

CHEMISTRY OF TANNING

张廷有 编著

鞣制

CHEMISTRY
OF TANNING

化学



四川大学出版社

鞣制化学

悦霖皂蛋碱增燥寒栽彝上隆屏

张廷有 编著

四川大学出版社

1994年·成都

序

“年年岁岁花相似，岁岁年年人不同”。在世纪之交，经过又一次高教体制改革，强强合并后的新四川大学已成为我国西部地区规模最大、学科门类最齐全的新型综合性研究型大学。

作为新世纪的献礼，我校研究生教材建设基金资助的第一批研究生优秀教材正式出版了，我在此表示热烈的祝贺。

众所周知，~~圆~~世纪是知识经济的世纪，国际竞争空前激烈。竞争的焦点是科学技术，竞争的核心是创新型人才，竞争的关键是国民教育。对于四川大学这样的国家重点大学而言，则要注意大力发展研究生教育，扩大研究生规模，注重研究生质量。

校长、教师、教材是办学中的三大要素。教材是教学改革与师生智慧的重要的物化结晶。正是基于这种思考，我校决定在以学科建设为龙头的同时，努力加强研究生的教材建设，通过各种渠道筹集了专项基金，用以资助研究生优秀教材的编写和出版。我们首次资助的是有博士学位授权点的学科专业中涉及面大、使用面宽的研究生学位平台课程的优秀教材。今后，还将陆续扩大教材基金资助的范围，包括资助我校新增加的医学门类的有关教材的出版。

这次推出的研究生教材的基本特点是：符合该学科教学大纲的基本要求，有较强的理论性和系统性。它既反映了该学科发展的新知识、新动向、新成就，也反映了我校教师在该门学科教学与科研中的成果与经验。

前人说得好：古今之成大学问、大事业者，都必须经过三种境界。“昨夜西风凋碧树，独上高楼，望尽天涯路”，此第一境也；“衣带渐宽终不悔，为伊消得人憔悴”，此第二境也；“众里寻他千百度，蓦然回首，那人却在灯火阑珊处”，此第三境也。研究生的优秀教材的建设应该算作一种“大事业”。本教材的作者们对于研究生教育改革的执着追求，令人钦佩；他们的无私奉献精神，值得赞扬；他们所取得的教学科研成果应该积极推广，使它产生应有的社会效益，为百年名校增添光彩。我希望在首批及以后陆续出版的我校研究生教材中能出现“传诸后世”的佳作，更希

望我校有更多教授、名家动手撰写研究生教材，为建设国内一流、在国际上有影响的新四川大学做出更大的贡献。

四川 大 学 副 校 长
四川 大 学 研 究 生 院 院 长
中 国 科 学 院 院 士

刘应明 教授

二〇一四年 猿月 愿日

前 言

制革作为一个历史十分悠久的工业部门，不免带有浓厚的古老和传统的痕迹。但由于皮革本身不可比拟的优良天然特性，在现代文明的高速发展中，它非但没有被淘汰，而且对它的需求越来越大。皮革科学与工程这门学科也就是在这种背景下生存和发展着。

本学科看似古老和传统，但却包含着多学科知识。正如人们常说，做皮容易，做好难，特别是人类文明高度发展的今天，人们不仅对革的使用和外观性能有越来越高的要求，而且对环境友好的要求也越来越严格。因此本学科只能是随着无机、有机、高分子材料、生物、环境、现代分析等学科的发展而发展，才能不断产生新理论、新材料和新工艺。

鞣制是制革生产过程中关键的质变工艺过程。一百多年来，铬盐是最主要的鞣制材料，但由于铬盐在世界上的储量有限和分布过于集中，以及把铬盐视为有毒物质或有潜在毒害性的物质，世界各国对其排放量都有十分严格的立法标准。因此，多年来世界各国的皮革化学家都把驯求、开发能替代或部分替代铬盐的、对环境无害的新的鞣制材料和技术作为重要目标。但由于铬盐鞣革有许多独特的优点，要替代铬盐鞣革确非易事，这在相当长时期内都是摆在皮革化学家面前的艰巨任务。

正确、科学地认识鞣制机理，有助于新的鞣制材料的开发利用。尽管长期以来皮革科技工作者对无机、有机等各种各样的鞣革材料的鞣革特性和鞣制机理进行了大量的科学研究工作，不同程度地揭示了一些鞣制材料和皮胶原反应的本质，但由于皮胶原结构自身的复杂性，要从分子水平上认识鞣革机理是相当困难的，很多问题还得不到合理解释，不同的研究者得出不同的结果也决非偶然。可喜的是，随着生物化学、计算机技术和现代分析测试技术等学科快速发展，鞣革机理的研究也出现了一些新的手段、新的观点，这和几十年来的观点完全不同。旧的观点只认识到事物本质的一个方面，而新的观点从更宽的角度去认识问题，从而较好地统一了过去无法解释的诸多矛盾，启迪皮革科技工作者以新的视野和方法去思考问题，去重新审视现有各种鞣制材料的鞣革本质，这将有力地推动新鞣制材料的研究开发，为解决皮革工业面临的能替代铬且对环境无害的鞣革材料和新的制革工艺的急需等

问题奠定扎实的基础。

尽管分子水平上的鞣制机理研究的路还很长，很多理论还是比较粗糙的，不很成熟的，但只要充分利用现代科学技术的发展成果和手段，坚持学科交叉的研究，经过不懈的努力，鞣革机理会越来越清楚。符合现代文明的、高效的、清洁化的制革工艺一定会实现。本书就是基于这些想法来介绍、概括多年来人们对鞣革机理的研究和认识，特别是近十年来出现的一些新的研究方法及观点，以供我国皮革化学与工程学科的硕、博士研究生学习，供本专业的其他学生和科技工作者参考，起到抛砖引玉的作用。愿我国的皮革科学研究走在世界前列。

作者

國國國年 緣月于四川大学

目 录

第一章 真皮胶原的组织结构	(员)
员 真皮的组成	(员)
圆 胶原结构	(员)
圆员 胶原类型	(员)
圆圆 胶原的化学组成、主要结构和特性	(圆)
圆猿 胶原的二级结构	(圆)
圆源 胶原原纤维的形成	(圆)
圆缘 载射线分析	(圆)
圆缘圆 螺旋环的转换和收缩	(圆)
圆缘圆 胶原分子排列组成原纤维和纤维网	(圆)
圆缘圆 天然交联	(圆)
圆缘 胶原和皮的酶降解	(圆)
圆缘圆 哺乳动物胶原酶	(圆)
圆缘圆 细菌胶原酶	(圆)
圆缘圆 用其他蛋白酶水解胶原	(圆)
第二章 金属配合物鞣剂和胶原的反应	(圆)
员 鞣制基本概念	(圆)
圆 金属配合物鞣剂和胶原的反应	(圆)
圆员 铬鞣剂和胶原的反应	(圆)
圆员圆 铬鞣剂的特性	(圆)
圆员圆 配位化合物的化学键理论及对铬的鞣制能力的解释	(圆)
圆员 锆鞣剂和胶原的反应	(圆)
圆员圆 锆鞣剂的特性和与胶原的作用	(圆)
圆员圆 锆鞣剂和胶原形成的化学键强度	(圆)
圆员 铝鞣剂和胶原的反应	(圆)
圆员圆 铝鞣剂的特性及与胶原的反应	(圆)
圆员圆 铝盐和胶原形成的化学键的特点	(圆)
圆员 钛鞣剂和胶原的反应	(圆)
圆员圆 钛鞣剂的结构特点及与胶原的反应	(圆)
圆员圆 钛鞣剂和胶原形成的化学键的特点	(圆)

圆缘 铁鞣剂与胶原的反应	(圆缘)
圆缘 铁鞣剂的结构特点及与胶原的反应	(圆缘)
圆缘 铁鞣剂和胶原形成的化学键的特点	(圆缘)
第三章 有机鞣剂和胶原的反应	(圆缘)
员 低相对分子质量有机化合物与胶原的反应	(圆缘)
员 甲醛与胶原的反应	(圆缘)
员 戊二醛与胶原的反应	(圆缘)
员 其他醛鞣剂和胶原的反应	(圆缘)
员 异氰酸酯和胶原的反应	(猿)
员 醌鞣	(猿)
员 用脂肪族烷基磺酰氯鞣制	(猿)
员 环氧化合物和胶原的反应	(猿)
圆 有机大分子物质和胶原的反应	(猿)
圆 植物鞣剂和胶原的反应	(猿)
圆 植物单宁的化学结构	(猿)
圆 植物鞣剂和胶原的反应	(猿)
圆 合成单宁与胶原的反应	(猿)
圆 芳香族合成单宁的结构特点	(猿)
圆 芳香族合成单宁与胶原的反应	(猿)
圆 氨基树脂和胶原的反应	(源)
圆 氨基树脂的结构和性能	(源)
圆 氨基树脂和胶原的反应	(源)
圆 水溶性丙烯酸树脂和胶原的相互作用	(缘)
圆 水溶性丙烯酸树脂的结构特点	(缘)
圆 水溶性丙烯酸树脂和胶原的相互作用	(缘)
圆 聚异氰酸酯和胶原的相互作用	(缘)
第四章 结合鞣法	(缘)
员 多酚化合物 原铝 (Ⅲ) 结合鞣	(缘)
圆 锆 (Ⅳ) 原苯均四甲酸 原铝 (Ⅲ) 结合鞣	(缘)
猿 植 原醛结合鞣	(源)
第五章 合成聚合物和无机、有机鞣剂的相互作用	(源)
员 亲水性合成聚合物和无机鞣剂的相互作用	(源)
员 合成聚合物和碱式铬盐的相互作用	(源)
员 合成聚合物与碱式铝盐的作用	(源)

圆	合成聚合物和单宁、合成鞣剂的作用	(苑园)
第六章	鞣制机理	(苑缘)
员	鞣制机理的进展	(苑缘)
员	鞣 收缩的特点	(苑缘)
员	圆 收缩过程活化参数的测定及各种因素对活化参数的影响	(苑苑)
员	猿 量热法和动力学测试法测试结果比较	(苑园)
员	源 胶原水分含量对热收缩热力学参数的影响	(苑猿)
员	缘 鞣制机理的新理论	(苑源)
圆	鞣制机理的研究方法	(苑缘)
圆	鞣 胶原的化学改性	(苑远)
圆	圆 鞣制过程的分子模型	(苑远)
参考文献		(苑远)

第一章 真皮胶原的组织结构

制革过程包含了众多化工材料与动物皮胶原之间所发生的各种各样的物理 原化学过程。鞣制则是制革生产中最本质的胶原变性过程，是一种质变过程。生皮经鞣制后不仅遇水不易膨胀，不易腐烂变质，而且可提高其耐酶、耐酸碱力和湿热稳定性，其成型性、卫生性和柔软丰满等使用特性较干胶原大大提高。不同鞣剂类型的结合方式不同，各种鞣制物质与胶原作用包括鞣制物质和胶原间的共价结合、电价结合、配位结合、氢键结合、疏水结合和范德瓦耳力结合。无疑，弄清胶原的化学结构和空间结构是认识鞣制本质，改进现有鞣制方法，发展新的鞣剂最关键的问题之一。尽管胶原结构非常复杂，但人们还是努力地去认识。目前，发达国家，如美国、英国和德国，在这方面做得较好，他们采用计算机模拟最先进的技术研究皮胶原结构，用以验证一些传统的鞣制机理，提出新的观点来指导新材料的研究开发。为此，本章首先介绍皮胶原的组织结构，包括化学结构和空间结构。

员 真皮的组成

真皮层位于表皮层与皮下组织之间，是生皮的主要部分，革就是由真皮鞣制加工而成的，其质量或厚度约占生皮的 怨缘以上。

真皮主要由胶原纤维、弹性纤维和网状纤维编织而成，而胶原纤维则占全部纤维质量的 怨缘~ 怨缘。

圆 胶原结构

圆圆 胶原类型

目前知道在脊椎动物中至少有 员种不同类型的胶原。表 员员为其中 员种类型的胶原分子的链和几何组成^[员]，而表 员圆则为 员种胶原的来源^[员]。

表 员员 胶原的类型及其链和几何组成

类型	α -链	尺寸	可视结构
I	(员圆 圆	棒状, 猿圆	交织的微小纤维
II	(员猿	棒状, 猿圆	交织的微小纤维
III	(员猿	棒状, 猿圆	交织的微小纤维
IV	(员猿 (圆猿 (员圆原 (圆员	猿圆	网状
V	(员猿	猿圆	很细的微小纤维
VI	员圆原猿猿	员圆, 晕原悦原端区域	交织的初原纤维
VII	(员猿	源圆	不平行的二聚体
VIII	猿猿, 猿猿, 猿猿	源圆 猿猿 猿圆	不规则的网络
IX	员圆原猿猿	圆圆, 球形区域	微小纤维表面
X	(员猿	员圆, 球形区域	微小纤维网
XI	员圆原猿猿	微小纤维	丰富的碳水化合物

表 15-1 不同类型胶原的来源

类型	胶原的来源
I (羧)	皮, 肌腱, 骨, 肌肉, 大动脉, 神经, 肝, 胎盘
II (羧)	软骨, 脊椎
III (羧)	皮, 肌肉, 大动脉, 胎盘, 肺, 肝
IV (羧)	基膜, 结缔组织
V (羧)	皮, 肌腱, 肌肉, 肝, 肺, 肾, 胎盘, 角膜
VI (羧)	皮和肌肉等
VII (羧)	真皮和表皮间的粘结纤维
VIII (羧)	内皮细胞
IX (羧)	在软骨中, 具间断三股螺旋的原纤维连接胶原
X (羧)	骨和软骨间的转换带
XI (羧)	软骨
XII (羧)	在皮和骨中, 具间断三股螺旋的原纤维连接胶原
XIII (羧)	表皮, 肌肉, 软骨
XIV (羧)	在皮和软骨中, 具间断三股螺旋的原纤维连接胶原
XV (羧)	皮细胞, 子宫, 肺, 平滑肌, 多种胶原区
XVI (羧)	皮, 骨
XVII (羧)	皮, 角膜, 骨, 软骨
XVIII (羧)	皮, 心, 脑, 肝, 角膜, 骨, 软骨, 多种胶原区

[illegible]

(遭月爰閱遺載 配援增上準師藥載 援月重援悅藥援國哀 勞困原 勞施範(泉恩

(糖 配援尔學塾 配援茶館興 栽援孕產藥種各 援月援援耀老援國苑 國苑混 國苑源(吳國

(齒) 月 援 閱 遺 載 酌 援 龔 吐 讓 師 藥 載 允 援 璽 援 悅 藥 宅 援 園 遠 慕 遠 慕 (烈泉)

[illegible]

(麥 栽援悅爰孕吐 砸爰在爰在蒜母 配爰則爰爾爰齋 砸爰耕爰楚 配爰繡爰悅悲 孕爰轉爰暈載 選爰響爰援爰爰 (諧粵
聲 透聲 透氣 (韻圖

(阜 运爰臻 运爰臻臻 赅赅援赅赅赅 援赅赅 援赅赅赅赅赅 赅赅 愿赅 愿赅 愿赅)

(藻 杂援孕援韵援暖援暖宰葬葬社 配援云援葬葬社 杂原阅援悦援葬葬早 允援与援暖援暖运援葬 杂援裁援言援译葬葬月援晒援暖
韵援社 暖援葬葬葬 (密) 葬葬

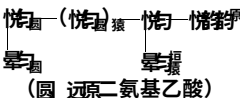
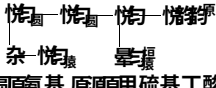
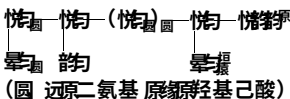
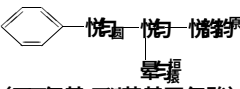
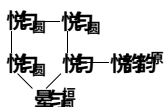
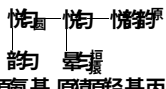
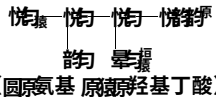
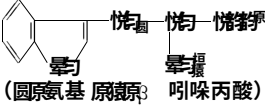
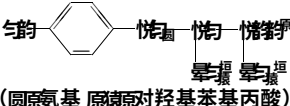
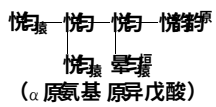
I 型胶原是动物体中最主要的胶原，是其纤维组织的主要成分。纤维组织中也包含形成纤维的 II、III 和 V 型胶原。

I 型胶原分子在同样种类动物的不同器官中是一样的。世界上的每一种牛皮中，其 α_1 链都是一样的，且在肌腱和骨头中的 α_1 链也是一样的。但是，在皮和肌腱的成熟蛋白间有微小的差别，这一差别是分子链组装成细胞后造成的。如赖氨酸残基氧化成羟赖氨酸时的差别。这些差别，致使在肌腱和皮子中形成的交联键不同。

某些氨基酸变化很频繁，但对胶原分子的长度和功能并不因这些变化而构成实质性的影响。

圆圈 胶原的化学组成、主要结构和特性

各种蛋白质一般含有约 20 种氨基酸，而羟基脯氨酸和羟基赖氨酸则只属于胶原蛋白。氨基酸分中性、碱性和酸性三类，各种氨基酸见表 10-1。牛皮 I 型胶原的氨基酸组成见表 10-2。

赖氨酸 纒纒纒纒	纒纒纒 纒纒纒	 (圆 远京二氨基乙酸)	孕 陨	员弱纒纒 员弱纒纒	圆弱远 纒纒纒 悦-晕	纒纒纒	易溶	圆弱益 ~ 圆弱益
甲硫氨酸 纒纒纒纒纒纒	纒纒纒 纒纒纒	 (圆京氨基 原原甲硫基丁酸)	孕 晕陨	员弱纒纒 员弱纒纒	圆弱纒 纒纒纒	纒纒纒	纒纒纒 (纒纒)	圆弱益
羟赖氨酸 纒纒纒纒纒纒	纒纒纒 纒纒纒	 (圆 远京二氨基 原弱羟基己酸)		员弱纒纒	圆弱纒 纒纒纒 纒纒纒	纒纒纒	原	原
苯丙氨酸 纒纒纒纒纒纒	孕纒纒 云	 (圆京氨基 原苯基丙氨酸)	晕孕 晕陨	员弱纒纒	圆弱远 纒纒纒	纒纒纒	圆弱远	圆弱益
脯氨酸 纒纒纒纒	孕纒纒 孕	 (吡咯烷 原京甲酸)	晕孕 晕陨	员弱纒纒 员弱纒纒	员弱纒 员弱纒	远纒纒	员弱纒	圆弱益
丝氨酸 纒纒纒纒	纒纒纒 杂	 (圆京氨基 原弱羟基丙酸)	孕 晕陨	员弱纒纒 员弱纒纒	圆弱纒 纒纒纒	纒纒纒	纒纒纒 (纒纒)	圆弱益
苏氨酸 纒纒纒纒纒纒	纒纒纒 纒纒纒	 (圆京氨基 原弱羟基丁酸)	孕 晕陨	员弱纒纒 员弱纒纒	圆弱纒 纒纒纒	纒纒纒	员弱纒 (纒纒)	圆弱益
色氨酸 纒纒纒纒纒纒	纒纒纒 宰	 (圆京氨基 原京 吲哚丙酸)	晕孕 晕陨	圆弱纒纒	圆弱纒 纒纒纒	纒纒纒	员弱纒	圆弱益
酪氨酸 纒纒纒纒纒纒	纒纒纒 再	 (圆京氨基 原京对羟基苯基丙酸)	宰孕 宰陨	员弱纒纒	圆弱纒 纒纒纒 (一纒)	纒纒纒	圆弱纒	纒纒益
缬氨酸 纒纒纒纒	纒纒纒 灾	 (α 原京基 原异戊酸)	宰孕 晕陨	员弱纒纒 员弱纒纒	圆弱纒 纒纒纒	纒纒纒	纒纒纒	圆弱益 ~ 圆弱益

注：孕——极化，宰孕——弱极化，晕孕——不极化，
陨——离子化，宰陨——弱离子化，晕陨——不离子化。

表 15-1 原 牛 皮 Ⅰ 型 胶 原 的 氨 基 酸 组 成

惛聘	园	园	酥裁	员园	园疵
勻孕	怨源	愿疵	隋云	员赝	员圆
粤孕	渊疵	缘赝	缙裁	圆圆	圆隙
裁疵	圆圆	员疵	耕疵	园	园
恭疵	猿赝	猿赝	孕耘	员赝	员猿
员裁	苑疵	苑隙	勻隙	园猿	园隙
孕韵	员圆	员圆	勻再	园愿	园苑
员再	猿隙	猿苑	缙杂	圆隙	圆愿
孽聘	员圆	员源	粤邸	缙圆	缙圆
惛聘	园	园源	隙杂	园	园
灾孽	员苑	圆猿	缙杂	园	园

氨基酸的连接次序称作蛋白质的初级结构。它决定蛋白质的折叠方式：无规的、螺旋状、 β 折叠、 β 转角，或三条螺旋结构。近 100 多年来，越来越多的蛋白质氨基酸连接次序和相应的折叠结构被人们所了解。十多年前，研究清楚了第 1 个完整的氨基酸链接次序。表 1 是 I 型胶原 α 1 链的氨基酸连接次序。

典型的胶原氨基酸连接模型是以 脯氨酸-赖氨酸-丙氨酸 的形式重复出现的, 其中 脯氨酸 再是可变的, 但不是完全无规的, 且 脯氨酸 和 赖氨酸 所占比例很高。在基因密码中, 脯氨酸 和 赖氨酸 同时出现的情况非常频繁。生物合成的第一步便是 脯氨酸 的羟化, 其后进行的是将第二个 脯氨酸 氧化成 羟脯氨酸 。所以, 第三位置上 羟脯氨酸 的高比例是第一种类型的胶原都有的明显特征。 羟脯氨酸 的含量决定了由熔化温度衡量的热动力稳定性。在 I 型皮胶原中, 羟脯氨酸 含量高达 10% 以上, 但鱼胶原中 羟脯氨酸 含量则低得多。通过测定 羟脯氨酸 含量来测定皮质含量是一种基本方法。

表 10-1-1 I 型胶原 α 1(I) 链的氨基酸连接次序 (从左至右)[illegible]

[illegible]

[illegible]

胶原含大量丙氨酸、丝氨酸和精氨酸，少量的甲硫氨酸，它们在分析上是很有用的。

由表 1 可见，I 型胶原 α1(I) 链的三肽次序分析表明：整个出现频率最高的三肽是胶原肽链中成束的部分，如图 1 方块的高度表示该三肽出现的频率。以类似的方式，带电荷的三肽集中在其他位置上，主要是在上述成束部分之间。带电荷的侧链基团的成束作用很早就被发现。

所有类型的胶原都有周期性地出现三肽的特点，并形成三条链螺旋结构，胶原分子有时也有更长的延伸序列段，但通常是无这种结构的。在Ⅰ型胶原中，它们是球状多肽序列段，被称为远程肽（~~远端多肽序列~~），出现在所有三条链的 晕端和 悦端，如表 员原和表 员原所示。在 员链，晕端远程肽含有 员个氨基酸，悦端远程肽含有 缘个氨基酸。在每个三肽的第三个位置上无 员，但也是三股螺旋。胶原分子的这些区域含赖氨酸和羟基赖氨酸残基，在这里形成了交联。

胶原序列的一个进一步特征是某些羟基赖氨酸位置的葡萄糖基化(胶原葡萄糖基化)。在许多情况下,因后期转换作用,二糖半乳糖原二醇(葡萄糖基化赖氨酸)是并在一起的。在Ⅰ型胶原中,这种情况只出现一次,在其他胶原中则会出现多次。在软骨组织中的Ⅲ型胶原被称作亮氨酸胶原。它有多余的伸长链糖,其质量比为 15% (碳水化合物)。在Ⅲ型胶原的三股螺旋区域存在光氨酸桥。通常,光氨酸桥出现在前胶原伸长肽部分。

值得注意的是，许多成纤类型胶原都有同样的分子尺寸；而具有一定长度的三股螺旋结构可能是进化中决定结缔组织（~~弹性纤维~~）的结构单元。

从 20 世纪 80 年代开始, 胶原基因被人们所了解。在人类中, 第 5 号染色体 (精液染色体的第 5 号染色体) 含有 I 型胶原的 $\alpha 1$ 和 $\alpha 2$ 链的密码。III 型胶原的基因是位于另一个染色体中。胶原基因含 3000 个碱基对。它由 300 个密码次序 (精液染色体的第 5 号染色体) 组成, 其中的每一个密码

次序是 缘个碱基对的多倍积累 (图 1 和 2) 。大量的具有相同单元长度的密码序可以引起不同类型的纤维脊椎动物胶原的进化, 在这方面是无区别的。

表 员原 I 型胶原中 原链的三肽分析

粤越粤	孕越孕	栽越栽	员(I)	圆(I)	员(III)
员越员	栽越栽	员越员	源	圆	源
栽越栽	运越运	员越员	猿	猿	源
云越云	砸越砸	员越员	源	远	源
匀越匀	匠越匠	员越员	员	源	远
陈越陈	奈越奈	员越员	员	圆	怨
晕越晕	酝越酝	员越员	员	圆	猿
栽越栽	蕴越蕴	员越员	圆	苑	源
灾越灾	阅越阅	员越员	圆	圆	缘
再越再		员越员	怨		源
灶越灶	豫越豫	爆越爆	怨	员	猿
郎越郎	源越源	苑越苑	愿	愿	愿
员越员	圆越圆	愿越愿	苑	源	圆
员越员	员越员	苑越苑	苑	员	缘
员越员	愿越愿	苑越苑	苑	缘	苑
员越员	愿越愿	苑越苑	远	缘	愿
员越员	愿越愿	怨越怨	远	员	原
员越员	苑越苑	苑越苑	远	远	远
员越员	愿越愿	愿越愿	原	员	圆
员越员	源越源	源越源	原	原	圆
员越员	怨越怨	源越源	缘	猿	源
员越员	愿越愿	猿越猿	源	员	圆
员越员	苑越苑	缘越缘	缘	员	原
员越员	苑越苑	苑越苑	缘	圆	源
员越员	源越源	缘越缘	原	员	缘
员越员	远越远	远越远	猿	原	缘
员越员	缘越缘	愿越愿	员	缘	原
员越员	远越远	缘越缘	圆	缘	源
员越员	猿越猿	远越远	原	缘	原
员越员	圆越圆	源越源	原	源	员
员越员	员越员	圆越圆	源	猿	圆
员越员	源越源	圆越圆	员	源	猿
员越员	员越员	圆越圆	圆	员	源
员越员	猿越猿	猿越猿	原	员	源
员越员	猿越猿	远越远	员	圆	源
员越员	猿越猿	猿越猿	员		
员越员	猿越猿	猿越猿			