、蛋白质的交联 (cross-linking)、生物活性蛋白质的活性中心的构成以及分子间相互作用方面发挥重要作用。

氨基酸之间通过其 α -羧基和 α -氨基的缩合, 形成长度不同、氨基酸排列顺序不同多肽链。所有的蛋白质都具有严格确定的氨基酸组成、序列和相对分子质量。在此基础上, 多肽链通过空间的盘旋折叠, 形成有规律和紧凑的空间结构。肽链及其空间结构称为蛋白质的构象 (conformation)。按照肽链的长度和构象的不同, 蛋白质被分为球蛋白 (globulins) 和纤维蛋白 (fibrous protein)。

球蛋白相对分子质量相对较小, 分子呈球状, 可溶于水、稀酸、碱或盐溶液中。球蛋白涵盖了各种主要的生物活性蛋白质。酶 (enzyme) 是一类生物活性球蛋白, 具有极高的催化活性和底物专一性。生物系统中所有生化反应都是由酶催化的, 不同种类的酶催化不同的反应。

纤维蛋白具有较高的相对分子质量、相对简单的氨基酸组成且大多具有周期性的序列结构和简单的线性空间结构。胶原 (collagen)、弹性蛋白 (elastin) 和角蛋白 (keratin) 是生皮中主要的纤维蛋白。

(2) 脂肪酸和脂类 脂类 (lipids) 是细胞和脂肪组织的重要组成物。脂肪酸是各种

脂类的基本组成。除了甾族化合物，大部分脂类都是脂肪酸和醇的缩合物。

构成脂类的脂肪酸都是长链的饱和或不饱和脂肪酸。脂肪酸与不同的醇缩合，形成不同的酯。甘油酯、磷脂和甾类是生物系统中主要的脂类。

甘油酯 (glycerolipid) 是由饱和或不饱和脂肪酸与甘油形成的酯。甘油酯是中性酯，是脂肪细胞的主要成分和生物系统中能量的重要储存方式。

磷脂 (phospholipids) 即磷酸甘油酯可以视为甘油酯中的一个脂肪酸被一个磷酸与碱性化合物的酯取代。根据碱性化合物的不同，磷脂分为卵磷脂 (lecithine)、脑磷脂 (cephalin) 等。磷脂是极性酯，其分子结构中既含有两条疏水的长链脂肪尾部，又含有亲水的两性离子的头部。磷脂因此具有优良的自乳化性能。磷脂是细胞生物膜和细胞内膜的主要成分。

甾族化合物 (steride) 是环戊烷多氢菲的衍生物。甾族化合物虽不具有脂类的典型结构，但与生物体系中的脂类共存，被视为脂类的组成物。胆固醇 (cholesterol) 是甾族化合物的重要代表。胆固醇和磷脂是细胞生物膜和细胞内膜的主要组成。

(3) 糖与多糖 糖 (saccharide) 是多元醇的醛或酮衍生物，以单糖 (monosaccharide)、寡聚糖和多糖 (polysaccharide) 等形式存在。糖是重要的生物能源物质。

重要的单糖有葡萄糖 (glucose)、果糖 (fructose)、半乳糖 (galactose)、核糖 (ribose) 和脱氧核糖 (deoxyribose) 等。核糖与脱氧核糖是遗传大分子核糖核酸 (RNA) 与脱氧核糖核酸 (DNA) 的重要单体。

生物系统中存在单糖的衍生物。如葡萄糖的一个醇羟基被氨基或者乙酰氨基取代，分别转化成为氨基葡萄糖 (aminoglucose) 和乙酰氨基葡萄糖 (acetylglucosamine)。

低聚糖由单糖失水缩合而成，一般含 2~10 个糖单位。二糖 (disaccharide) 是最重要的寡聚糖。常见的二糖有蔗糖 (sucrose)、乳糖 (lactose) 等。

多聚糖 (glycans) 是单糖缩合形成的高聚合物。由一种单糖构成的多聚糖称为同多糖 (homoglycan)，淀粉 (starch)、糖原 (glucogen) 是重要的同多糖。由两种或多种单糖构成的多聚糖称为杂多糖 (heteroglycan)。糖氨聚糖 (glycosaminoglycan) 在生物系统中是最重要的杂多糖类。透明质酸 (hyaluronic acid)、硫酸软骨素 (chondroitin sulfate) 等是重要的糖氨聚糖。

(4) 缀合蛋白质 生物系统中的糖和脂类在独立存在的同时，常常与蛋白质结合形成缀合蛋白 (conjugated protein)。缀合蛋白是生物系统中非结构蛋白的主要存在形式。

核酸与蛋白质形成的核蛋白，是细胞核中重要的蛋白质。脂类与蛋白质形成的脂蛋白，是细胞膜和血浆中的重要蛋白质。糖和杂多糖分别与蛋白质形成糖蛋白 (glycoprotein) 和蛋白多糖 (proteoglycan)。大部分球蛋白和基质蛋白都是糖蛋白。蛋白多糖是糖氨聚糖与蛋白芯子组成的复合物。

(5) 生皮中的纤维蛋白质

① 胶原：胶原是生皮中最主要的纤维蛋白质。胶原肽链具有 Gly-X-Y 三肽重复的周期性序列，肽链螺旋区含 1014 个氨基酸残基。三条肽链形成的复合螺旋是胶原的分子结构和基本构象形式。胶原分子之间以 1/4 错列形式排列，并且通过链间羟基赖氨酸形成交联。原纤维 (fibril) 是已观察到的胶原纤维最小结构，直径为 30~100nm。原纤维通过复杂的穿插聚集形成胶原纤维。

② 角蛋白：角蛋白是构成生皮表皮、毛及毛囊的主要蛋白质。角蛋白是中间纤维蛋

白 (intermediate protein, IP) 家族的重要成员。角蛋白肽链为多结构域肽链, 分为高度保留的棒状的中间区域和端肽区域。棒状结构域的肽链存在 8 肽重复的周期性序列结构。所有的中间纤丝蛋白都具有相似的肽链构造。角蛋白肽链是典型的 α -螺旋。酸性和碱性角蛋白肽链相互结合形成的异体复合螺旋是角蛋白的特征构象形式。现已发现的角蛋白肽链超过 20 种, 毛角蛋白和表皮角蛋白分别由不同的角蛋白肽链构成。角蛋白含有较高的半胱氨酸, 半胱氨酸的交联是角蛋白的主要交联结构, 角蛋白的物理和化学性质主要与该交联结构相关。

③ 弹性蛋白: 弹性蛋白是生皮组织中弹性纤维 (elastic fiber) 的主要成分。弹性蛋白的肽链含有 713 个以上的氨基酸残基。不同于胶原和角蛋白, 弹性蛋白的氨基酸序列中不存在贯穿整个肽链的连续的重复性周期结构, 但是存在交替的疏水和亲水性肽段。由氧化赖氨酰形成的锁链素和开链锁链素是弹性蛋白特有的交联结构。这些交联结构将两条以上的肽链结合起来。弹性蛋白的二级结构可能是无规卷曲与螺旋的组合。弹性 (elasticity) 是弹性蛋白的最重要物理化学性质。弹性蛋白和微原纤维 (microfibril) 共同构成弹性纤维。

(6) 生皮基质蛋白质 除了纤维蛋白, 生皮中还有非纤维性的基质蛋白。血浆蛋白 (plasma protein, PP)、黏附蛋白 (adhesive protein) 和蛋白多糖是主要的基质蛋白。

1.1.2 生皮组织学

组织学源自于解剖学, 是研究生物体微观组织结构的科学。根据它们在胚胎形成、细胞种类和形态方面的显著区别, 上皮组织 (epithelial tissue), 结缔组织 (connective tissue), 肌肉组织 (muscle tissue) 和神经组织 (nervous tissue) 被确定为四类基本组织。

生皮组织主要由表皮和真皮构成。表皮属于上皮组织, 真皮属于结缔组织。生皮组织学主要研究由细胞、生皮纤维以及基质蛋白形成的表皮和真皮组织的结构、形态及其在化学、物理、生物处理中的变化。

(1) 表皮 上皮组织以细胞为主。上皮组织分为被覆上皮和腺上皮两类。生皮的表皮属于被覆上皮中的复层扁平上皮。表皮细胞组织由表及里分为角质层、透明层、颗粒层、棘状层和基底层, 基底层的基底细胞通过半桥粒与基膜的基板连接。角蛋白中间纤丝是细胞内存在的主要纤维蛋白。伴随着细胞的角质化, 角蛋白的交联结构逐渐形成。

(2) 真皮 生皮的真皮属于致密 (dense) 结缔组织。致密结缔组织以纤维为主要成分。真皮组织中的纤维主要是胶原纤维、弹性纤维和网状纤维。

真皮胶原纤维是由 I 型胶原形成的可分支的纤维, 具有 67nm 周期性横纹结构。真皮的上层为乳头层, 中下层为网状层。胶原纤维是乳头层和网状层的主要纤维, 不同层次中的原纤维在直径、纤维编织的模式和密度上存在差异。

网状纤维 (reticular fiber) 是位于真皮顶端的真皮粒面中的主要纤维, 细而致密, 不显示原纤维的周期性横纹结构。网状纤维银染呈现黑色, 属于 III 型胶原。

弹性纤维分布于真皮的血管和毛囊周围。弹性纤维分支但不显示束状结构。弹性纤维由弹性蛋白聚集体和位于其表面的微原纤维 (microfibril) 构成, 在外力作用下显示弹性。

(3) 基膜 基膜 (basal membrane) 是连接表皮和真皮的膜状结构。基膜由透明层和致密的基板构成。

(4) 皮肤的附属器 真皮层中的皮肤附属器主要包括血管 (blood vessel)、淋巴管 (lymph vessel)、脂腺 (adipose gland)、汗腺 (coil gland) 等管腺以及毛囊 (hair follicle) 和肌肉 (muscle) 等。这些腺体由细胞和细小的胶原纤维、弹性纤维构成。毛和毛囊都属于上皮组织, 其细胞中充满了角蛋白纤维。毛囊陷入真皮中, 通过基膜与真皮连接。

(5) 皮肤中的细胞 成年动物皮的真皮中只含有少量细胞, 主要包括成纤维细胞 (fibroblast)、巨噬细胞 (macrophage)、脂肪细胞 (adipocyte) 和肥大细胞 (mast cell)。成纤维细胞是生皮组织中最主要的细胞。成纤维细胞能合成和分泌胶原蛋白、弹性蛋白、蛋白多糖和糖蛋白等物质。

(6) 主要制革原料皮的组织结构 牛皮、猪皮、羊皮是最主要的制革原料皮, 同属哺乳动物, 具有相似组织结构。但是, 不同动物在毛的形状和分布、粒面形态、乳头层与网状层厚度比例、网状层胶原纤维的尺度和编织形态、脂肪含量和分布模式上各有差异。

牛皮的主要特征是张幅大、毛细小、粒面细致, 乳头层薄且与网状层界限分明, 网状层纤维粗大、编织致密、部位差小, 脂肪含量低。牛皮是优良的制革原料皮, 可以制得粒面细致、丰满柔软和高强度的皮革, 是高档鞋面革、沙发革和箱包革的主要原料皮。

猪皮的主要特征是毛粗大, 呈三根一组排列, 粒面较粗糙, 乳头层和网状层界面不清晰, 网状层纤维编织紧密, 部位差明显。猪皮作为制革原料皮的价值不及牛皮和羊皮, 但具有资源丰富、价格相对低廉等优势, 是中低档服装革、沙发革、箱包革、运动鞋及童鞋鞋面革的主要原料皮。如工艺得当, 也可以制得反绒服装革等高档皮革。我国开展猪皮制革历史悠久, 技术先进, 猪皮产品具有很高的国际市场占有率。

绵羊皮和山羊皮具有毛被浓密, 特殊美观的粒面花纹, 乳头层丰富, 网状层纤维编织疏松等共同特征。此外, 绵羊皮纤维更疏松, 脂肪含量更高。绵羊皮可以制粒面细致、极丰满和柔软的成革, 是高档服装革的主要原料皮。山羊皮可以制得粒面美观、柔软和丰满的成革, 是高档鞋面革、箱包革的主要原料皮。

1.1.3 生皮的处理

皮革和生皮之间的本质性差异有两点: 其一, 皮革只保留了生皮中的胶原纤维以及由胶原纤维组成的基本组织结构; 生皮中的其他各种组分均被破坏并清除。其二, 皮革是一种性能优良和稳定的材料, 其良好的物理力学和卫生性能一旦形成, 可以在正常的使用环境下长期保持; 生皮则不具备这些性能, 其在活体状态所具有的性能, 一旦离开活体只能短时间保持。未经处理的新鲜生皮, 大约在一天之后就开始腐败分解。

生皮处理的主要目的是除去组织中对于皮革制造不需要或不重要的组分, 保留其必要和重要组分, 并对保留成分及其组织结构进行适当修饰。生皮的处理主要包括防腐、消毒、浸水、脱脂、脱毛、胶原纤维的分散以及胶原的降解等。

防腐是对新鲜生皮的一项处理。其目的是抑制微生物的滋生及其对生皮组织的损害。常用的防腐方法有干燥、盐腌、冷冻以及辐照处理等。

浸水是通过水的浸泡, 使经过防腐保存失水的生皮恢复到鲜皮状态, 以利生皮在水介质中的后续加工。

脱脂操作的目的是除去生皮中所含的脂肪。常用的方法有乳化、皂化、溶剂萃取、脂

肪酶催化脂水解等。充分的脱脂是对生皮实施有效的后续化学处理的必要条件。

脱毛的目的是除去生皮的表皮、毛及其附属物。硫化物脱毛、氧化物脱毛是常用的化学脱毛法,其本质是溶解角蛋白。酶脱毛是通过酶的催化作用,使毛根和表皮底层的蛋白质溶解,达到毛的完整脱落。酶脱毛是一种环境友好的脱毛方法。

胶原纤维分散的目的是将紧密编织和束缚的胶原纤维束分散成为相对松散和细小的纤维。胶原纤维的分散是生皮处理中最复杂的环节,可能涉及基质蛋白的溶解、胶原纤维交联结构的破坏以及部分胶原肽链的降解。碱膨胀、酶软化和浸酸都是胶原纤维分散的常用方法。

胶原的降解是胶原非制革利用和废弃物回收的重要途径。酸碱处理、酶处理和热水处理是胶原降解的主要方法。含铬胶原废弃物的降解还要涉及铬的溶出和分离。

1.2 生皮化学与组织学的学习方法

生皮化学与组织学是制革科学与工程学科的重要基础课程,其知识和概念对制革工艺的设计与控制,对皮革化学品的研制开发,对生皮非制革利用的可能性及方法具有重要的影响。

生皮的化学组成和结构是制革处理的化学基础。不同动物皮的组织结构特征决定了其制成革的基本性能,同时也影响其制造工艺的设计及工艺参数的选择。生皮的鞣制和整饰所使用的各类化学品,其有效性取决于它们与动物皮的结构和化学基团的相互适应和有效反应。对生皮化学与组织学的深刻认识,将有效指导皮革化学品的研制及其评估。

对生皮的化学组成和结构的认识,将为动物皮的非制革利用提供可能性和技术指导。今天,作为传统产业的制革工业正在面临巨大的技术、经济 and 环境的挑战。我们迫切需要为生皮这一天然原料寻求新的、具有更高附加价值的应用途径。最近几年国内外所开发的人工皮肤、含胶原降解产物的化妆品等都是生皮非制革应用的成功范例。它们都充分利用了天然动物皮在化学组成和组织结构方面的特性。我们有理由相信,动物皮组织结构与性能之间的关系的解析,将对新材料的研究提供重要的理论指导。

为了学好生皮化学与组织学,我们需要做到以下几点:

(1) 掌握广泛知识 生皮化学与组织学是一门跨学科课程,其主干学科是蛋白质化学和组织学,有机化学是本课程的基本预备学科。本门课程还涉及多个学科的大量知识和概念。其中氨基酸、糖和脂类的结构、性能和化学反应,广泛应用到有机化学的相关概念;关于蛋白质的构象及其物理化学性质的理解需要生物物理学的基础概念;要理解细胞系统中复杂的反应,我们需要了解生物代谢的基本原理。除此之外,我们还需要对分子生物学、细胞生物学、组织学、组织化学、材料学等学科的基本名词、概念和方法有所了解。对相关学科的学习和了解,不仅能帮助我们更好地理解 and 掌握本课程的知识 and 概念,还可以使我们通过本课程的学习,理解更加博大的生物系统。

(2) 加强实践环节 生皮化学与组织学是一门实践性很强的学科,必须在实践中学习。

生皮化学的任务是研究构成生皮的化合物组成、结构、性能及其相互关系。它涉及大量的对生物样品的分离、纯化、分析和鉴定工作。尽管有各种实验指导手册和参考书,但

是每一种样品都有其特殊性,每一种生物化学品的制备程序都各不相同。为此,探索和实验是必不可少的。生物化学品的结构分析和鉴定更为复杂,除了专门的分析仪器,还需要经过复杂的计算和模拟。事实上,文献中介绍的每一种研究方法都是前人无数次探索和试验的结果。例如多肽的合成,在今天也许只需要一台仪器、必需的试剂和几天时间,可是人类第一个多肽,即胰岛素的合成,足足花去了中国科学家们近八年的时间。

组织学的研究和学习,需要制备大量的样品以及精细的观察。电子显微镜等方法获得的图像,包含巨大的信息量。我们所需要的涉及特定组织和结构的信息,往往是隐藏在海量的信息中,需要通过大量的精细观察和比较,去粗取精,有所发现;需要通过精细的观察培养我们的空间想象力。今天我们在教科书上看到的关于组织、细胞和细胞器的精美图像,无不是通过对复杂的显微图像深入观察和研究获得的。

“实践—认识—再实践—再认识”这是指导本课程学习的重要原则。直至今日,我们对生皮化学和组织学的认识还很不充分,还存在很多未知的领域。我们应当通过反复的实验和观察,深刻认识各种已知的生物分子、组织和细胞的特征及其性能,并用这些知识指导我们去探索和发现新的未知世界。

(3) 理论联系实际 学习的目的在于应用。作为制革工作者,我们学习和研究生皮化学和组织学的主要目的是为了指导制革工业的实际。

理论落后于实际,理论不能充分指导实际,这是制革工业发展缓慢的根本原因。制革工业虽然是人类历史上最古老的行业,但是,制革工业的发展始终落后于工业社会的发展步伐。在大多数传统产业纷纷步入自动化的时代,还没有任何制革企业的生产过程,即使是局部过程实现了真正的自动控制。制革工艺的不少关键工序,化学和物理分析的数据还不足以对工艺的结果给出完全的判断,眼看手摸仍然是不可或缺的控制手段。其主要原因在于,生皮化学和组织学理论的发展,还没有达到有效指导制革工艺的水平。

制革工业的需求是生皮化学和组织学研究的主要出发点与归宿。生皮化学和组织学属于制革技术的理论基础。显然,为制革技术服务是该学科根本宗旨。制革工业中存在的涉及生皮化学和组织学理论的普遍性问题,应当成为该学科研究课题的优先选择;生皮化学和组织学的任何研究成果,应当在制革实践中被评估并且在指导实践中发挥作用。正确的理论学习,应当始终和制革工艺的学习和实践相结合,既可以尝试理论指导实践,也可以发现和提出问题。

1.3 生皮化学与组织学的发展与展望

生皮化学与组织学是蛋白质化学和组织学学科中涉及动物皮肤的一个局部和分支。在过去的30多年中,尽管生皮化学和组织学也有相对独立的发展和进步。但是,其发展和进步主要是由于蛋白质化学和组织学的推动。因此,我们可以透过蛋白质化学和组织学来了解生皮化学和组织学的发展、现状和未来。

1.3.1 生皮化学与组织学的发展

组织学发端于1600年荷兰人发明的显微镜。迄今为止,已经历了400多年的发展历史。显微镜使我们对生物组织的认识首次拓展到肉眼不可及的微观世界。“细胞”一词首

次被用来描述显微镜下观察到的软木的蜂窝状结构。此后的 200 年中,大量的器官和细胞被观察和发现,1800 年,“组织”的概念被提出。1838 年,细胞学学说初步建立,细胞被认为是生命的最基本单位。在细胞学说提出大约 100 年后,电子显微镜于 1932 年问世,光学显微镜的极限分辨率被提高了 1000 多倍,达到了纳米级别;内质网,核糖体等重要的亚细胞结构相继被发现。动物皮胶原纤维原纤维 67nm 明暗交替横纹结构的发现也是电子显微镜的重要贡献。20 世纪 80 年代扫描隧道显微镜的应用使得我们的视野达到了准分子水平。

蛋白质化学的起源应当是 20 世纪初。当时人们已经意识到,蛋白质是以氨基酸为单体的线性聚合物。在此之前的 1820 年,甘氨酸作为第一个氨基酸从蛋白质水解物中分离鉴定。20 种主要氨基酸的全部分离鉴定,花费了大约 100 年时间。蛋白质化学的真正突破性发展,如氨基酸序列的测定,蛋白质的化学合成及其空间结构的解析等,都发生在 20 世纪 50 年代之后。1954 年,胰岛素作为第一个蛋白质,其氨基酸序列被确定。12 年后,人工合成胰岛素在中国诞生,这是人类用化学方法合成的第一个天然蛋白质。在蛋白质的结构分析方面,X 射线晶体衍射技术和电子计算机扮演了关键的角色。基于这些技术,1951 年,蛋白质的螺旋结构被发现;1961 年,第一个球蛋白,即肌红蛋白的空间结构被阐明。

20 世纪 70 年代后,分子生物学发展取得重大突破。人类对自身结构认识和重大疾病的高度关注,促使分子生物学(molecular biology)与蛋白质化学和组织学研究相互渗透,极大地推动了后者的发展。基因测序技术、克隆技术的应用,解决了长期困扰我们的不溶性纤维蛋白的化学组成和分子结构研究的难题。角蛋白庞大家族主要成员的氨基酸序列结构的完全解析,颠覆了我们对该蛋白的传统认识。随着愈来愈多的与弹性纤维自主装有关的微原纤维(microfibrils)被发现和鉴定,以及重组 DNA 技术获得的重组弹性蛋白多肽所表现出的自主装行为,弹性蛋白的大分子自主装的程序正在逐渐趋于清晰。我们对动物皮组织的认识正在进入分子水平。

1.3.2 存在的问题和展望

与 20 世纪 70 年代相比,今天我们所拥有的关于蛋白质化学和组织学知识要丰富得多,对生皮的化学组成和组织结构的认识要深刻得多。但是,为了有效指导我们对生皮的加工和利用,我们还需要对其有更多和更深刻的认识。从制革化学和材料学的角度分析,很多问题依然缺乏明确和有效的解决方案。

(1) 关于纤维的精确结构 我们虽然对纤维蛋白形成原纤维的过程了解很多,但是,却不甚了解在此基础上的纤维构造模式,而后者对纤维材料的物理性质和力学性能有更大的影响。

(2) 关于纤维的分子组成和相互关系 我们现在已经知道,各类纤维并不是仅仅由纤维蛋白构成,纤维中包含了很多非纤维的蛋白质,如各种粘连蛋白(adhesive proteins)。但是,我们仍然不清楚它们之间的化学结构,而这一点是制革化学家高度关注的。

(3) 关于各类生物大分子的物理化学性质的认识 尽管愈来愈多的生物大分子进入了我们的视野,它们的分子结构也逐渐被我们了解。但是,对其分子的物理化学性质并不十分了解。例如其溶解性能,对不同化学处理的敏感性等。

(4) 关于动物成长老化过程中组织的结构性变化 从人类自身, 我们可以观察到不同年龄人群在皮肤上的惊人差异, 如组织紧实度、表面光泽度、皱纹、色素等。动物也应如此。毋庸置疑, 这些差异对成革的性能、制革工艺的设计将有重要影响。但是, 我们对老化过程中生皮组织中的化学组成和结构变化的了解仍然十分有限, 更谈不上明确有效的对策。

(5) 关于制革准备工程处理中蛋白质和纤维组织的精确变化 分散纤维是制革准备工程中最重要工艺处理, 碱膨胀、酶软化和浸酸工艺的主要目的均在于此。但是这些过程发生了哪些化学反应; 哪些大分子发生了变化, 如何变化的, 结果如何; 纤维的微观结构被如何改变等, 我们仍然很不清楚。“打开纤维”的说法, 既不准确也缺乏足够的科学性。

作为制革科学和工程基础学科的生皮化学和组织学, 在有效指导制革科学与工程的发展中, 尚存在很多的空白和不足, 以上所列不过是诸多问题的若干代表。

生皮化学与组织学发展的基本目标是为动物皮材料的加工利用, 即制革工业及其相关工业提供有效的理论基础和支持。关于动物皮的化学组成和组织结构的研究, 我们仍寄希望于蛋白质化学、分子生物学、细胞化学与现代组织学的发展, 要高度关注其新技术和新成果并将其充分应用到生皮化学与组织学的认识和研究中。我们的研究重点似乎应当放到结构和组织的变化中, 即动物皮蛋白质及其组织在制革加工中的化学与结构的精确变化。

我们有理由相信: 生皮化学与组织学学科的充分发展之日, 就是制革工业真正步入现代工业之时。让我们共同努力, 为这一天的早日到来而奋斗!

复习思考题

1. 解释下列名词并举例:

生皮, 氨基酸, 脂肪, 单糖, 肽链, 蛋白质, 蛋白质构象, 球蛋白, 酶, 纤维蛋白, 胶原蛋白, 角蛋白, 弹性蛋白, 基质蛋白, 细胞, 表皮, 真皮, 毛囊, 脱毛, 酶软化。

2. 生皮的主要成分有哪些? 它们之间有什么相互关系?

3. 生皮组织学对制革工艺技术的重要性何在? 试举例说明。

4. 分别在光学纤维镜和原子力显微镜下观察猪皮的纤维结构, 试说明其主要区别。

5. 观察和比较你和周围同学使用的皮革制品, 试判断它们是由何种动物皮制成。

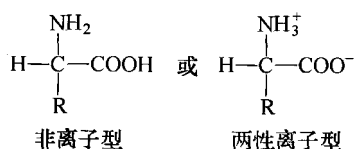
主要参考文献

- [1] Heidemann E. Fundamentals of Leather manufacturing. Eduard Roether KG, Darmstadt, Germany, 1993
- [2] 李志强. 生皮蛋白质化学基础. 成都科技大学讲义, 1986
- [3] Kleinig H., Sitte P.. Zellbiologie. VEB Gustav Fischer, Verlag Jena, Stuttgart, 1984
- [4] 廖隆理主编. 制革化学与工艺学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005
- [5] Murray R. K. 等著. 哈珀生物化学 [M]. 宋惠平等译. 北京: 科学出版社, 2003
- [6] 沃德 A. G., 考茨 A 著. 明胶的科学工艺学 [M]. 李文渊等译. 北京: 轻工业出版社, 1982
- [7] 翟中和主编. 细胞生物学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1999
- [8] 詹怀宇, 李志强等. 纤维化学与物理 [M]. 北京: 科学出版社, 2007

第二章 生皮化学基础

2.1 氨基酸

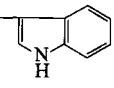
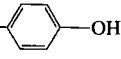
氨基酸是蛋白质的基本结构单元，构成蛋白质的氨基酸全部是 α -氨基酸。 α -氨基酸具有下列通式：



不同氨基酸之间的差别仅在于 α -碳原子上的取代基 R 的不同。除了甘氨酸外，其他氨基酸的 α -碳原子均为不对称碳原子。由 α -碳原子的不对称性造成的氨基酸几何异构物分别被称为 L-或 D-氨基酸。蛋白质中存在的氨基酸均为 L-氨基酸。

表 2-1 给出了 20 种常见氨基酸的中英文名称，三字符和单字符缩写及取代基 R 结构。

表 2-1 20 种天然氨基酸的名称和结构

中文名称	英文名称(三字符,单字符缩写)	R 基团的结构
1. 甘氨酸	Glycine(Gly, G)	—H
2. 丙氨酸	Alanine(Ala, A)	—CH ₃
3. 丝氨酸	Serine(Ser, S)	—CH ₂ OH
4. 半胱氨酸	Cysteine(Cys, C)	—CH ₂ SH
5. 苏氨酸	Threonine(Thr, T)	—CH(OH)CH ₃
6. 缬氨酸	Valine(Val, V)	—CH(CH ₃) ₂
7. 亮氨酸	Leucine(Leu, L)	—CH ₂ CH(CH ₃) ₂
8. 异亮氨酸	Isoleucine(Ile, I)	—CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
9. 甲硫氨酸	Methionine(Met, M)	—CH ₂ CH ₂ SCH ₃
10. 苯丙氨酸	Phenylalanine(Phe, F)	—CH ₂ — 
11. 色氨酸	Tryptophan(Trp, W)	—CH ₂ — 
12. 酪氨酸	Tyrosine(Tyr, Y)	—CH ₂ —  —OH
13. 天冬氨酸	Aspartic acid(Asp, D)	—CH ₂ COOH
14. 天冬酰胺	Asparagine(Asn, N)	—CH ₂ CONH ₂

