

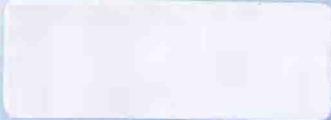


西昌学院“质量工程”资助出版系列专著

鱼胶原蛋白 的开发与应用

YUJIAOYUAN DANBAI
DE KAIFA YU YINGYONG

胡建平 编著



四川大学出版社



西昌学院“质量工程”资助出版系列专著

鱼胶原蛋白 的开发与应用

YUJIAOYUAN DANBAI
DE KAIFA YU YINGYONG

胡建平 编著



四川大学出版社

特约编辑:张 宇
责任编辑:朱辅华
责任校对:龚娇梅
封面设计:墨创文化
责任印制:王 炜

图书在版编目(CIP)数据

鱼胶原蛋白的开发与应用 / 胡建平编著. —成
都: 四川大学出版社, 2013.12
(西昌学院“质量工程”资助出版系列专著)
ISBN 978-7-5614-7397-9
I. ①鱼… II. ①胡… III. ①鱼类—胶原蛋白—开发—
研究 IV. ①TS254. 9
中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 299384 号

书名 鱼胶原蛋白的开发与应用

编 著 胡建平
出 版 四川大学出版社
地 址 成都市一环路南一段 24 号 (610065)
发 行 四川大学出版社
书 号 ISBN 978-7-5614-7397-9
印 刷 成都蜀通印务有限责任公司
成品尺寸 170 mm×240 mm
印 张 15.5
字 数 317 千字
版 次 2014 年 3 月第 1 版
印 次 2014 年 3 月第 1 次印刷
定 价 30.00 元

版权所有◆侵权必究

- ◆读者邮购本书,请与本社发行科联系。
电话:(028)85408408/(028)85401670/
(028)85408023 邮政编码:610065
- ◆本社图书如有印装质量问题,请
寄回出版社调换。
- ◆网址:<http://www.scup.cn>

总 序

为深入贯彻落实党中央和国务院关于高等教育要全面坚持科学发展观，切实把重点放在提高质量上的战略部署，经国务院批准，教育部和财政部于2007年1月正式启动“高等学校本科教学质量与教学改革工程”（简称“质量工程”）。2007年2月，教育部又出台了《关于进一步深化本科教学改革 全面提高教学质量的若干意见》。自此，中国高等教育拉开了“提高质量，办出特色”的序幕，从扩大规模正式向“适当控制招生增长的幅度，切实提高教学质量”的方向转变。这是继“211工程”和“985工程”之后，高等教育领域实施的又一重大工程。

在党的十八大精神的指引下，西昌学院在“质量工程”建设过程中，全面落实科学发展观，全面贯彻党的教育方针，全面推进素质教育；坚持“巩固、深化、提高、发展”的方针，遵循高等教育的基本规律，牢固树立人才培养是学校的根本任务，质量是学校的生命线，教学是学校的中心工作的理念；按照分类指导、注重特色的原则，推行“本科学历（学位）+职业技能素养”的人才培养模式，加大教学投入，强化教学管理，深化教学改革，把提高应用型人才培养质量视为学校的永恒主题。学校先后实施了提高人才培养质量的“十四大举措”和“应用型人才培养质量提升计划20条”，确保本科人才培养质量。

通过7年的努力，学校“质量工程”建设取得了丰硕成果，已建成1个国家级特色专业，6个省级特色专业，2个省级教学示范中心，2个卓越工程师人才培养专业，3个省级高等教育“质量工程”专业综合改革建设项目，16门省级精品课程，2门省级精品资源共享课程，2个省级重点实验室，1个省级人文社会科学重点研究基地，2个省级实践教学建设项目，1个省级大学生校外农科教合作人才培养实践基地，4个省级优秀教学团队，等等。

为搭建“质量工程”建设项目交流和展示的良好平台，使之在更大范围内发挥作用，取得明显实效，促进青年教师尽快健康成长，建立一支高素质的教学科研队伍，提升学校教学科研整体水平，学校决定借建院十周年之机，利用



2013年的“质量工程建设资金”资助实施“百书工程”，即出版优秀教材80本，优秀专著40本。“百书工程”原则上支持和鼓励学校副高职称的在职教学和科研人员，以及成果极为突出的中级职称和获得博士学位的教师出版具有本土化、特色化、实用性、创新性的专著，结合“本科学历（学位）+职业技能素养人才培养模式”的实践成果，编写实验、实习、实训等实践类的教材。

在“百书工程”实施过程中，教师们积极响应，热情参与，踊跃申报：一大批青年教师更希望借此机会促进和提升自身的教学科研能力；一批教授甘于奉献，淡泊名利，精心指导青年教师；各二级学院、教务处、科技处、院学术委员会等部门的同志在选题、审稿、修改等方面做了大量的工作。北京理工大学出版社和四川大学出版社给予了大力支持。借此机会，向为实施“百书工程”付出艰辛劳动的广大教师、相关职能部门和出版社的同志等表示衷心的感谢！

我们衷心祝愿此次出版的教材和专著能为提升西昌学院整体办学实力增光添彩，更期待今后有更多、更好的代表学校教学科研实力和水平的佳作源源不断地问世，殷切希望同行专家提出宝贵的意见和建议，以利于西昌学院在新的起点上继续前进，为实现第三步发展战略目标而努力！

西昌学院校长 夏明忠

2013年6月

前　言

胶原是由动物细胞合成的一种生物高分子，是生物体内的一种具有生物功能的纤维蛋白，是主要的结构蛋白质。胶原广泛地存在于人与动物的皮肤、骨、肌腱、软骨及其他结缔组织中。鱼鳞中的主要成分是Ⅰ型胶原蛋白和羟基磷灰石；鱼骨中的主要成分为钙和胶原蛋白；鱼皮中胶原含量丰富，为鱼体各部位中含量最高的，是提取胶原蛋白的优良材料。由于近年来牛海绵状脑病（疯牛病）、口蹄疫的频发，陆生动物的安全性问题日益恶化，陆生动物胶原及其制品的安全性有所下降，因而海洋鱼类制得的胶原类产品将具有更广阔的市场前景。以鱼为原料制备胶原及其相应产品，能使鱼类资源得以有效开发与利用，从而提高鱼类生产经济效益及经济附加值。

要更加有效地研究、开发与利用胶原蛋白资源，有必要对胶原蛋白的相关知识进行认识与了解。但是，目前国内全面、系统地介绍鱼类胶原蛋白及其相关知识的学术专著还很少。因此，有必要结合国内外相关的研究结果，出版一部有关鱼类胶原蛋白的专著，以满足社会和读者的需求。为此，在西昌学院“百书工程”的大力支持下，作者编写了《鱼胶原蛋白的开发与应用》一书。

本书第一章从胶原的定义和分类入手，概述了胶原的存在，氨基酸组成，胶原分类，胶原的结构，胶原和胶原（蛋白）的异同；第二章介绍了胶原（蛋白）的物理化学及生物学性质；第三章阐述了鱼鳞胶原蛋白的制备及性质，主要介绍鲢鱼鱼鳞、草鱼鱼鳞、鳙鱼鱼鳞、鲤鱼鱼鳞、罗非鱼鱼鳞及混合鱼鳞胶原蛋白的制备方法及性质；第四章阐述了鱼骨、鱼皮胶原蛋白的制备及性质，主要介绍鲤鱼骨、鲫鱼骨、鲢鱼骨、草鱼骨、马面鱼骨、鳕鱼皮、鲟鱼皮、鲷鱼皮、罗非鱼皮胶原蛋白的制备方法及性质；第五章阐述了胶原蛋白的纯化与定性、定量检测方法；第六章介绍了鱼胶原蛋白的安全性；第七章介绍了胶原蛋白在食品中的应用；第八章介绍了胶原蛋白在医学美容、护肤化妆品及生物医学中的应用；第九章简单介绍了胶原蛋白在饲料中的应用。附录部分列出胶原蛋白相关方面的标准。

本书将科普知识与专业知识相结合，在总结大量国内外有关文献的同时，也介绍了作者近年来在胶原蛋白方面的研究成果。本书不仅可作为食品、化学、材



料、生物、医学、渔业等领域的科研人员、工程技术人员及大专院校师生的参考书，也可作为普通群众的科普读物。

本书系西昌学院自立项目“鱼鳞胶原蛋白的制备与应用”、四川省教育厅青年基金项目“鱼鳞胶原蛋白及其多肽的制备和性质研究”、西昌学院研究生项目“鱼鳞、骨胶原蛋白黏度特性研究”、省级大学生创新创业训练计划项目“微波法提取鱼鳞胶原蛋白的训练”课题的研究成果。感谢西昌学院“百书工程”及四川大学出版社对本书出版给予的支持！

胶原蛋白的开发和应用研究涉及知识面广，由于作者水平与精力有限，本书的内容难免会有疏漏和不尽如人意之处，恳请读者批评指正。

编 者

2013年8月于西昌学院

目 录

第一章 胶原与胶原蛋白	(1)
第一节 概 述.....	(1)
第二节 胶原的结构.....	(11)
第三节 胶原、明胶和胶原蛋白的异同.....	(18)
第四节 水产胶原蛋白.....	(20)
第二章 胶原的物理化学性质	(25)
第一节 胶原的物理性质.....	(25)
第二节 胶原的化学性质.....	(38)
第三节 胶原的生物学性质.....	(45)
第三章 鱼鳞胶原蛋白的制备及性质	(48)
第一节 鱼鳞成分.....	(48)
第二节 鱼鳞制备胶原蛋白及其多肽研究进展.....	(50)
第三节 鲢鱼鱼鳞胶原蛋白的酶法制备.....	(53)
第四节 鲢鱼鱼鳞胶原肽的酶法制备.....	(62)
第五节 鲢鱼鱼鳞胶原肽的性质测定.....	(68)
第六节 草鱼鱼鳞胶原蛋白的制备及性质.....	(72)
第七节 鳊鱼鱼鳞胶原蛋白的制备及性质.....	(75)
第八节 鲤鱼鱼鳞胶原肽的制备及性质.....	(77)
第九节 罗非鱼鱼鳞胶原的制备及性质.....	(78)
第十节 混合鱼鳞胶原蛋白的制备(微波法)及性质.....	(80)
第十一节 混合鱼鳞胶原蛋白的制备(超声波法)及性质.....	(83)
第十二节 混合鱼鳞胶原蛋白的制备(酸法提取)及性质.....	(88)
第十三节 四种鱼鳞胶原蛋白的制备及性质比较.....	(94)
第四章 鱼骨、鱼皮胶原蛋白或胶原肽的制备及性质	(105)
第一节 四种鱼骨胶原蛋白的制备及性质.....	(105)
第二节 马面鱼骨胶原肽的制备及其抗氧化活性.....	(112)



第三节	鳕鱼皮胶原的制备及性质	(119)
第四节	混菌发酵制备鳕鱼皮胶原肽及性质	(124)
第五节	鲟鱼皮胶原肽的制备及性质	(125)
第六节	鲷鱼皮胶原蛋白的制备与性质	(129)
第七节	罗非鱼皮胶原肽的制备及性质	(132)
第五章	胶原蛋白的纯化与定性、定量检测	(134)
第一节	胶原蛋白肽分离纯化方法	(134)
第二节	胶原蛋白的定性检测	(143)
第三节	胶原蛋白的定量检测	(148)
第六章	鱼胶原蛋白的安全性	(154)
第一节	食物过敏概述	(154)
第二节	食物过敏原及其一般特性	(155)
第三节	水产品过敏原	(155)
第四节	鱼胶原蛋白的过敏性	(156)
第五节	鱼胶原蛋白的副作用	(158)
第六节	口服胶原蛋白的安全问题	(159)
第七节	鱼胶原蛋白对改善人的面部肤质的疗效与安全性	(160)
第七章	胶原蛋白在食品中的应用	(161)
第一节	胶原蛋白在功能保健食品中的应用	(161)
第二节	胶原蛋白作为食品添加剂的应用	(164)
第三节	胶原蛋白在饮料中的应用	(171)
第四节	胶原在食品包装中的应用	(178)
第八章	胶原蛋白与美容保健	(180)
第一节	胶原蛋白在美容及化妆品中的应用	(180)
第二节	胶原蛋白化妆品的保养功用	(183)
第三节	医学美容	(184)
第四节	护肤化妆品	(185)
第五节	胶原在生物医学中的应用	(186)
第九章	胶原蛋白在饲料中的应用	(195)
第一节	饲料用胶原蛋白粉的制备	(196)
第二节	饲料用胶原蛋白粉在动物生产中的应用	(198)
第三节	饲料用胶原蛋白粉使用中存在的问题	(198)
附录	胶原蛋白相关标准	
附录 1	中华人民共和国轻工行业标准 QB 2732—2005	
	QB 2732—2005 水解胶原蛋白	(199)

附录 2 中华人民共和国国家标准 GB/T 22729—2008	
GB/T 22729—2008 海洋鱼低聚肽粉	(209)
附录 3 中华人民共和国国内贸易行业标准 SB/T 10634—2011	
SB/T 10634—2011 淡水鱼胶原蛋白肽粉	(218)
附录 4 中华人民共和国国内贸易行业标准 SB/T 10373—2012	
SB/T 10373—2012 胶原蛋白肠衣	(226)
参考文献	(232)

第一章 胶原与胶原蛋白

第一节 概 述

蛋白质是一类含有碳（50%~55%）、氢（6%~7%）、氮（12%~19%）、氧（20%~23%）四种元素的天然高分子化合物，还有许多蛋白质含有硫（0.2%~3%）和磷（0.5%~6%）元素，有些蛋白质还含有铁、铜、锌和碘元素。蛋白质是一切生命体必不可少的组成部分，在生命活动中起着十分重要的作用。

蛋白质完全水解的产物是氨基酸，说明蛋白质是由氨基酸组成的。研究发现，组成蛋白质的氨基酸有 20 种以上，但是由于氨基酸结构的特殊性，使其构成的蛋白质种类繁多，仅人体内的蛋白质就有 10 万种之多。

胶原是细胞外基质（extracellular matrix, ECM）的主要组成成分，是动物体内含量最多、分布最广的蛋白质。胶原的英文是 collagen。该词源自希腊文，最早出现于 1865 年，在牛津词典中被定义为“构成动物结缔组织的、在蒸煮时能够成胶的物质”。可见，最初人类对胶原的认识是基于动物结缔组织（如皮肤）的宏观物理性质。正因为如此，现在人们通常会把胶原与组织纤维联系在一起，有时甚至认为胶原与明胶是同一种物质。事实上，胶原不一定就是以纤维的状态存在，且胶原与明胶在结构与性能上有本质的区别。然而由于胶原与动物皮的历史渊源，有关胶原的结构及性能表征的很多研究工作都是由制革和明胶工业领域的化学家完成的。

1940 年，Orehovich 等用柠檬酸缓冲液（pH 值为 3.0~4.5）从大鼠皮中溶解出不溶于水的蛋白质，其中含有角蛋白及弹性蛋白，以及一种胶原的前驱体，这种从酸性盐溶液中提取的物质被命名为“前胶原”。后来经过许多研究者的努力，发现从中性盐和碱性盐溶液中也能提取出胶原。1953 年，Gross 把这种构建胶原的蛋白质单体命名为“原胶原”，它是胶原的基本结构单位，原胶原分子经过多级聚集，形成了胶原。

早期研究认为胶原只不过是一个结构单一的，既缺少免疫原性又缺乏生物活



性的普通结构蛋白。近 30 年来，由于生物化学、分子生物学和细胞生物学技术的发展，人们对细胞外基质，特别是对其主要成分胶原的兴趣日益浓厚，对其研究方法和结构的认识逐渐提高，现已肯定胶原并不是某一个蛋白质的名称，而是在结构上既有共同特点又有差异的一组蛋白质。在这组蛋白质中，目前已发现有 28 种不同类型的胶原，按照被发现的先后顺序分别称为 I 型胶原、II 型胶原、III 型胶原等，用大写罗马数字来进行命名。

胶原通常由 3 条肽链组成，这些肽链被称为 α -链。有的胶原分子中的 α -链都相同；有的有 2 条相同，1 条不同；有的 3 条 α -链都不同。按照惯例，分子的不同肽链被称为 α_1 -链、 α_2 -链、 α_3 -链。如果附属于不同的胶原，则在其后附带大写罗马数字，并用括号括起来，如 I 型胶原的 α_1 -链称为 α_1 (I)， α_2 -链称为 α_2 (I)。单一一种链的 II 型胶原被称为 $[\alpha_1$ (II)]₃，具有 3 条不同肽链的 VI 型胶原被称为 α_1 (VI) α_2 (VI) α_3 (VI)，具有 2 条不同肽链的 I 型胶原被称为 $[\alpha_1$ (I)]₂ α_2 (I)。

现在对胶原的定义是：它是细胞外基质（ECM）的一种结构蛋白质，含有一个或几个由 α -链组成的三螺旋结构的区域，即胶原域。

胶原难溶于水、稀酸、稀碱及盐溶液，属硬蛋白类；因其含有少量糖，故也属糖蛋白类。胶原肽链中氨基酸组成的特点为总氨基酸中约有 1/3 是甘氨酸，1/5 是脯氨酸和特殊的 L-羟脯氨酸，另外还有特殊的羟赖氨酸。羟赖氨酸与羟脯氨酸均无遗传密码，都是在胶原合成功能后由相应的赖氨酸和脯氨酸残基经羟基化反应生成的，糖基化也是胶原合成功能后加工修饰生成的。由于胶原的氨基酸组成中含有特殊的羟赖氨酸和羟脯氨酸，故骨折时胶原大量分解，引起患者尿中羟赖氨酸和羟脯氨酸排泄量增加，临幊上可通过测定尿液中羟赖氨酸、羟脯氨酸含量了解体内胶原的代谢状况。

一、存在

胶原是细胞外蛋白质，是动物体内含量最多、分布最广的蛋白质。胶原广泛存在于低等脊椎动物线虫、蚯蚓等体表的角质层和哺乳动物机体的一切组织中，即使是一些简单的多细胞有机体（如水母和海绵）内也有胶原存在。胶原是哺乳动物体内含量最多的一类蛋白质，是细胞外基质四大组分之一，而且是主要组分。

胶原具有独特的组织分布和功能。胶原广泛分布于结缔组织、皮肤、骨骼、内脏细胞间质及肌腔、韧带、巩膜等部位，角膜几乎完全是由胶原组成的。胶原是结缔组织极其重要的结构蛋白，起着支撑器官、保护机体的功能，是决定结缔组织韧性的主要因素。

胶原与组织的形成、成熟，细胞间信息的传递，细胞增生、分化、运动，细

胞免疫，肿瘤转移，以及关节润滑、伤口愈合、钙化作用和血液凝固等有密切关系，也与一些结缔组织胶原病的发生密切相关。因此，对胶原及其基因的研究越来越引起人们的重视。

胶原同时还是人们进行衰老研究的一种模型蛋白。

胶原是哺乳动物体内含量最多的蛋白质，占体内蛋白质总量的 25%~30%，相当于体重的 6%。

胶原是由从遗传学到分子结构都不同的一组蛋白质组成的家族，不同种族、不同组织中的胶原有着不同的化学组成或不同的构型。按构成组织来分，有纤维状胶原（在生皮及肌腱中）、玻璃状胶原（骨组织中的骨素）、软骨质胶原（在软骨中）、弹性胶原（如鲨鱼鳍）和鱼卵磷胶原（如鱼鳞及鱼鳔）等几种。根据功能特点，胶原可分为成纤维胶原、成网状结构胶原、位于纤维表面的纤维相关胶原、成串珠丝胶原、成基底膜固定纤维胶原、具有跨膜结构胶原、新发现的胶原以及具有三螺旋结构域而未被定义为胶原的相关蛋白。按哺乳动物体内胶原所在的组织不同有皮胶原、骨胶原、牙胶原等。

正常成人胶原分布见表 1-1。胶原 90% 存在于皮肤和骨头中，胶原中甘氨酸含量占 30% 以上，脯氨酸和羟脯氨酸含量约占 28%。

表 1-1 正常成人胶原分布

胶原	质量 (g)	含量 (%)	胶原	质量 (g)	含量 (%)
骨胶原	2 000	57	其他胶原	300	9
皮胶原	1 200	34	总量	3 500	100

新鲜生皮中 60%~75% 是水，蛋白质占 30%~35%，其他是脂类（2.5%~3.0%）、无机盐（0.3%~0.5%）和糖类（将近 2%）。

生皮分表皮、真皮和皮下层。表皮及其毛发的蛋白质主要是角蛋白；真皮的蛋白质主要是纤维状胶原，占 80%~85%。生皮中还有其他一些蛋白质，如弹性蛋白、网硬蛋白、清蛋白（白蛋白）、球蛋白和类黏蛋白等。这些蛋白质的含量随着动物的种类、性别、老幼和生活条件的不同而有变化。

借助显微镜观察，胶原约占真皮结缔组织的 95%，由直径为 2~15 μm 的胶原纤维组成，大都成束。胶原束在乳头层内较细，排列疏松，在网状层内较粗。胶原束的排列无一定方向，互相交织成网状。在切片中，因不同的切面而使胶原束呈圆形、类圆形或条形。

借助电子显微镜观察，胶原纤维由许多原纤维组成。原纤维直径为 100 nm (70~140 nm)，横切面呈圆形，纵切面呈带形，有明暗相间的周期性横纹。原纤维平行排列，组成粗细不等的胶原纤维。



骨中的蛋白质主要也是胶原，称为骨胶原。人体正常骨骼中含有 80% 的胶原，其功能主要是将钙、磷等矿物质成分黏着，然后构成骨质。

软骨中几乎都是胶原，肌腱、筋的 80% 都是胶原纤维。

骨骼中的胶原赋予骨骼弹性和抗折性，人体骨骼是依靠其中相互交叉的胶原保持其硬度和弹性的。研究发现，在遭受外力打击、骨骼发生断裂的过程中，胶原之间的相互结合被破坏，同时，胶原结合的破坏避免了对骨质本身的损伤，因此在外力作用消失之后，这些骨骼可以自行修复。研究结果显示，在骨折发生过程中，胶原结合的破坏会化解外力的影响，避免对骨骼造成永久性的损伤。因为这些结合是可以重新形成的，在以后可能遇到的外力损伤中还能够化解外力。骨骼中含有矿物质（羟基磷酸钙）结晶，这使骨骼具有坚硬的结构。为什么骨骼同时还具有弹性，能够抵抗穿刺和钻孔这类的损伤，其原因一直不清楚。现在对于骨骼的机械特性已经有了很多的了解。比如骨骼中结构的改变和骨骼内胶原结合的改变都与骨质强度的降低有关。这一发现还只是对胶原与骨骼强度关系分子机制研究的开始。最近利用原子显微镜测量了胶原分子之间的拉伸力和使骨骼出现裂纹所需要的力。研究发现，骨骼中含有一种结构，它包括了胶原之间的结合，能够抵消外力的影响，而且胶原结合恢复的时间与骨骼弹性恢复的时间密切相关。

肌肉中约含 2% 的胶原，它沿着整个肌肉膜的长轴形成高度交联并具有拉伸强度的网状结构，对肉类制品质地的形成具有重要作用。例如，在 80 ℃ 条件下烹调肉类，肉的硬度会明显增强，这是由胶原纤维变性引起皱缩造成的。有人认为胶原的皱缩使肌动蛋白和肌球蛋白纤维中的水分被挤出，不但增强了肉类的硬度，而且增大了纤维的密度。人或动物衰老后，可发现其胶原的交联度明显增加，溶解度明显降低，对细胞间液和肌肉蛋白产生较大的压力，致使肌肉的硬度增加，弹性变小，从而逐渐僵硬，表现出皮肤出现皱纹等，脸部尤其敏感。

胶原是鱼、虾、甲壳类等肌肉结构中的特性物质。鱼肉中的胶原较少，占蛋白质总量的 3%。鱼鳞中则含有丰富的蛋白质，如人工养殖的美国红鱼、大黄鱼和野生的白姑鱼，其鱼鳞的粗蛋白质含量分别为 65.02%、58.64%、60.34%。这些粗蛋白质中，包含了胶原，含量分别为 32.78%、22.54%、25.65%。

二、氨基酸组成

蛋白质是由 α -氨基酸组成的，一般都含有碳、氢、氮、氧和硫五种元素，还有一些蛋白质含有微量的磷、卤族元素或金属元素（如铁、铜、锌、铬等），如表 1-2 所列。

表 1-2 胶原的元素组成

[百分比 (%)]

材料来源	C	H	N	其他
马皮、骆驼皮	50.2	6.4	17.8	O+S 25.6
山羊皮、鹿皮	50.3	6.4	17.4	O+S 25.9
绵羊皮、狗皮	50.2	6.5	17.0	O+S 26.3
猫皮	51.1	6.5	17.1	O+S 25.3

地球上的天然有机物极其丰富、复杂，而含氮的天然高分子化合物却不多，最大量的就是蛋白质和一种天然多糖——壳多糖（甲壳质）。胶原分子的含氮量要比其他蛋白质的含氮量高，尤其是牛皮、猪皮、马皮和骆驼皮中胶原的含氮量是各种蛋白质中最高的。

一般蛋白质含有 20 种氨基酸，胶原含有 18 种氨基酸，并有其特别的组成。表 1-3 列出了几种胶原的氨基酸组成。

由表 1-3 可见胶原氨基酸组成的一些特点：

(1) 胶原中缺少胱氨酸和色氨酸，但现有一些文献中列出的胶原氨基酸组成却包含这两种氨基酸，只是量少而已。

造成这种不一致性的原因很多。根据对胶原氨基酸组成的研究，氨基酸的分析测定方法和条件以及操作人员的经验都会对分析结果产生影响。表 1-3 中列出的数据是比较早的，推测是用离子交换柱手工分离测定的，数据的可靠性要打一个折扣。另外，也是最重要的，是酸水解的控制。水解用的是盐酸还是硫酸，浓度多大，水解多长时间，如何后处理，都对测定结果有直接的影响。例如，将同一个胶原蛋白样品用 6 mol/L HCl 在 105 °C 下回流，分别在 12 h、16 h、20 h、24 h、36 h、48 h 取样分析，测得的结果大不一样（表 1-4）。将同一个样品送交几个分析中心测试，得到的分析结果也是有差异的。

(2) 甘氨酸含量几乎占了 1/3。

(3) 胶原中存在羟赖氨酸和羟脯氨酸，其他蛋白质中不存在羟赖氨酸，也很少含有羟脯氨酸。羟脯氨酸不是以现成的形式参与胶原的生物合成的，而是从已经合成的胶原的肽链中的脯氨酸经羟化酶作用转化而来的。

(4) 绝大多数蛋白质中脯氨酸含量很少，而胶原中脯氨酸和羟脯氨酸的含量是各种蛋白质中最高的，这两种氨基酸都是环状氨基酸，锁住了整个胶原分子，使之很难拉开，故胶原具有微弹性和很强的拉伸强度。由于胶原中脯氨酸含量高，所以一般通过酸水解胶原来分离提取脯氨酸。

(5) 胶原 α -链 N 端氨基酸是焦谷氨酸，它是谷氨酰胺脱去一分子氨而闭环产生的吡咯烷酮羧酸，它在一般蛋白质中是少见的。



表 1-3 几种胶原的氨基酸组成

(每1 000个残基中残基个数)

组成	材料来源			
	小牛皮胶原	公牛皮胶原	小牛皮酸溶胶原	猪皮明胶
丙氨酸 (Ala)	112	105	115.1	110.8
甘氨酸 (Gly)	320	334	341	326
缬氨酸 (Val)	20	19	19.0	21.9
亮氨酸 (Leu)	25	25	24.0	23.7
异亮氨酸 (Ile)	11	11	10.4	9.6
脯氨酸 (Pro)	138	129	113.3	130.4
苯丙氨酸 (Phe)	13	13	11.8	14.4
酪氨酸 (Tyr)	2.6	4.7	2.3	3.2
丝氨酸 (Ser)	36	38	39.7	36.5
苏氨酸 (Thr)	18	17	18.2	17.1
胱氨酸 (Cys)	—	—	—	—
甲硫氨酸 (Met)	4.3	6.6	5.1	5.4
精氨酸 (Arg)	50	48	47.1	48.2
组氨酸 (His)	5.0	4.6	1.9	60
赖氨酸 (Lys)	27	25	24.0	26.2
天冬氨酸 (Asp)	45	48	44.6	46.8
谷氨酸 (Glu)	72	72	73.7	72.0
羟脯氨酸 (Hyp)	94	92	102.3	95.5
色氨酸 (Try)	—	—	—	—

注：甲硫氨酸又称蛋氨酸。

从鱼鳞中提取的酸溶性胶原 (ASC) 和酶促溶性胶原 (PSC) 的氨基酸组成 (表 1-5) 中可见, 酸溶性胶原和酶促溶性胶原制品中, 甘氨酸含量分别为 33.82% 和 33.70%, 约占氨基酸总量的 1/3; 羟脯氨酸与脯氨酸之比分别为 0.65 和 0.67, 羟脯氨酸含量高于羟赖氨酸, 具有 I 型胶原的氨基酸组成特点。

胶原分子的 3 条肽链各由 1 000 多个氨基酸残基组成, 如胶原 α_1 (I) 肽链含 1 014 个氨基酸残基, α_1 (III) 肽链含 1 023 个氨基酸残基。

表 1-4 胶原蛋白水解时间对氨基酸含量的影响 [百分比 (%)]

氨基酸	12 h	16 h	20 h	24 h	36 h	48 h
天冬氨酸 (Asp)	9.37	8.84	5.93	9.36	8.92	8.54
苏氨酸 (Thr)	2.40	2.31	1.28	2.46	2.27	2.17
丝氨酸 (Ser)	4.76	4.37	2.12	4.60	3.77	3.62
谷氨酸 (Glu)	16.37	14.30	110.59	15.74	14.59	11.67
甘氨酸 (Gly)	41.51	40.47	31.81	40.81	39.40	36.26
丙氨酸 (Ala)	16.53	15.72	13.62	15.85	15.39	14.49
缬氨酸 (Val)	4.26	3.29	2.73	5.47	4.38	4.50
甲硫氨酸 (Met)	1.22	0.66	0.17	—	0.56	0.70
异亮氨酸 (Ile)	2.20	1.45	0.67	2.16	1.69	2.00
亮氨酸 (Leu)	3.98	2.81	1.92	3.36	2.92	3.16
酪氨酸 (Tyr)	0.57	0.80	0.32	0.70	0.97	1.18
苯丙氨酸 (Phe)	0.87	0.47	0.22	0.89	0.82	0.82
赖氨酸 (Lys)	5.41	5.09	3.92	5.38	5.02	4.76
组氨酸 (His)	0.91	0.70	0.52	0.84	0.77	0.77
精氨酸 (Arg)	10.79	7.15	5.49	9.76	7.98	7.61
脯氨酸 (Pro)	15.52	14.62	11.97	14.42	13.88	13.00

表 1-5 鱼鳞中酸溶性胶原和酶促溶性胶原的氨基酸组成

[每 100 g 中含量 (g)]

氨基酸	酸溶性胶原	酶促溶性胶原	氨基酸	酸溶性胶原	酶促溶性胶原
苏氨酸 (Thr)	0.49	0.94	亮氨酸 (Leu)	2.34	2.50
丝氨酸 (Ser)	4.79	4.66	酪氨酸 (Tyr)	3.14	2.05
谷氨酸 (Glu)	10.56	11.46	苯丙氨酸 (Phe)	1.89	2.24
脯氨酸 (Pro)	10.23	9.03	赖氨酸 (Lys)	2.91	2.83
甘氨酸 (Gly)	33.82	33.70	组氨酸 (His)	5.87	5.99
丙氨酸 (Ala)	4.82	5.48	精氨酸 (Arg)	5.87	5.99
胱氨酸 (Cys)	0.07	0.13	羟赖氨酸 (Hyl)	0.60	0.70
缬氨酸 (Val)	0.77	0.78	羟脯氨酸 (Hyp)	6.65	6.08
甲硫氨酸 (Met)	2.07	2.42	天冬氨酸 (Asp)	4.58	4.80
异亮氨酸 (Ile)	0.51	0.27			