

绪 论

一、我国毛皮工业发展概况

毛皮工业是轻工系统中重要的工业之一。它不仅与人民生活息息相关，而且在对外贸易方面也占有相当重要的地位。据国内有关部门统计，毛皮产品的年出口额占我国对外贸易总额的1%，且占世界毛皮贸易总额的2%。因此，我国的毛皮工业是国民经济的重要组成部分。

我国是个疆域辽阔的国家，全国绝大部分领土在北温带，地形多种多样，为畜牧业的发展和野生动物的生长提供了适宜的自然条件，所以我国的毛皮动物资源非常丰富。已发现的动物有400多种，其皮张可用于毛皮加工的有90多种。这些丰富的毛皮资源使我国自古以来就是一个毛皮出口国，有名的丝绸之路同时也是我国毛皮出口的主要通路。

我国的毛皮生产有着悠久的历史，史前半坡村原始公社时期就已有缝制裘皮的骨针等简单工具，秦汉时期便已有硝熟为裘的记载了，在古汉朝时期抵御外敌的长期战争中，毛皮更是将士们必需的御寒之物。我国的毛皮生产不仅有悠久的历史，而且也积累了丰富的经验，到了明朝已有老羊行和细皮行的分工了。但是，由于漫长的封建社会的统治和长期的闭关锁国政策，使我国的毛皮生产长期处于停滞不前的状态，技术上很少有所突破。历代世袭相传的家庭作坊，间或因偶然的发现而在工艺上有所改进，但必竟是停留于以经验为基础的小手工业生产上，而缺乏真正的技术上的进步。

新中国成立后，我国技术工作者和劳动人民在党和人民政府的指引下，解除了精神枷锁，以主人翁的姿态致力于毛皮生产的发展，从而使我国的毛皮工业生产规模有了扩大，工艺技术得到大幅度提高，产品品种成倍增加，产品质量有了明显提高。但不幸的是由于“四人帮”的干扰和破坏，20世纪70年代前后，致使我国的毛皮工业遭到了严重的挫折，科学技术处于停滞状态。党的十一届三中全会后我国的工业生产包括毛皮工业才又重新走上了健康发展的道路，到80年代初，我国毛皮出口换汇达到了历史上的最好水平。

在国外一些较为发达的工业国家，如美国、苏联、联邦德国等，无论在毛皮生产技术、机械化、自动化水平、毛皮所用化工材料以及产品质量方面均有较高的水平，毫无疑问，吸收这些国家的先进技术，对我国毛皮工业的发展将会有很好的促进作用。

二、本门课程的主要目的和内容

开设本课程的主要目的是让学生掌握各类毛皮生产的工艺方法（包括根据工艺要求应选用的设备，化工材料的选择以及用量的确定，各主要工艺参数的控制以及半制品加工质量的检测等）；另一目的是让学生了解毛皮加工过程中容易出现的质量问题及其产生的原因和解决的办法等；第三个目的是向学生及时介绍国内外毛皮工业发展的最新动态，如新技术、新工艺、新材料的采用等。

为了达到上述目的，该课程安排有以下内容：

1. 毛皮化学方面的内容，主要包括毛和皮蛋白质方面的知识，其中主要以纤维型蛋白质为主。

有关毛皮组织学方面的内容，也将加以详细介绍。

2. 毛皮原料皮方面的内容，主要介绍我国的毛皮原料皮资源情况，有关原料皮的质量、原料皮的缺陷以及原料皮的防腐和保存等。

3. 毛皮加工工艺过程方面的内容，主要包括浸水、脱脂、去肉、酶软化、浸酸、鞣制以及染色加脂、干燥、整修等方面的基本理论和操作方法。

4. 关于毛皮加工所用化工材料方面的内容，包括材料的性能、材料的规格及其使用方法等。

三、学习本课程的方法

本门课程是毛皮专业最主要的课程之一，从上面列出的内容可以看出，它的实践性很强。要求在学习过程中要密切联系实际。联系实际的关键是抓住生产实习这一重要环节，把生产现场中接触到的感性知识同书本上的理论知识紧密结合起来；做到学用结合。因此，学习本课程最有效的方法应当是多观察、多实践、多思考，以达到预期的目的。

第一章 生皮化学

和自然界所有生物的基本组成一样，毛皮的主要组成物也是蛋白质，如皮、毛、角、蹄、爪等都是由蛋白质所构成的。因此，要研究毛皮化学，就必须首先研究蛋白质化学，否则就不能了解毛皮在生产过程中所发生变化的实质。

第一节 蛋白质的基本知识

蛋白质是一切生物的基本组成成分，在生命活动中起着重要的作用。正如恩格斯在《自然辩证法》一书中所指出：“生命是蛋白体的存在方式，这个存在方式的基本因素在于和它周围的外部自然界的不断的新陈代谢，而且这种新陈代谢一停止，生命就随之停止，结果便是蛋白质的分解。”可见，蛋白质是生命的基础，凡有生命的地方，就有蛋白质，一旦蛋白质解体，生命也就完结。

蛋白质是由各种氨基酸组成的天然高分子化合物，其分子量由几千到几百万，它的种类很多，而且每种都有其特定功能，如胰岛素起着降低血糖浓度，促进脂肪和蛋白质代谢以及糖的氧化和贮存等作用，血红蛋白起着传递氧的功能……。蛋白质的结构非常复杂，一般都有四级结构。正是由于其结构的复杂性，所以提取制备其纯品非常困难。致使长期以来蛋白质化学的发展非常缓慢。

随着近代研究技术的迅速发展，人们用电泳、层析等方法，已经可以分离提纯一些蛋白质。应用离子交换柱色谱、末端分析等方法，搞清了不少蛋白质肽链中氨基酸的排列顺序，再借助高分辨率的x-射线衍射和电子显微镜检法，确定了一百多种蛋白质的部分或全部结构，找出了它们的结构和功能的关系。1965年我国首次在世界上成功地合成了具有生物活性的蛋白质——结晶牛胰岛素。七年之后，我国又成功地完成了分辨率为2.5Å的猪胰岛素晶体结构的测定，再一次居于世界水平的先列。这些研究成果，为蛋白质化学的发展，做出了卓越的贡献，从而使人类跨入了揭露生命奥秘的时代。

蛋白质不但是人和动物所绝对不可缺少的营养物质，而且在工业上有着广泛的用途。人们以天然蛋白质为原料，可以生产各种工业品。如皮革、毛皮制品、丝绸、毛呢、照相软片、电影胶卷、胶粘剂，化妆品以及含蛋白质的食品等。许多蛋白酶、血清等在医药上都有很大的用处。

一、蛋白质的组成和分类

蛋白质是自然界中结构最复杂的有机化合物。但是它的元素组成片下复杂，一般仅含有碳、氢、氧、氮和硫等五种元素，有些还含有微量的磷、卤族元素和金属元素（如铁、铜、锌、镉等）。不同的蛋白质，其元素组成也不完全一样，如表1-1所示。

由于天然的蛋白质往往是好几种蛋白质的混合物，而且它们都是高分子化合物，结

表 1-1

一些蛋白质的元素组成表

蛋白质	材料来源	元 素 组 成 (%)					
		C	H	N	O	S	其 他
酪蛋白	牛乳	53.50	7.13	15.6		0.72	P1.00
血红蛋白	马	54.64	7.09	17.38		0.39	Fe0.34
白蛋白	牛皮	51.95	6.84	15.5	22.99	1.9	
球蛋白	牛皮	53.22	7.48	14.6	23.32	1.11	
类粘蛋白	腱	47.47	6.68	12.58	31.07	2.2	
网硬蛋白	弹脏	46.65	6.7	14.8		1.41	
弹性蛋白		54.2	7.26	16.6	16.8		
角蛋白	绵羊毛	50.65	7.03	17.7	20.0	4.61	
胶原	牛皮、猪皮、 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

构复杂，种类很多，到目前为止，对于绝大多数蛋白质的结构还没有完全研究清楚，所以现在还不能按照它们的结构来分类。根据蛋白质的组成可以把它们分为两大类，即单纯蛋白质和结合蛋白质。

(一) 单纯蛋白质

这类蛋白质在水解后只生成 α -氨基酸。根据其溶解性可分为以下几小类，

1. 白蛋白 又称清蛋白，如鸡蛋中的卵清蛋白、乳里的乳清蛋白。血清中的血清蛋白等。它们能溶于纯水、稀盐水和酸、碱溶液中，加热即凝固，遇硫酸铵饱和溶液就沉淀出来。

2. 球蛋白 如血清中的血清球蛋白，乳里的乳球蛋白等，它们和白蛋白一样，能溶于酸、碱及稀盐溶液中，但一般不溶于水。在很浓的盐溶液中（如饱和的或接近饱和的氯化钠、硫酸钠或硫酸镁溶液中）可以被沉淀出来。遇半饱和硫酸铵溶液也要发生沉淀。

3. 硬蛋白 如毛发角蹄中的角蛋白、生皮中的胶原、生丝中的丝蛋白等都属于这类蛋白质。它们不溶于一般的溶剂，也能耐某些酸的作用。

此外，还有可溶于极稀的酸或碱中的谷蛋白、溶于80%的醇溶液而不溶于水或无水酒精的麦胶蛋白、具碱性可溶于稀酸的组蛋白及呈碱性且溶于水的鱼精蛋白等。

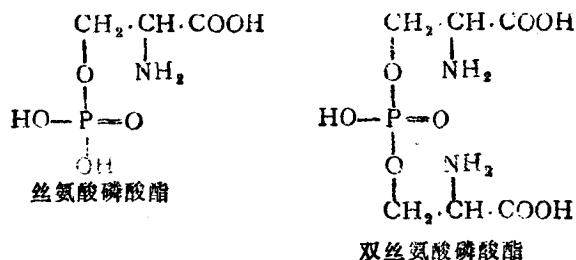
(二) 结合蛋白质

在这类蛋白质的水解产物中，除 α -氨基酸外，还有非蛋白质物质。这些非蛋白质物质称为辅基，如糖、色素、含磷或含铁化合物等因此可以认为，在这类蛋白质中，蛋白质和辅基是成结合形式的。而且辅基的存在能影响结合蛋白质的性质。属于这一类的蛋白质有粘蛋白（如唾液中的粘蛋白）、磷蛋白（如牛乳中的酪蛋白）、色蛋白（如血液中的血红蛋白）、脂蛋白（如蛋黄中的卵黄脂磷蛋白）以及存在于细胞中由蛋白质和核酸相结合的核蛋白等。

1. 粘蛋白 这是由单纯蛋白质和糖以共价键方式相连接而成的结合蛋白质。以含氨基糖的多少，又可分为粘蛋白和糖蛋白两类、粘蛋白是含氨基糖在4%以上的蛋白质，其辅基是粘多糖（如硫酸粘多糖，肝素等）。糖蛋白是含氨基糖在4%以下的蛋白质，其辅基是杂糖。

粘蛋白易溶于水或稀盐溶液中，对热稳定，遇热不凝结。加酸酸化，加盐或乙醇都可以使粘蛋白沉淀。

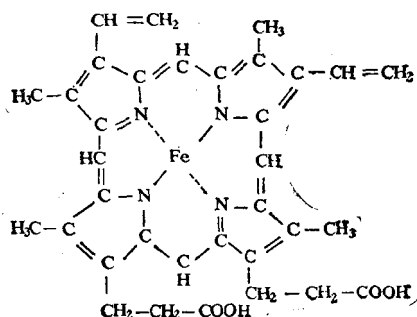
2. 磷蛋白 这类蛋白质主要存在于奶类、蛋类及某些组织（如肝脏）中，如酪蛋白、卵黄磷蛋白及胃蛋白酶等都属磷蛋白。其特点是含有元素磷，而且以正磷酸的形式与丝氨酸或苏氨酸上的羟基结合。酪蛋白的辅基有两种：一是谷氨酰丝氨酸二肽的磷酸盐，一是丝氨酸的磷酸盐。丝氨酸的磷酸盐可能有单酯和双酯两种，如下所示：



磷蛋白溶于盐水和弱碱溶液，受热凝固。

3. 色蛋白

血红蛋白、血蓝蛋白、血绿蛋白和肌红蛋白等都属于此类蛋白质。因这些蛋白质的辅基都是复杂的有色物质，故通称为色蛋白。如脊椎动物的血红蛋白和肌红蛋白的辅基就是含铁的血色素，其化学结构式如下：



它是载氧体，具有输送氧的功能。

4. 脂蛋白 是蛋白质与脂类结合而成的物质。脂类物质有脂肪酸、磷酸甘油酯及固醇等。脂蛋白可溶于盐溶液（如 10% NaCl）中，若加水稀释，脂蛋白又可以从溶液中沉淀出来。

5. 核蛋白是组成细胞核和原生质的主要物质，其辅基是核酸。核蛋白在盐溶液（10% NaCl）中可缓慢地溶解，改变盐的浓度或加弱酸都能使它沉淀。

其它还有金属蛋白类，其辅基为金属元素。如胰岛素，就是其中之一，其辅基为两个锌原子。

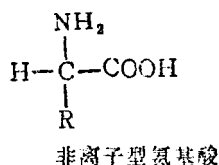
蛋白质也可以按其形状分为纤维状蛋白质和球状蛋白质两大类。纤维状蛋白质包括角蛋白、肌肉蛋白、血纤蛋白、丝心蛋白和胶原等，它们的分子为棒状，分子量很大，不溶于一般的溶剂中。球状蛋白质则包括了纤维状蛋白质以外的所有蛋白质，如白蛋白、球蛋白、结合蛋白以及各种酶和激素等。它们的分子为球形或椭圆形，一般都溶于水或酸、碱、盐和乙醇的水溶液中。

在毛皮的加工过程中，人们采取各种措施，尽量将球状蛋白质除去，而将纤维状蛋白质保存下来。

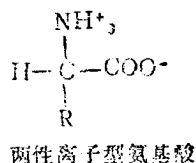
二、蛋白质的基本构成单位——氨基酸

蛋白质在酸、碱或酶的作用下，都可以进行水解，最后得到许多种 α -氨基酸的混合物。不同的蛋白质水解后所得 α -氨基酸的种类和数量各不相同。由蛋白质水解所得的 α -氨基酸混合物，可以用各种方法使它们分离出来。

α -氨基酸是蛋白质的基本构成单位，其结构是在 α -碳原子上分别结合着一个氨基、一个羧基、一个氢原子和一个侧链基团(R)，其通式如下



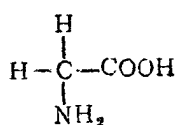
通过研究得知，氨基酸无论在结晶态或是在中性水溶液中，其分子中同时存在着带正电荷的氨基离子和带负电荷的羧基离子，即它具有两性离子。因此，氨基酸的通式又可写成：



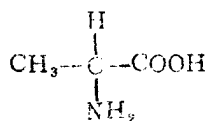
蛋白质一般都含有二十一种氨基酸 按照化学构造，可分类如下：

(一) 含-氨基-羧基的氨基酸（又称中性氨基酸）

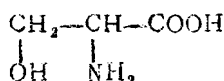
1. 甘氨酸（氨基乙酸）



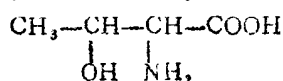
2 丙氨酸 (氨基丙酸)



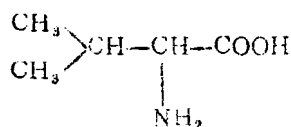
3 丝氨酸 (β -羟, α -氨基丙酸)



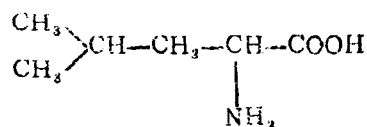
4 苏氨酸 (β -羟, α -氨基丁酸)



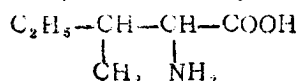
5. 缬氨酸 (α -氨基异戊酸)



6 亮氨酸 (α -氨基异己酸)

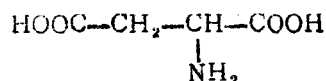


7. 异亮氨酸 (β -甲基, α -氨基戊酸)

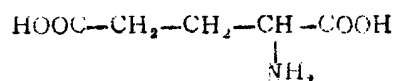


(二) 一氨基二羧基的氨基酸 (酸性氨基酸)

1. 天门冬氨酸 (α -氨基丁二酸)

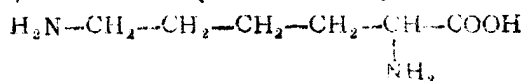


2. 谷氨酸 (α -氨基戊二酸)

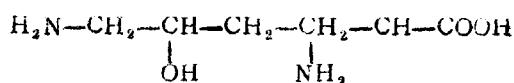


(三) 二氨基-羧基的氨基酸 (碱性氨基酸)

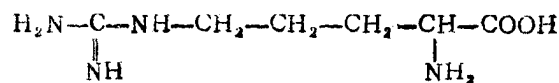
1. 赖氨酸, 又叫松氨酸 (α - ϵ -氨基己酸)



羟基赖氨酸 (δ -羟, α -, ϵ -二氨基己酸)

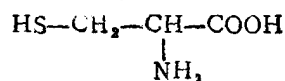


3. 精氨酸 (α-氨基δ-胍基戊酸)

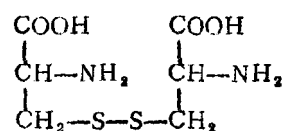


(四) 含硫氨基酸

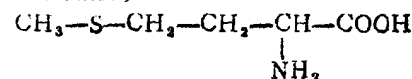
1. 半胱氨酸 (巯基丙氨酸)



2. 胱氨酸 (双巯丙氨酸)

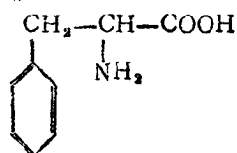


3. 蛋氨酸 (甲硫基丁氨酸)

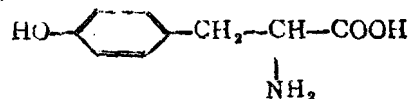


(五) 含芳环的氨基酸

1. 苯基丙氨酸 (β-苯基, α-氨基丙氨酸)

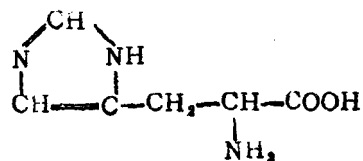


2. 酪氨酸 (对羟苯 α-氨基丙氨酸)

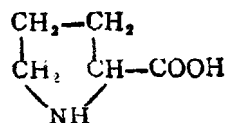


(六) 含杂环的氨基酸

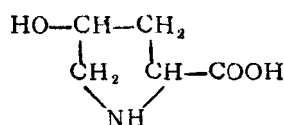
1. 组氨酸 (β-异吡唑; α-氨基丙氨酸), 它也是碱性氨基酸。



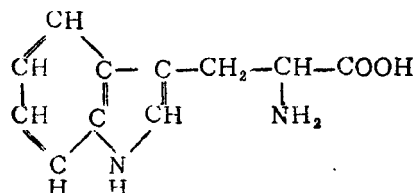
2. 脯氨酸



3. 羟脯氨酸

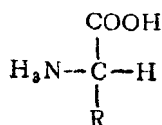


4. 色氨酸 (β-吲哚, α-氨基丙酸)

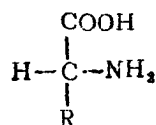


所有的α-氨基酸都是白色的结晶体，每一种都有其特殊的结晶形状。游离的氨基酸除胱氨酸和酪氨酸外，都可溶于水。除脯氨酸和羟脯氨酸外，都不溶于无水酒精。所有氨基酸都不溶于乙醚，但都能溶于强酸和强碱液中。很多α-氨基酸具有甜味。

除甘氨酸外，所有氨基酸上的α-碳原子，都是不对称的碳原子因此具有旋光性，而且左旋较多，它们的空间构型是以α-碳原子为中心的四面体，并有两种对映异构体，即L-氨基酸和D-氨基酸。它们的结构式如下：



L-氨基酸



D-氨基酸

一些重要氨基酸的性质见表1-2。

表 1-2 重要氨基酸的性质

名称	符号	化 学 结 构	性 质	分子量	pK值	等电点	溶解度% (在25℃ 水中)	熔点 (℃)
丙氨酸	Ala	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}\cdot\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array} $ (α-氨基丙酸)	NP N1	89.09	2.34 9.69	6.00	16.51	
精氨酸	Arg	$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}-\text{C}-\text{NH}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CH}\cdot\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array} $ (2-氨基-4-胍基戊酸)	P I	174.14	1.82 8.99 12.48 (胍基)	10.72	易溶	238
天冬氨酸	Asp	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{COOH} \quad \text{NH}_3^+ \end{array} $ (2-氨基-1, 4-丁二酸)	P I	133.06 133.10	1.88 3.65 9.60	2.77	0.50	270
天冬酰胺	Asn	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{CONH}_2 \quad \text{NH}_3^+ \end{array} $		132.12	2.02 8.80	5.41		236

续表

名称	符号	化学结构	性质	分子量	pK值	等电点	溶解度% (在25℃水中)	熔点 (℃)
半胱氨酸	Cys	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO}^- \\ \quad \\ \text{SH} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$ (2-氨基-3-巯基丙酸)	P WI	121.15	1.92 8.35 10.43 (SH)	5.10	124	178
胱氨酸	Cys	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO}^- \\ \quad \\ \text{S} \quad \text{NH}_3^+ \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO}^- \\ \quad \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$ (双-3-硫代-2-氨基丙酸)	NP NI	240.29	<1 2.1 8.02 8.71	4.6 ~ 5.0	0.011	261
谷氨酸	GLu	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO}^- \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{NH}_3^+ \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ (2-氨基-1,5-戊二酸)	P I	147.08 147.13	2.19 4.25 9.67	3.22	0.84	249
甘氨酸	GLy	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$ (氨基乙酸)	NP NI	75.07	2.35 9.78	5.97	24.99	290
组氨酸	His	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO}^- \\ \quad \quad \\ \text{N} \quad \text{NH} \quad \text{NH}_3^+ \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ (2-氨基-3-(5'-咪唑丙酸))	P I	155.09 155.16	1.82 6.00 9.17 (咪唑基)	7.59	4.29	277
羟脯氨酸	Hyp	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$ (4-羟基吡咯啉-2-甲酸)	P NI	131.08 131.13	1.82 9.66	5.73	38.11	223 ~ 231
异亮氨酸 (异白氨酸)	LLe	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$ (2-氨基-3-甲基戊酸)	NP NI	131.17	2.36 9.68	6.02	4.12	
亮氨酸 (白氨酸)	Leu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$ (2-氨基-4-甲基戊酸)	NP NI	151.17	2.36 9.60	5.98	2.19	337

续表

名称	符号	化学结构	性质	分子量	pK值	等电点	溶解度% (在25℃水中)	熔点 (℃)
赖氨酸	Lys	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \qquad \qquad \\ \text{NH}_3^+ \qquad \text{NH}_3^+ \end{array}$ (2, 6-二氨基己酸)	P I	146.19	2.16 9.18 10.79C -NH ₂	9.99	易溶	224 ~ 225
甲硫氨酸 (蛋氨酸)	Met	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \qquad \qquad \\ \text{S}-\text{CH}_3 \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$ (2-氨基-4-甲硫基丁酸)	P NI	149.15 149.21	2.28 9.21	5.74	3.38 (DL)	283
羟赖氨酸	Hly	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \quad \qquad \qquad \\ \text{NH}_3^+ \text{OH} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$ (2, 6-二氨基-4-羟基己酸)		162.19	2.13 8.62 9.57	9.14		
苯丙氨酸	Phe	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$ (2-氨基-3-苯基丙酸)	NP NI	165.19	2.16 9.18	5.67	2.96	284
脯氨酸	Pro	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$ (吡咯啉-α-甲酸)	NP NI	115.08 115.13	1.95 10.64	6.80		222
丝氨酸	Ser	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$ (2-氨基-3-羟基丙酸)	P NI	105.06 105.09	2.19 9	5.40	5.02 (DL)	228
苏氨酸	Thr	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$ (2-氨基-3-羟基丁酸)	P NI	119.08 119.12	2.09 9.10	5.65	1.59 (DL)	253
色氨酸	Trp	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_7-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$ (2-氨基-3-β-吲哚丙酸)	NP NI	204.24	2.43 9.44	5.84	1.13	282

名称	符号	化 学 结 构	性 质	分子量	pK值	等电点	溶解度% (在25℃ 水中)	熔点 (℃)
酪氨酸	Tyr	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\text{COO}^-$ (2-氨基-3-对羟基苯基丙酸)	WP WI	181.19	2.20 9.11 10.13 (-OH)	5.66	0.045	344
缬氨酸	Val	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\text{COO}^-$ (α-氨基-异戊酸)	WP NI	117.09 117.15	2.32 9.62	5.96	8.85	292 ~ 295

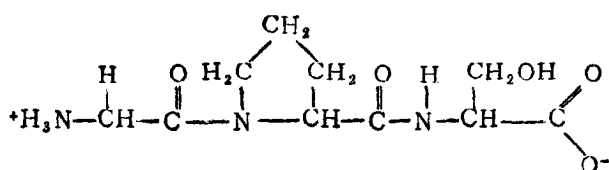
三、蛋白质的结构

$$\begin{array}{c} \text{R}_1 \qquad \qquad \text{R}_2 \qquad \qquad \text{R}_1 \qquad \qquad \text{R}_2 \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \\ \text{H}_3\text{N}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} + \text{H}_3\text{N}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} + \text{H}_2\text{O} \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \\ \text{O}^- \qquad \qquad \text{O}^- \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \text{H} \qquad \qquad \text{O}^- \end{array}$$

肽键

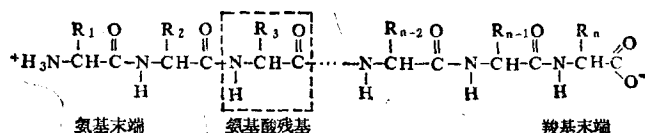
$$\begin{array}{c}
 \text{H} \\
 | \\
 \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array} \\
 \text{甘氨酸}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_2 \\
 / \quad \backslash \\
 \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\
 | \quad | \\
 \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array} \\
 \text{脯氨酸}
 \end{array}
 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \quad \text{O} \\
 | \quad || \\
 \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array} \\
 \text{甘氨酸-脯氨酸 (二肽)}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{O} \\
 | \quad || \\
 \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array} \\
 \text{丝氨酸}
 \end{array}
 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$$



甘氨酸-脯氨酸-丝氨酸（三肽）

甘氨酸-脯氨酸-丝氨酸三肽可以简称为甘-脯-丝三肽。氨基酸这样一个个连接下去就生成四肽、五肽……，形成一条直的多肽链，如下式：



多肽链左边第一个氨基酸带有一个游离的氨基，右边最末一个氨基酸上则带一个游离的羧基，通常将这两端的氨基酸叫做末端氨基酸。左边带氨基的叫氨基末端，简称N端。右边带羧基的叫羧基末端，简称C-端。肽链中每一个脱去水分子的氨基酸都叫做残基。直的多肽链也叫主链，残基上的R基团都叫做侧链。在称呼一个短肽或肽链时，都以N端氨基酸开始，例如前面提到的甘-脯-丝三肽，就不能叫它丝-脯-甘三肽。因为这个三肽的N-端氨基酸残基是甘氨酸，不是丝氨酸，而它的C-端却是丝氨酸，而不是甘氨酸。

费雪经过多年的努力，曾合成了由十八个α-氨基酸（十五个甘氨酸分子和三个亮氨酸分子）组成的分子量1213的多肽。以后德国化学家阿布德尔哈顿（E. Abderhalden）又合成了由十九个氨基酸单位组成的分子量为1326的多肽。虽然这种合成的多肽在某些性质方面与蛋白质有相似之处，但也存在着与蛋白质显著不同的性质，例如，合成多肽的链越长，性质就越不活泼。可是蛋白质却不论分子量多大，它的性质都是很活泼的。显然蛋白质的分子结构还不能这样简单地用多肽结构来说明它。

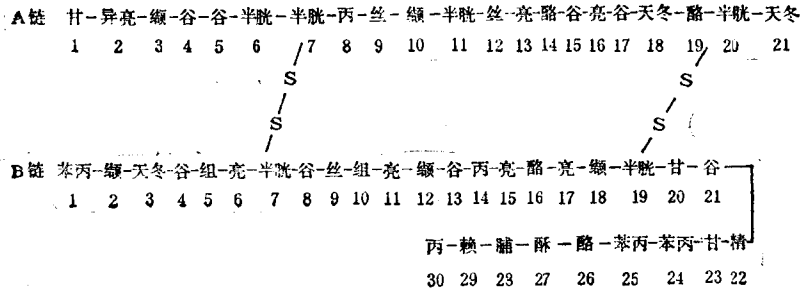
随着科学技术的不断发展，近三十年来，蛋白质结构的测定技术不断革新，研究速度大大加快，成果不断出现，到目前为止，已经知道，蛋白质是由氨基酸通过肽键连接起来的生物大分子，一般都有四级结构。它的各级结构和它的分子大小，形状、性质、反应和生物功能等都有着密切的关系。下面作简要介绍。

（一）一级结构

蛋白质的所谓一级结构（也称为化学结构），指的是蛋白质分子中氨基酸的排列次序。

一个蛋白质分子至少有几个氨基酸，多的有几百个甚至上千个氨基酸，蛋白质的一级结构就是了解蛋白质有多少种氨基酸，每种氨基酸有多少个，这些氨基酸又是怎样连接成多肽链的。

1955年，科学工作者首先搞清了牛胰岛素的一级结构。胰岛素是由五十一个氨基酸组成的小分子量蛋白质。它有两条肽链，A链有21个氨基酸，B链有30个氨基酸，两条肽链通过硫硫键（又叫二硫键、二硫桥或硫硫桥等）连接起来，如下所示：



从上面胰岛素的一级结构可以看出，每个氨基酸在肽链中都有一定的位置，按一定的顺序排列。氨基酸的排列顺序决定着蛋白质的空间构象，对它的生物活性也起重要的作用。胰岛素分子中的A₇和B₇与A₆和B₁₁两对半胱氨酸形成硫硫键，把A、B两条肽链连接起来，稳定着它的分子结构，当硫硫键被氧化断开后，胰岛素的生物活性也就丧失。

一些蛋白质分子只有一条多肽链，有的蛋白质分子则有两条、三条或多条多肽链，如核糖酸酶就只有一条124个氨基酸的多肽链，而原胶原分子由三条多肽链构成，每条肽链有1052个氨基酸。到目前为止，已经有近千种蛋白质的一级结构被研究清楚了。

一级结构的测定对酶活性部位以及高级结构的研究提供了化学基础，对研究生物进化也提供了不可缺少的重要材料，因此，蛋白质的一级结构的研究，引起了广泛的重视。

(二) 二级结构

蛋白质的一级结构搞清楚以后，还要了解多肽链的空间形态，它是伸直的？弯曲的？还是折叠的，蛋白质的二级结构就是回答这个问题的。

所谓二级结构，就是多肽链主链中的若干肽段，各自沿着某个轴盘旋或折叠，并以氢键维系，从而形成有规则的构象，如 α -螺旋、 β -折叠和胶原螺旋等。二级结构不涉及氨基酸残基的侧链构象。

1. α -螺旋结构

α -螺旋结构，就是指多肽链围绕一中心线盘绕上升成一根右手螺旋（见图1-1）。螺旋中每一个氨基酸残基上的亚氨基（ $-\text{N}-$ ）都要与往上数第三个氨基酸残基上的羰基

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ (-\text{N}-) \end{array}$

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ (-\text{C}-) \end{array}$

之间生成氢键。各圈螺旋之间即靠这些氢键而保持结构的稳定，一旦这些氢键遭到破坏，螺旋结构也就不能维持，多肽链也就恢复成直链。

2. β -折叠结构

β 折叠又叫折叠层状结构、 β -结构等。在此结构中，若干条肽链或一条肽链的若干肽段平行排列。主链略微皱起，形成一个折叠的片层。侧链（R）交替地位于片层的上方和下方，并分别和片层相垂直。肽链之间生成氢键，以维持结构的稳定如图1-2。

β -折叠结构依肽链的方向，可分为两种类型。一种是平行式，即所有肽链的N-末

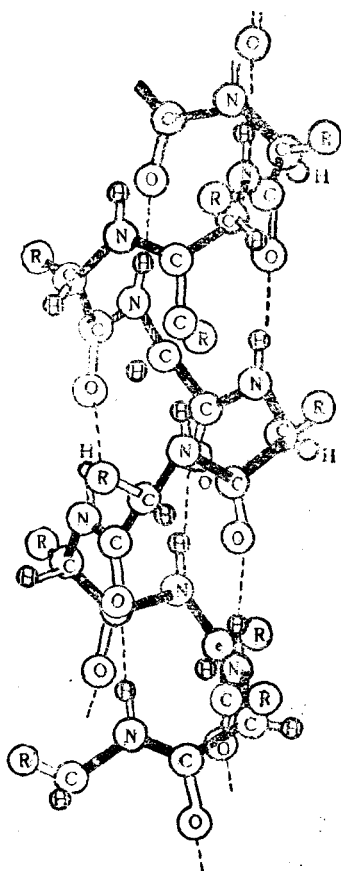


图 1-1 右手 α -螺旋 (虚线表示氢键)

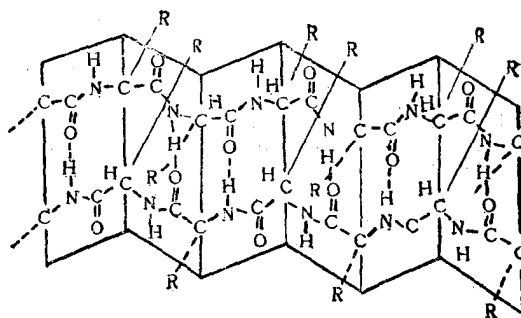


图 1-2 β -折叠结构示意图 (反平行式)

端都在同一端；另一种是反平行式，即所有肽链的 N-末端，按正反方向交替排列着，如图 1-3 所示。

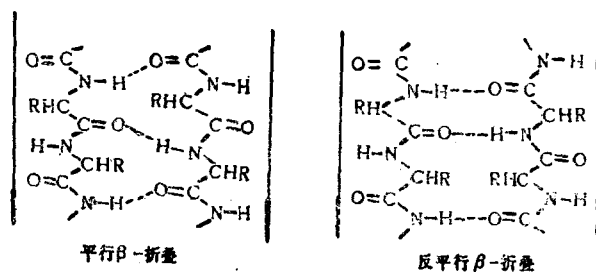


图 1-3 两种类型的 β -折叠结构

β -折叠大量存在于丝心蛋白和 β -角蛋白之中。如毛发在热水、蒸汽或碱液中被拉长时，其 α -螺旋结构就转变为 β -折叠结构。

球状蛋白质的构象比较复杂，除含有螺旋构象和 β -折叠外，往往含有大量的无规

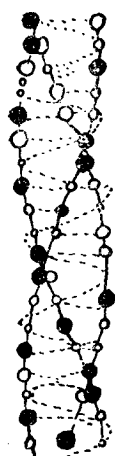


图 1-4 胶原结构中的三股螺旋

则卷曲（自由折叠、自由回转），倾向于产生球状构象。球状构象有高度的特异性，与生物活性密切相关，对外界的理化因子极为敏感。

3. 胶原螺旋

胶原的结构是一种独特的构象。胶原是由原胶原蛋白分子所组成的，原胶原分子又是由三条多肽链组成的。每一条肽链含有大约1000个氨基酸残基，分子量大约120000，因为肽链中脯氨酸和羟脯氨酸含量太高，使得肽链形成左手螺旋。三条肽链相互绞合成右手大螺旋，如图1-4所示。这种螺旋叫三股螺旋或超螺旋。在此螺旋中：肽链之间靠氢键联系，氢键垂直于纤维轴。

（三）三级结构

三级结构就是描述多肽螺旋怎样盘绕、扭曲，通过那些键连接起来，而形成一定形状 of 分子结构。

胶原和角蛋白的三级结构是由三条螺旋拧成的一股绳状右手复合螺旋。而球状蛋白质的三级结构就复杂多了。

每种蛋白质都有它特定的三级结构。纤维状蛋白质的多肽链都是定向排列，球状蛋白质的多肽链则盘绕、折叠成球形。它们之所以保持特定的构象，与它们的氨基酸组成、氨基酸排列顺序有关，也就是说与多肽链侧链的官能团有关。

（四）四级结构

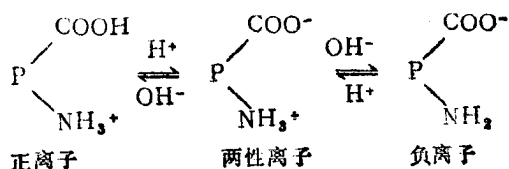
许多蛋白质分子由两条或两条以上具有三级结构的多肽链借助次级键缔合而成的二聚体或多聚体，叫蛋白质的四级结构。这种蛋白质分子中每个具有三级结构的多肽链单位称为亚基（或称原聚体），它一般没有生物活性，具有四级结构的蛋白质分子才有生物活性。

四、蛋白质的性质

（一）蛋白质的两性离解和等电点

蛋白质肽链的两端有 α -氨基和 α -羧基，侧链上更带有若干酸性基和碱性基。这些基团都具有接受和给予质子的性质，所以它和氨基酸一样，也是一种两性电解质。

在溶液中，随着介质的pH值不同，蛋白质即成为带有许多正电荷或负电荷的离子：



将蛋白质溶液进行电泳时，如果溶液为酸性（其pH值低于pI值），则蛋白质带净正电荷，它向负极移动；如果溶液为碱性（其pH值高于pI值），则蛋白质带净负电荷，即向正极移动。当溶液在一特定的pH值时，蛋白质分子不带任何电荷，呈两性离子状态，电泳时既不向正极也不向负极移动。这时的pH值就是该蛋白质的等电点（pI）。一些蛋白质的等电点列于表1-3。

表 1-3 一些蛋白质的等电点和分子量

蛋 白 质	等电点 (pI)	分 子 量	备 注
胰岛素	5.30~5.35	12,000	
胃蛋白酶	<1	35,500	
酪蛋白	4.6	121,800	
血清Y-球蛋白	6.4~7.2	160,000	
人血清蛋白	4.8	66,000	
胶原（牛皮）	7.5~7.8	390,000	
角蛋白	5~8		

蛋白质的等电点偏酸或偏碱。与它们的侧链基团有关。因为肽链末端只有一个 α 氨基和一个羧基，而许多肽链的侧链却有较多的酸性基和碱性基，所以侧链极性基对等电点的影响很大。例如胰岛素，酪蛋白和胃蛋白酶等肽链中酸性氨基酸多，它们的等电点偏酸性，而胶原肽链中碱性氨基酸比酸性氨基酸略多一些，所以胶原的等电点略偏碱性。

在等电点时，蛋白质的物理化学性质都有很大变化，它的溶解度，粘度、渗透压，导电率和膨胀作用等都达到最低值。人们往往利用蛋白质溶液在等电点时沉淀这一性质来分离，提纯蛋白质。

（二）蛋白质的胶体性质

蛋白质的分子很大，分子量一般都在1万以上（见表1-3），其颗粒大小在1~100纳米之间，在水溶液中具有胶体性质。蛋白质分子表面有着较多的极性侧链，水分子与这些极性基以氢键结合，形成一水分子膜包围着蛋白质分子，即为蛋白质的水合作用。可见蛋白质是亲水胶体。蛋白质分子中与水分子成氢键结合的极性基有下面五种：