

制革用酶基本知识

江苏省皮革工业科技情报中心站编印

毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

编 者 的 话

在毛主席革命路线指引下，上海市新兴制革厂的革命工人，发扬首创精神，将酶法脱毛第一个应用于制革生产，带动了我省制革行业的酶法脱毛不断创新。几年来的实践证明，制革用酶法脱毛，对改善污染保护环境有重要意义。

为了更好地推广这一新工艺，我站将无锡酶制剂厂钱铭镛同志提供的《酶制剂知识》和西北轻工业学院章川波同志提供的《酶脱毛工艺基本知识》，加以合并删节，编印成这本小册子，由于水平有限，难免有错误之处，请读者批评指正。

TS 541
4135

制革用酶基本知识

目 录

酶 的 基 本 知 识

- 一、酶的本质 (1)
- 二、酶的作用 (5)
- 三、酶制剂的生产方法 (9)
- 四、酶制剂的活力测定 (14)
 - (一) 测定酶活力的注意事项 (15)
 - (二) 几种酶活力的测定方法 (17)

制革酶脱毛的基本知识

- 一、生皮的基本构造 (31)
- 二、几种制革用酶的特性 (36)
- 三、制革酶法脱毛 (43)

酶 的 基 本 知 识

一、酶 的 本 质

酶是一种由生物体产生的蛋白质，因此酶有着蛋白质的一切组成。

（一）酶的组成

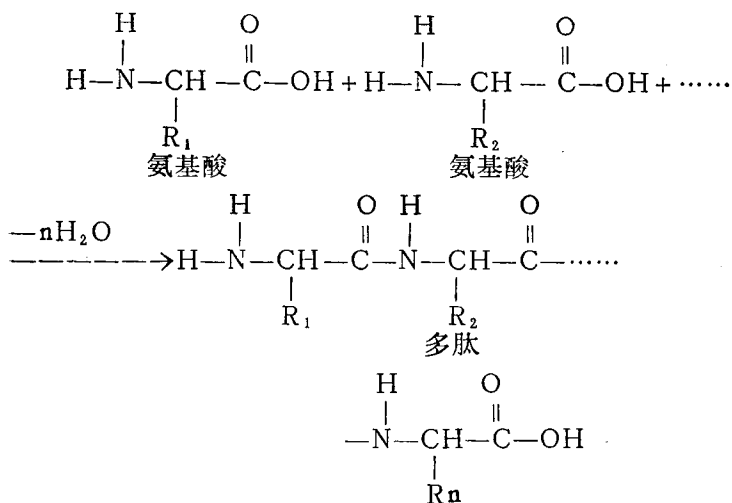
酶的组成与其它蛋白质类似，其主要元素的含量一般都在下列范围：

碳50.6—54.5%、氢6.5—7.3%、氧21.5—23.5%、氮15.0—17.6%、硫0.3—2.5%

（二）酶的结构

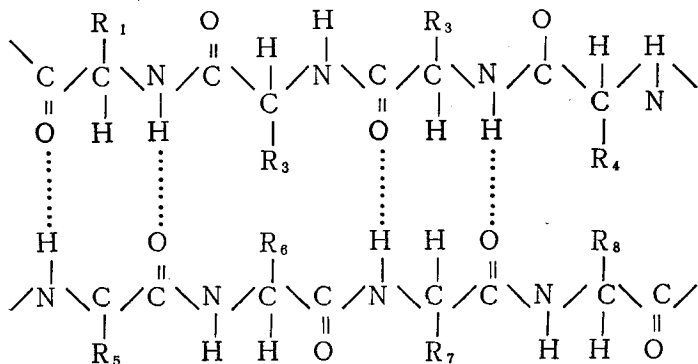
酶的分子结构十分复杂，到目前为止，仅有十多种酶被了解清楚，但是所有的酶和一般蛋白质一样，均由氨基酸所组成，并且这些氨基酸相互联结，形成了有规则的特殊的空间结构。

组成酶分子的氨基酸约有一百至一百万个。这些含有氨基（ $-NH_2$ ）的有机酸相互缩合，形成肽链，组成了多肽。



(R代表基团, 不同的氨基酸有着不同的R基团—— R_1 、 R_2 …… R_n)

多肽远不是蛋白质, 仅是蛋白质的一级结构。肽键再借助氢键联结固定, 并以螺旋蜷曲或折迭形成多少有规则的复杂的立体形式, 这是蛋白质的二级结构:



这种复杂形式的肽链再以氢键、盐键以及疏水键的引力，继续折迭盘曲形成更复杂的三级结构。一、二、三级结构相似的单体经聚合后，便形成了蛋白质的大分子。在双成份酶中，除蛋白质的组成部份外，还结合一个非蛋白质部分，即辅酶或辅基，结构就更复杂，这与一般的蛋白质的结构是有所不同的。

各种不同的酶，都有自己特定的氨基酸成份。例如，在 α -细菌淀粉酶的氨基酸组成中，天门冬氨酸占15.09%、苏氨酸占6.36%、丝氨酸占6.24%、谷氨酸占13.46%、脯氨酸占4.14%、甘氨酸占5.64%、丙氨酸占6.02%、缬氨酸占5.55%、蛋氨酸占1.26%、异亮氨酸占3.97%、亮氨酸占6.42%、酪氨酸占8.31%、苯基丙氨酸占5.85%、组氨酸占3.80%、赖氨酸占7.3%、精氨酸占6.78%、色氨酸占6.19%。除氨基酸的成份外，酶蛋白中还含有其他的成份，如 α -细菌淀粉酶中还含有氮、磷、钙及其他金属离子。由于组成酶的氨基酸等成份以及酶的内部结构的不同，酶的种类也就很多。

（三）酶的性质

（1）分子量 酶的分子量十分巨大，小的有一万，大的达数百万。如 α -细菌淀粉酶约为15,600，胃蛋白酶约为36,000，过氧化氢酶约为248,000。由于在蛋白质的胶体溶液中存在着分子集合体，所以要精确地测定蛋白质的分子量是比较困难的。

（2）胶体性质 酶能溶解在水中，酶的水溶液是一种亲水胶体。这种胶体在热的作用下能失水干燥，干燥后的酶又能吸水膨胀和溶解在水中。生产上利用这种特性来制取酶

制剂的粉剂，以便于保存、运输和使用。当酶溶液受到外界某些因素作用时，如酒精、丙酮和中性盐类的浓溶液的影响，其胶体状态会遭到破坏，酶蛋白质会发生沉淀的现象。由于酶分子本身并未遭到破坏，所以这种沉淀是可逆的。

(3) 两性性质 凡是蛋白质都由许多氨基酸所组成，由于其中所含酸性羧基和碱性氨基的数目不同，并且肽链两端含有自由的羧基和氨基，所以蛋白质具有两性性质。但是当在某一PH值下，蛋白质分子的羧基解离程度和氨基解离的程度，即酸性解离与碱性解离的程度相等时，蛋白质从溶液中析出，这个PH值就是蛋白质的等电点。不同种类的酶有着不同的等电点，由此可将酶从其他蛋白质的混浊液中分离出来。

(4) 变性作用 酶与其他蛋白质具有一定的组成和结构，因而具有一定的性质。但是当某些因素如加热、振荡、紫外线、高频音波等物理因素和强酸、强碱、浓乙醇、浓尿素及重金属盐等化学因素对其作用时，其分子内部高度规则的结构便会发生变化，原有的性质也随之发生改变。这种变性作用是不可逆的，变性后的酶便会失去酶的活性。在酶制剂的应用过程中，常利用这种特性（如加热）来终止酶的作用，另外尽可能地避免这些因素的影响，使酶发挥最大的效能。

(5) 显色反应 有些蛋白质分别含有酪氨酸、色氨酸、苯丙氨酸、胱氨酸及精氨酸等氨基酸，这些氨基酸所含的基团能与某些化学试剂作用产生特有的颜色，可使蛋白质呈现显色反应。所有的结晶酶都有这种反应。酶的这种性质在实际应用中（如测定酶活力）很有意义。

二、酶 的 作 用

酶的本质是蛋白质，但酶与一般蛋白质又不同，酶能强烈地催化许多物质进行化学反应。由于酶具有催化作用，所以酶是一种催化剂。例如淀粉分解成糖，可以在高温、高压下用酸来加快反应进行，也可在普通条件下用淀粉酶处理，都是起着催化的作用，而且酶和酸在反应中都不变化。但是酶的催化性质较为特殊，它们的数量并不需太多，而它们所起的催化作用却是一般化学催化剂所无法相比的。在日常生活中，我们吃牛肉，只要经过2—3小时，牛肉便可在胃、肠中被酶完全消化。如果用盐酸催化的办法进行化学水解，则需用四倍的20%盐酸在100℃以上作用20多小时才能被完全分解。由于酶的催化能力与一般化学催化剂不同，所以酶常被称为生物催化剂。

酶的特殊的催化作用，具有以下特点：

（一）酶的作用效率高，比无机催化剂要高十万到万万倍。若用一克结晶的（高度纯化的）液化型淀粉酶，在65℃下15分钟就可使二吨淀粉转化成糊精，而用酸进行水解则效率要低得多。

（二）酶的作用所需条件缓和，不要一般催化剂作用时所必须具备的高温、高压和高酸碱度。如果高温、酸碱度等条件过份剧烈，酶的作用反而会受影响。

（三）酶的作用具有较严格的专一性。所谓专一性是指酶对被作用物（底物）的催化作用具有选择性，即一种酶只

能催化一种或一类化学反应。例如淀粉酶只能使淀粉分解，而酸不仅能促使淀粉分解，而且也能使蛋白质或其他一些物质分解。

（四）酶本身无毒性，其反应过程中所形成的产物也大多无毒性。

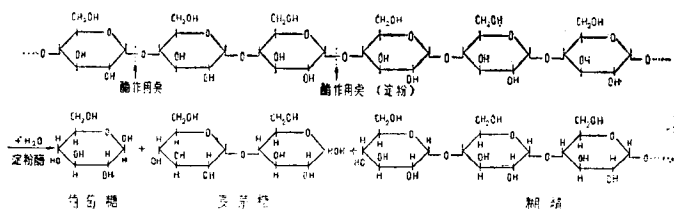
酶的这些特殊催化性质，使酶的应用显示出许多优越性。如：由于酶的催化效率高和条件缓和，酶在工业上应用就具有作用快、用量少、效果显著、条件简单等优点，它可代替大量酸、碱或其他工业原料，可以节约燃料和动力，一般能够缩短生产周期，降低成本，对生产设备的要求较低；由于酶的作用专一性强，酶在工业上当用，可以从粗原料中制得某一成品或除去产品的不要成份，副产物少，产率高，产品便于提纯，质量好，而且一般能简化工艺步骤；酶反应无毒物质产生则有利于改善劳动生产的卫生条件，尤其适于食品工业应用。

由于酶的应用具有许多优点，而且酶的来源广泛，不论用动物、植物或微生物都可得到各种酶，特别是微生物的酶源更是丰富，加之酶的种类很多，因此酶的应用发展十分迅速。

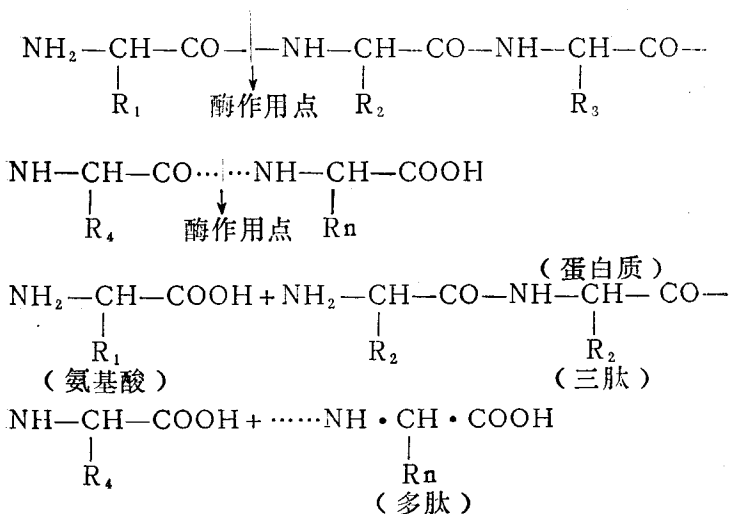
现在已知道的酶约有一千多种。虽然酶的种类很繁杂，但根据酶的作用性质，酶可分成六大类：

1. 水解酶类：能催化某些物质加水分解成一些简单物质。如：

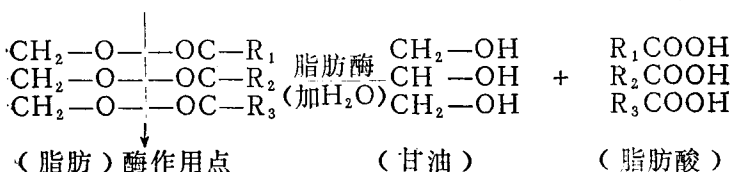
（1）淀粉酶催化淀粉水解成糊精和低聚糖：



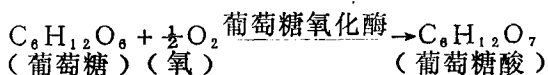
(2) 蛋白酶催化蛋白质水解成氨基酸或肽。



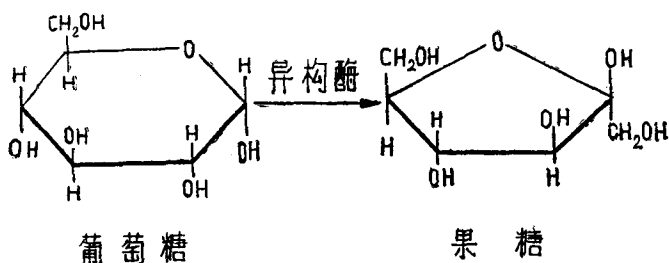
(3) 脂肪酶催化脂肪水解成甘油和脂肪酸。



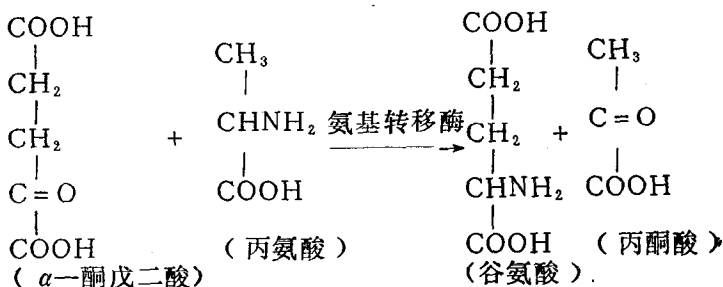
2. 氧化还原酶类：能催化物质进行氧化还原反应。如葡萄糖氧化酶催化葡萄糖氧化成葡萄糖酸。（蛋白片脱糖即此作用）



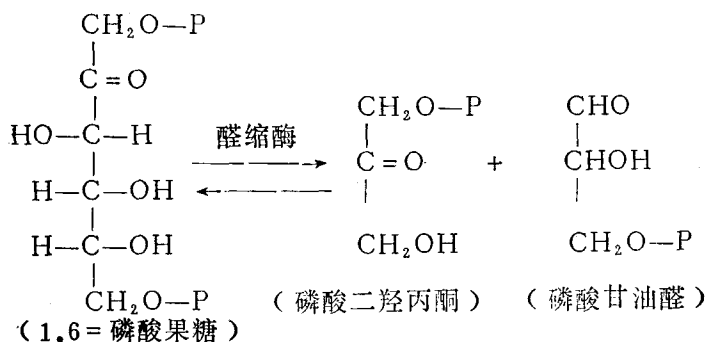
3. 异构酶类：能催化一对同分异构物（即分子式相同而结构式不同的化合物）相互转化。如葡萄糖异构酶催化葡萄糖转变为果糖。（异构糖浆生产即此作用）



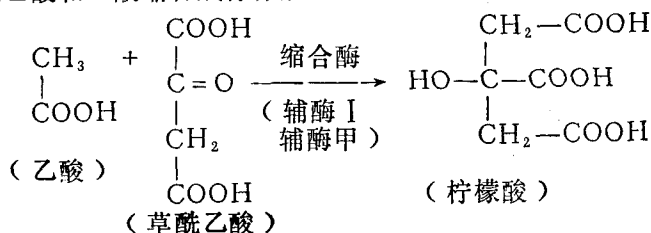
4. 转移酶类：能催化一种化合物分子上的基团转移到另一种化合物分子上。如氨基转移酶使丙氨酸的氨基转移至 α -酮戊二酸上，生成谷氨酸。（发酵法生产味精即此作用）



5.裂解酶类：能催化一种化合物进行分解反应。如醛缩酶使六碳糖分解成二个三碳糖。（发酵生产甘油的一个中间反应）



6.合成酶类：能催化化合物间的合成反应。如缩合酶使草酰乙酸和乙酸缩合成柠檬酸。



三、酶制剂的生产方法

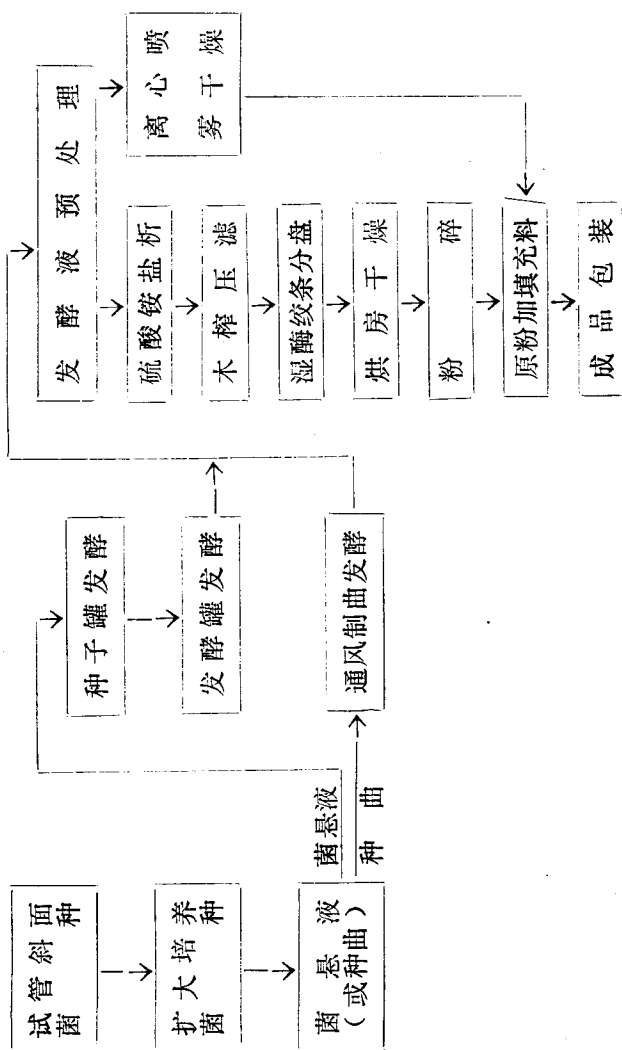
用物理的或化学的方法把酶从生物体内或从其所在的环境中提取出来，并保存它的催化特性而得到的产品就是酶制剂。

酶制剂的生产最早大多以动物、植物为原料，或取动物的脏器、腺体，或取植物的果实、种子等。由于它们的来源大多受季节、地区、数量等的限制，加之经济成本的影响，不适宜进行大规模地生产。因而远远不能满足工业发展中各方面对酶制剂应用的要求，于是酶制剂的生产逐渐改用微生物生产。

用微生物生产酶制剂有着许多有利的条件。通常用肉眼看不到的微小生物（如细菌、霉菌、酵母菌、放线菌等）种类多，分布在自然界各个角落里，它们可以利用各种各样的物质来生活，因此它们产生各种各样的酶，几乎所有的酶种在微生物中都能找到，这就为酶的生产提供了丰富的来源。它们的繁殖又十分快，一般细菌在数十分钟到一、二小时内就能繁殖一代，因此培养微生物时几天内就可获得相当大的收获，提取出相当数量的酶，便于进行酶制剂的大量生产。微生物培养容易，用一些农副产品就可将微生物大规模地培养，原料的成本低，生产不受时间和地点的限制，例如需用上万头牛或猪的胰生产的蛋白酶结晶品，若用微生物为原料提取，在1、2天内就能生产出来，而且所用设备简单，可精确控制培养条件，提炼也不太困难，还可进一步实行机械化、自动化和连续化生产。此外，微生物易于发生变异，应用近代微生物生理学和遗传学的新成就进行菌种的变异、改良，酶的单位产量可大幅度地增长。

由于用微生物生产酶优点很多，近二、三十年来，主要有实用价值的酶，大多数从微生物提取。虽然微生物酶还未完全代替动物或植物的酶，但正在研制的有实用价值的酶几乎全部限于微生物酶。因此，微生物已成为近代酶制剂生产的最主要的原料。通常所说的酶制剂，往往就指微生物酶制剂。

微生物酶制剂的生产工艺流程



用微生物生产酶制剂，与其他发酵产品生产一样，是通过菌种的培养、发酵和酶的提炼等步骤来实现的。菌种培养就是将产酶的微生物培养在装有营养料的试管中，然后再在茄子瓶、三角瓶或曲盒、种子罐中进行扩大培养。发酵是指将最后扩大培养好的菌种，在发酵罐中进行液体发酵培养，或在通风曲槽、曲盒中进行固体发酵培养。它们所用的培养料分别是液体的和固体的，但其成份基本是些玉米粉、豆饼粉、麸皮、米糠等农副产品和某些化学原料，如磷酸盐、硫酸盐等。微生物在这些营养料中和一定的温度、酸碱度、空气流量等条件下迅速生长、繁殖，并不断向外界分泌大量的酶。因为它们必须通过分泌出的酶的作用使这些营养料分解成简单的物质才能将其收入体内利用。于是，我们就可以将这些酶提炼出来做成酶制剂。

现以As1.398蛋白酶的生产为例，简要说明发酵过程，以便应用酶时对酶的生产有一大概了解。

菌种培养就是将菌种的斜面试管培养物，移种至茄子瓶斜面培养基上，然后将培养的菌括在水中做成菌体悬浮液，以便发酵用。

1.398蛋白酶的生产菌种是As1.398枯草杆菌。该菌的试管斜面培养基配方是：1%牛肉膏、0.5%氯化钠、1%蛋白胨、2%琼脂。培养条件为31℃、24小时。

发酵是指将培养好的菌种进行发酵生产。先将菌体悬浮液（其中主要是菌的孢子）移种至种子缸中，进行扩大培养，然后将种子缸中培养好的大量菌种移入发酵缸中发酵培养，或者利用通风曲槽进行培养。各种培养基的配方如下：

（1）种子罐培养基：3%豆饼粉、2%玉米粉、3%麸