

# **PŘÍRODNÍ POLYMERY**

## **Bílkovinná vlákna I - KOLAGEN**

**RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.**

**POLYMER INSTITUTE BRNO**

**spol. s r.o.**

**Bylo již probráno v  
přednášce 9:  
Kasein, syrovátka,  
vaječné proteiny**

- 1. Chemie peptidů a proteinů  
( bílkovin)**
- 2. Nadmolekulární struktura  
peptidů a proteinů ( bílkovin)**

- P. Mokrejš: **Aplikace přírodních polymerů – Návody k laboratorním cvičením z předmětu**, skripta UTB Zlín, 2008
- P. Mokrejš, F. Langmaier: **Aplikace přírodních polymerů**, skripta UTB Zlín, 2008
- Ing. J. Dvořáková: **PŘÍRODNÍ POLYMERY**, VŠCHT Praha, Katedra polymerů, skripta 1990
- J. Zelinger, V. Heidingsfeld, P. Kotlík, E. Šimůnková: **Chemie v práci konzervátora a restaurátora**, ACADEMIA Praha 1987,
- A. Blažej, V. Szilvová: **Prírodné a syntetické polymery**, SVŠT Bratislava, skripta 1985
- M. Mrazík: **Koželužská technologie**, SNTL Praha 1989
- J. Bajzík, P. Múčka: **Chemická technológia kože II**, ALFA Bratislava 1987



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

# APLIKACE PŘÍRODNÍCH POLYMERŮ

PAVEL MOKREJŠ  
FERDINAND LANGMAIER

UTB VE ZLÍNĚ



4 200101424439

ZLÍN 2008

5. 11. 2014

PŘÍRODNÍ POLYMERY PŘF MU  
10 2014 BÍLKOVINNÁ VLÁKNA I

4

Návody k laboratorním cvičením z předmětu  
**APLIKACE PŘÍRODNÍCH POLYMERŮ**

PAVEL MOKREJŠ



---

ZLÍN 2008

**Obsahuje  
hodně metod  
na bílkoviny &  
aminokyseliny  
a na dřevo,  
málo na škrob**

- 1. Zopakování základních pojmů týkajících se BÍLKOVIN (přednáška 9)**
- 2. Vlákнитé bílkoviny**
- 3. Výroba želatiny a klihu**
- 4. Koželužství**
  - 1. Kůže versus useň**
  - 2. Postup činění kůží**
- 5. Useň a konzervátor - restaurátor**

# **1. Zopakování základních pojmu týkajících se BÍLKOVIN (přednáška 9)**

# Strukturní hierarchie peptidů a proteinů (bílkovin)

- **Primární struktura** – sled aminokyselin
- **Sekundární struktura** – interakce v rámci jedné makromolekuly
- **Terciární struktura** - interakce v rámci více makromolekul, svazky řetězců nebo nesousedními segmenty polymerního řetězce
- **Kvartérní struktura** – interakce mezi svazky řetězců

**Terciární a kvartérní struktury – tomu se budeme věnovat nyní u kolagenu**



# Dělení proteinů( bílkovin) podle výskytu dalších složek v makromolekule

- **JEDNODUCHÉ (PROTEINY)** – hydrolýzu se štěpí jen na aminokyseliny
- **SLOŽENÉ (PROTEIDY)** – hydrolýzu se štěpí na aminokyseliny, cukry, tuky, ...
  - LIPOPROTEINY (tuky)
  - GLYKOPROTEINY (cukry)
  - FOSFOPROTEINY (fostátové skupiny > **KASEIN**)
  - CHROMOPROTEINY (barviva, např. hemoglobin, melamin)

# Dělení proteinů( bílkovin) podle rozpustnosti ve vodě

- **ROZPUSTNÉ (SFÉROPROTEINY)**
  - (TEPLO > KOAGULACE)
  - Albumin > **vaječný bílek**
  - Gluteliny > **glutein z pšenice**
- **NEROZPUSTNÉ (SKLEROPROREINY)**
  - Keratiny  $\alpha$  a  $\beta$

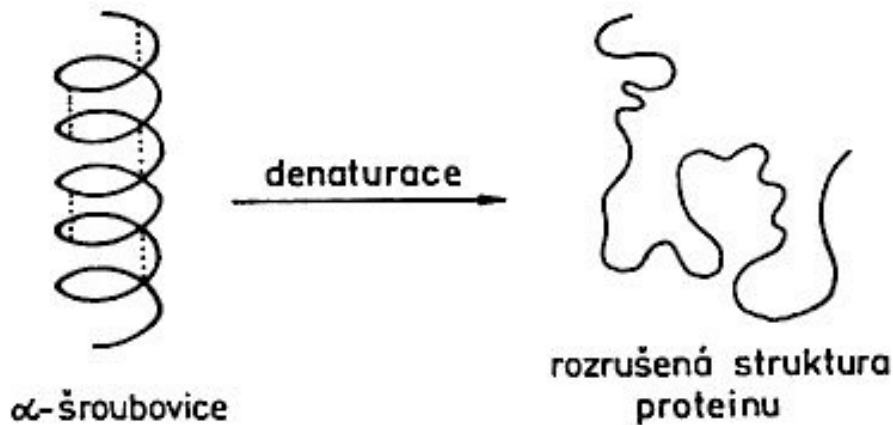
## –Kolageny

# **2. Vlákennité bílkoviny**

# Dělení proteinů( bílkovin) podle tvaru molekul či nadmolekulárních útvarů

- **VLÁKNITÉ = FIBRILÁRNÍ >**  
**HEDVÁBÍ, VLASY, SVALY, VAZIVA**
- **KULOVÉ = GLOBULÁRNÍ > ENZYMY,**  
**VAJEČNÉ A MLÉČNÉ BÍLKOVINY, INSULIN,**  
**...**

# DENATURACE a KOAGULACE proteinů

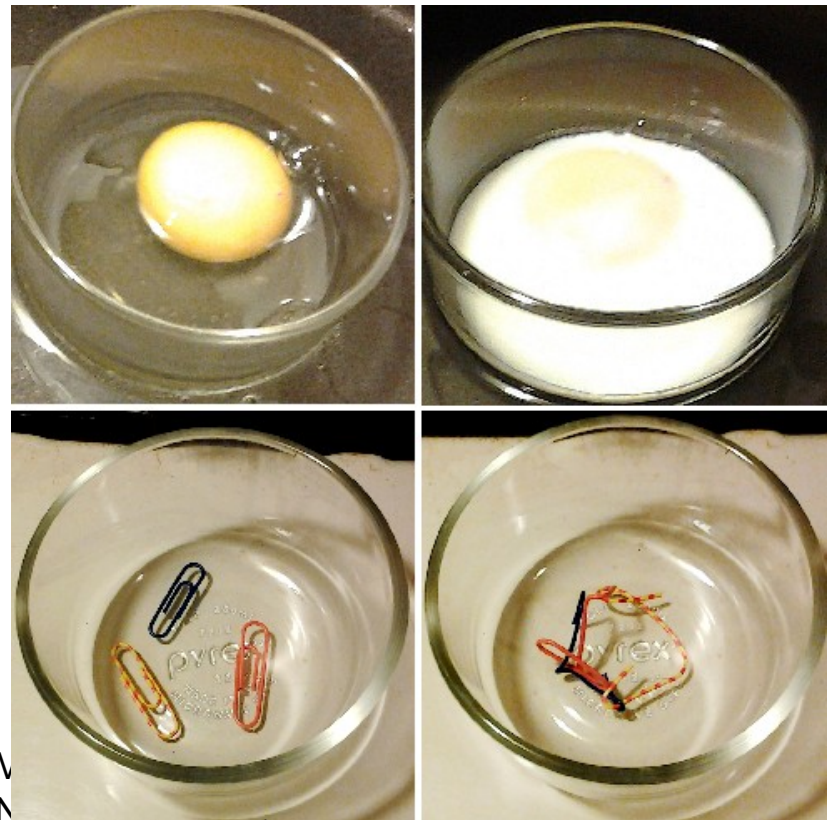


**DENATURACE  
je ROZRUŠENÍ  
STRUKTURY  
BÍLKOVINY**

**KOAGULACE je vytvoření nerozpustné formy bílkoviny z původně rozpustné formy fyzikálním působením, např. tepla (např. bílek při vaření vejce) nebo působením chemických činidel.**

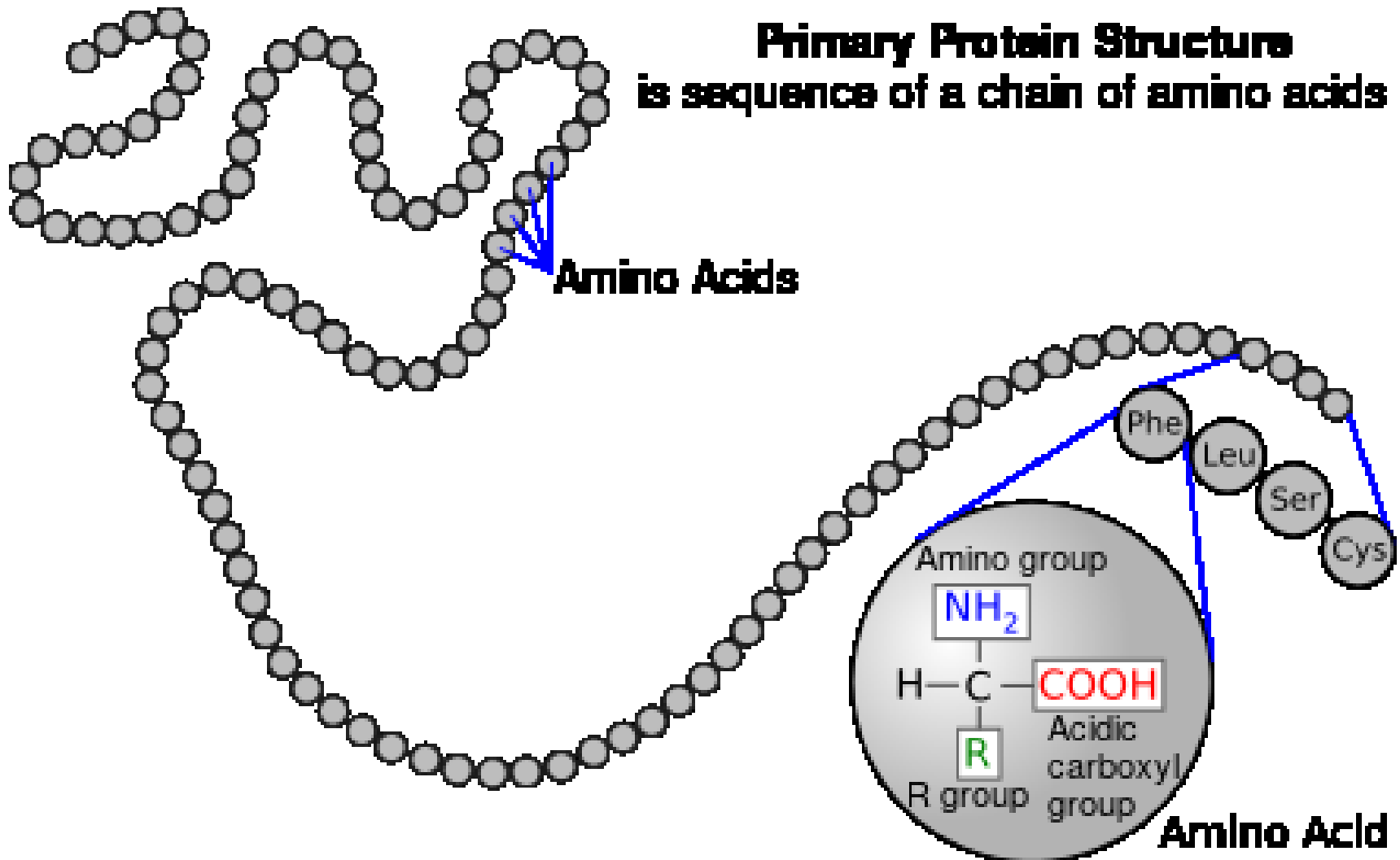
**KOAGULACE je jednou z forem  
DENATURACE**

**Denaturation** is a process in which proteins or nucleic acids lose the quaternary structure, tertiary structure and secondary structure which is present in their native state, by application of some external stress or compound such as a strong acid or base, a concentrated inorganic salt, an organic solvent (e.g., alcohol or chloroform), radiation or heat.<sup>[3]</sup> If proteins in a living cell are denatured, this results in disruption of cell activity and possibly cell death. Denatured proteins can exhibit a wide range of characteristics, from loss of solubility to communal aggregation



# PRIMÁRNÍ STRUKTURA proteinů I

**Primary Protein Structure  
is sequence of a chain of amino acids**

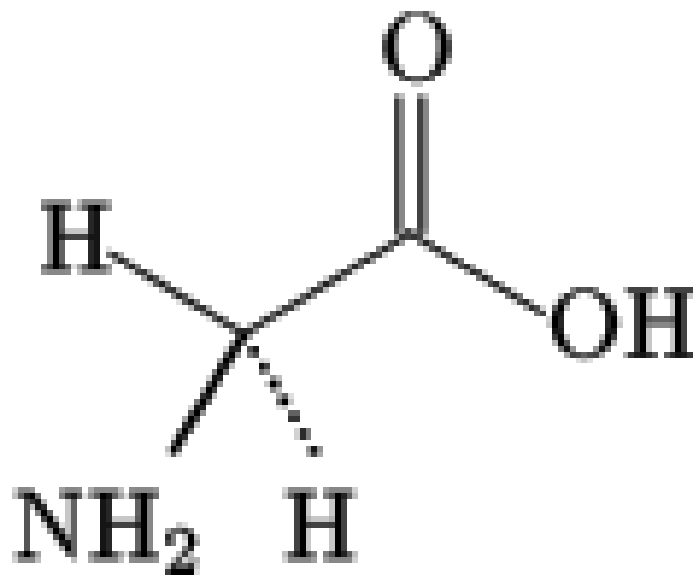


# KOLAGEN jako příklad FIBRILÁRNÍCH PROTEINŮ

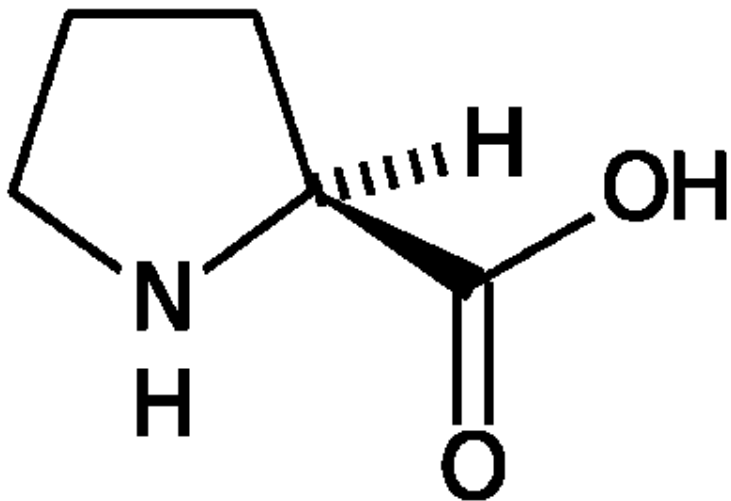
- KŮŽE, KOSTI, CHRUPAVKY, ŠLACHY, CÉVNÍ STĚNY, ROHOVKY, ...
- Glycin 27 %, prolin 15 %, sekvence (GLY-X-Y)<sub>n</sub>
- Popsáno do nynějška 15 typů kolagenů, lišících se výskytem a zastoupením aminokyselin
- **TROPOKOLAGEN** – tři vzájemně ovinuté řetězce
- **TROPOKOLAGEN** > samoseskupení v **KOLAGENOVÉ FIBRILY** > sesíťování přes H můstky > **KOLAGENOVÁ VLÁKNA** > **SVAZKY VLÁKEN**
- **ODBOURÁNÍ KOLAGENU ENZYMEM KOLAGENÓZOU** > stárnutí pokožky



Glycin (Gly, G)



Prolin (Pro, P)



# PRIMÁRNÍ STRUKTURA proteinů II - KOLAGEN jako příklad

AMK	Typ I		Typ II	Typ III	Typ IV	Typ V	
	alfa1	alfa2				A	B
3-Hyp	1,0	0,0	2,0	—	11	2,5	2,9
4-Hyp	96	86	99	125	130	109	109
Asp	46	44	42	42	51	51	50
Thr	20	20	20	13	23	26	19
Ser	42	43	27	39	37	31	26
Glu	74	66	89	71	84	84	91
<b>Pro</b>	<b>129</b>	<b>113</b>	<b>121</b>	<b>107</b>	<b>61</b>	<b>97</b>	<b>118</b>
<b>Gly</b>	<b>330</b>	<b>336</b>	<b>333</b>	<b>350</b>	<b>310</b>	<b>319</b>	<b>322</b>
Ala	112	102	100	96	33	52	46
Val	20	32	18	14	29	27	18
Gys 1	-	-	-	2	8	-	-
Met	8	6	9	8	10	11	8
Ile	6	16	9	13	30	16	19
Leu	18	32	26	22	54	35	39
Tyr	2	2	1	3	6	18	2,1
Xhe	12	10	13	8	27	14	12
Hyl	4,3	8	20	30	10	18	20
Lys	30	22	2	6	10	11	7,3
Arg	49	51	51	46	33	68	50

# PRIMÁRNÍ STRUKTURA proteinů III

## KOLAGEN jako příklad

Typ	Molekulární složení	Výskyt
I	[alfa1(I)]2alfa2	V kůži, šlachách, kostech, aortě, plicích atd.
II	[alfa1(II)]3	Hyalinová chrupavka
III	[alfa1(III)]3	Stejně jako typ I, dříve se nazýval retikulín
IV	[alfa1(IV)]3	V bazálních membránách
V		V novotvarech apod.
VI		V intersticiální tkáni
VII		V tkáních epitelu
VIII		V některých buňkách endotelu
IX		V chrupavkách spolu s typem II
X		Je součástí hypertrofických a mineralizujících chrupavek
XI		V chrupavce
XII		Vyskytuje se společně s typy I a III

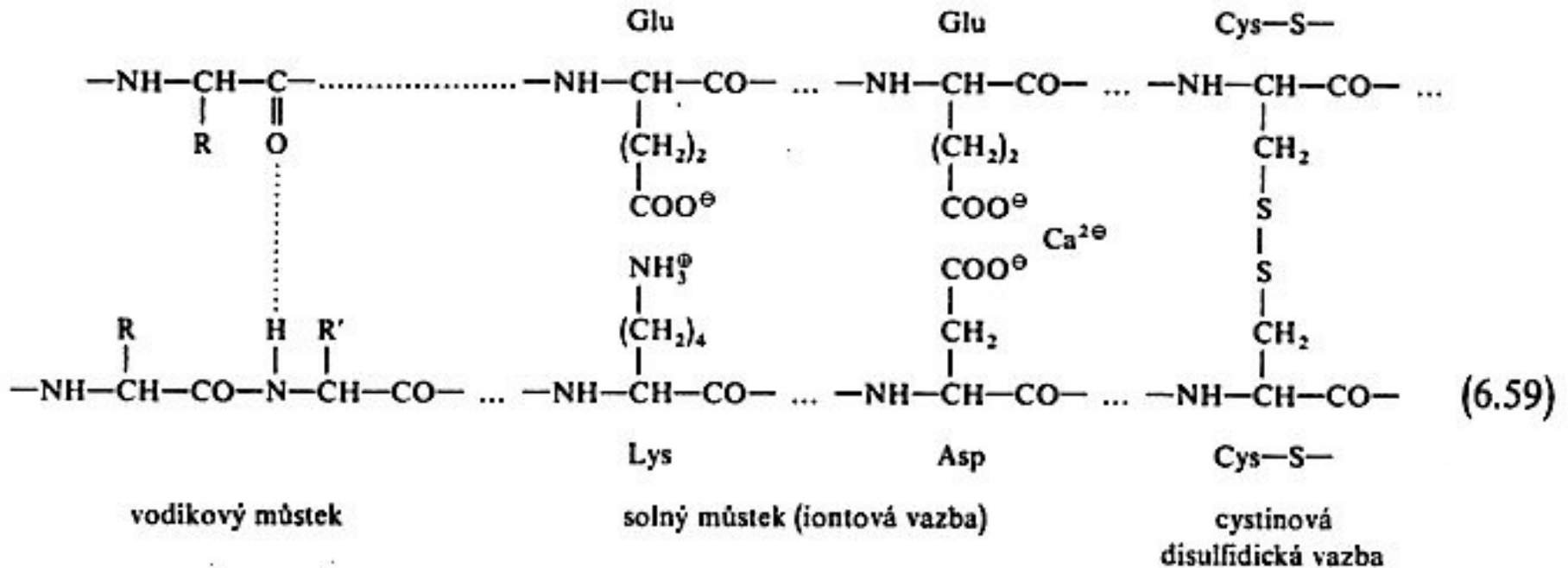
# Aminokyselinová sekvence alfa1 řetězce kolagenu kůže (N-terminální a C-terminální oblasti jsou odděleny a nejsou očíslovány)

Glu-Met-Ser-Tyr-Gly-Tyr-Asp-Glu-Lys-Ser-Ala-Gly-Val-Ser-Val-Pro-

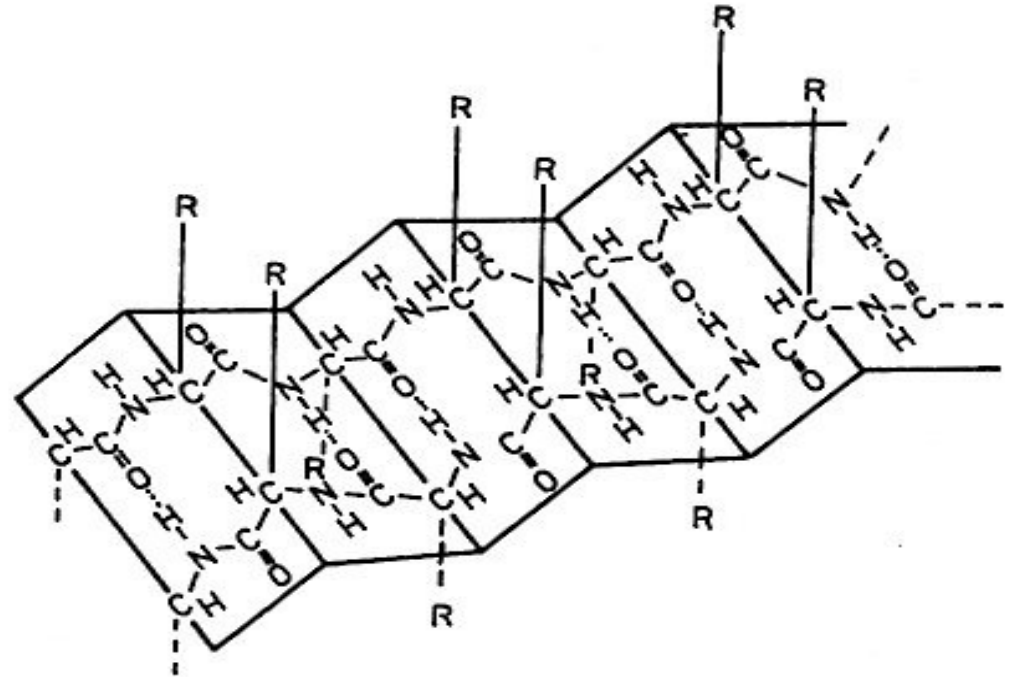
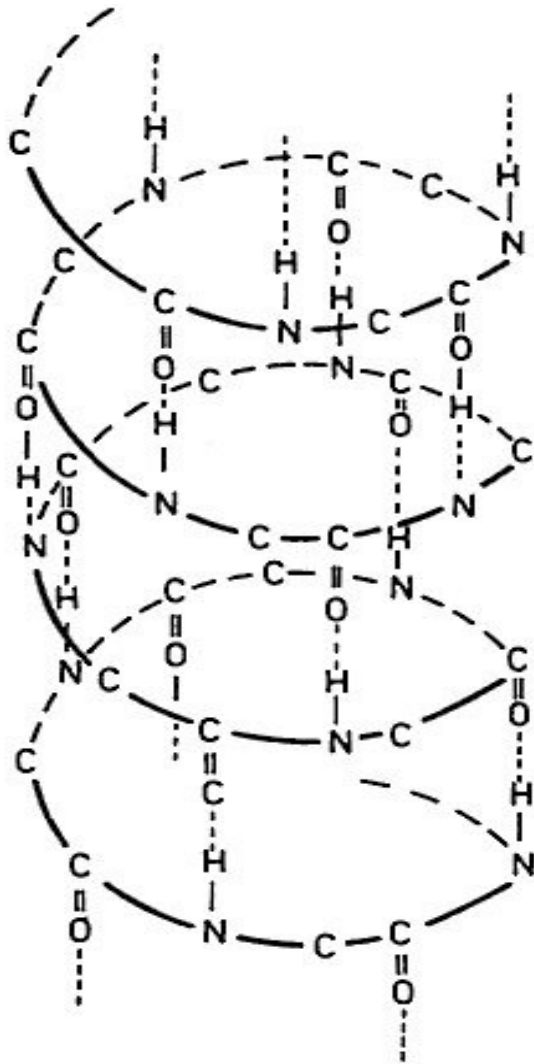
Gly-Pro-Met-Gly-Pro-Ser-Gly-Pro-Arg-Gly-Leu-Hyp-Gly-Pro-Hyp-Gly-Ala-Hyp-Gly-Pro-Gln-Gly-Phe-Gln-Gly-Pro-Hyp-Gly-Glu-Hyp-Gly-Glu-Hyp-Gly-Ala-Ser-Gly-Pro-Met-Gly-Pro-Arg-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Hyp-Gly-Lys-Asn-Gly-Asp-Asp-Gly-Glu-Ala-Gly-Lys-Pro-Gly-Arg-Hyp-Gly-Gln-Arg-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Gln-Gly-Ala-Arg-Gly-Leu-Hyp-Gly-Thr-AJa-Gly-Leu-Hyp-Gly-Met-Hyl-Gly-His-Arg-Gly-Phe-Ser-Gly-Leu-Asp-Gly-Ala-Lys-Gly-Asn-Thr-Gly-Pro-AIa-Gly-Pro-Lys-Gly-Glu-Hyp-Gly-Ser-Hyp-Gly-Glx-Asx-Gly-Ala-Hyp-Gly-Gln-Met-Gly-Pro-Arg-Gly-Leu-Hyp-Gly-Glu-Arg-Gly-Arg-Hyp-Gly-Pro-Hyp-Gly-Ser-Ala-Gly-Ala-Arg-Gly-Asp-Asp-Gly-Ala-Val-Gly-Ala-Ala-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Thr-Gly-Pro-Thr-Gly-Pro-Hyp-Gly-Phe-Hyp-Gly-Ala-Ala-Gly-Ala-Lys-Gly-Glu-Ala-Gly-Pro-Gln-Gly-Ala-Arg-Gly-Ser-Glu-Gly-Pro-Gln-Gly-Val-Arg-Gly-Glu-Hyp-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Ala-Gly-Ala-Ala-Gly-Pro-Ala-Gly-Asn-Hyp-Gly-Ala-Asp-Gly-Gln-Hyp-Gly-Ala-Lys-Gly-Ala-Asn-Gly-Ala-Hyp-Gly-Ile-Ala-Gly-Ala-Hyp-Gly-Phe-Hyp-Gly-Ala-Arg-Gly-Pro-Scr-Gly-Pro-Gln-Gly-Pro-Ser-Gly-Ala-Hyp-Gly-Pro-Lys-Gly-Asn-Ser-Gly-Glu-Hyp-Gly-Ala-Hyp-Gly-Asn-Lys-Gly-Asp-Thr-Gly-Ala-Lys-Gly-Glu-Hyp-Gly-Pro-Ala-Gly-Val-Gln-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Ala-Gly-Glu-Glu-Gly-Lys-Arg-Gly-Ala-Arg-Gly-Glu-Hyp-Gly-Pro-Ser-Gly-Leu-Hyp-Gly-Pro-Hyp-Gly-Glu-Arg-Gly-Gly-Hyp-Gly-Ser-Arg-Gly-Phe-Hyp-Gly-Ala-Asp-Gly-Val-Ala-Gly-Pro-Lys-Gly-Pro-Ala-Gly-Glu-Arg-Gly-Ser-Hyp-Gly-Pro-Ala-Gly-Pro-Lys-Gly-Ser-Hyp-Gly-Glu-Ala-Gly-Arg-Hyp-Gly-Glu-Ala-Gly-Leu-Hyp-Gly-Ala-Lys-Gly-Leu-Thr-Gly-Ser-Hyp-Gly-Ser-Hyp-Gly-Pro-Asp-Gly-Lys-Thr-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Ala-Gly-Gln-Asp-Gly-Arg-Hyp-Gly-Pro-Ala-Gly-Pro-Hyp-Gly-Ala-Arg-Gly-Gln-Ala-Gly-Val-Met-Gly-Phe-Hyp-Gly-Pro-Lys-Gly-Ala-Ala-Gly-Glu-Hyp-Gly-Lys-AIa-Gly-Glu-Arg-Gly-Val-Myp-Gly-Pro-Hyp-Gly-Ala-Val-Gly-Pro-Ala-Gly-Lys-Asp-Gly-Glu-AJa-Gly-Ala-Gln-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Ala-Gly-Pro-A,-Gly-Glu-Arg-Gly-Glu-Gln-Gly-Pro-Ala-Gly-Ser-Hyp-Gly-Phe-Gln-Gly-Leu-Hyp-GIy-Pro-Ala-Gly-Pro-Hyp-Gly-Glu-Ala-Gly-Lys-Hyp-Gly-Glu-Gln-Gly-Val-Hyp-Gly-Asp-Leu-Gly-Ala-Hyp-Gly-Pro-Ser-Gly-Ala-Arg-Gly-Glu-Arg-Gly-Phe-Hyp-Gly-Glu-Arg-Gly-Val-Glu-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Ala-GJy-Pro-Arg-Gly-Ala-Asn-Gly-Ala-Hyp-Gly-Asn-Asp-Gly-Ala-Lys-Gly-Asp-Ala-Gly-Ala-Hyp-Gly-Ala-Hyp-Gly-Ser-Gln-Gly-Als-Hyp-Gly-Leu-Gln-Gly-Met-Hyp-Gly-Glu-Arg-Gly-Ala-Ala-Gly-Leu-Hyp-Gly-Pro-Lys-Gly-Asp-Arg-Gly-Asp-Ala-Gly-Pro-Lys-Gly-Aln-Asp-Gly-Ala-Pro-Gly-Lys-Asp-Gly-Val-Arg-Gly-Leu-Thr-Gly-Pro-Ile-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Ala-Gly-Ala-Hyp-Gly-Asp-Lys-Gly-Glu-Ala-Gly-Pro-Ser-Gly-Pro-Ala-Giy-Thr-Arg-Gly-Ala-Hyp-Gly-Asp-Arg-Gly-Glu-Hyp-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Ala-Gly-Phe-Ala-Gly-Pro-Hyp-Gly-Ala-Asp-Gly-Gln-Hyp-Gly-Ala-Lys-Gly-Glu-Hyp-Gly-Asp-Ala-Gly-Ala-Lys-Gly-Asp-Ala-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Ala-Gly-Pro-Ala-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Ile-Gly-Asn-Val-Gly-Ala-Hyp-Gly-Pro-Hyl-Gly-Ala-Arg-Gly-Ser-Ala-Gly-Pro-Hyp-Gly-Ala-Thr-Gly-Phe-Hyp-Gly-Ala-Ala-Gly-Arg-Val-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Ser-Gly-Asn-Ala-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Ala-Gly-Lys-Glu-Gly-Ser-Lys-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-Thr-Gly-Pro-Ala-Gly-Arg-Hyp-Gly-Glu-Val-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Ala-Gly-Glu-Lys-Gly-Ala-Hyp-Gly-Als-Asp-Gly-Pro-Ala-Gly-Ala-Hyp-Gly-Thr-Pro-Gly-Pro-Gln-Gly-Ile-Ala-Gly-Gln-Arg-Gly-Val-Val-Gly-Leu-Hyp-Gly-Gln-Arg-Gly-Glu-Arg-Gly-Phe-Hyp-Gly-Leu-Hyp-Gly-Pro-Ser-Gly-Glu-Hyp-Gly-Lys-Gln-Gly-Pro-Ser-Gly-Ala-Ser-Gly-Glu-Arg-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Met-Gly-Pro-Hyp-Gly-Leu-AlarGly-Pro-Hyp-Gly-Glu-Ser-Gly-Arg-Gly-Ala-Hyp-Gly-Ala-Glu-Gly-Ser-Hyp-Gly-Arg-Asp-Gly-Ser-Hyp-Gly-Ala-Lys-Gly-Asp-Arg-Gly-Glu-Thr-Gly-Pro-Ala-Giy-Ala-Hyp-Gly-Pro-Hyp-Gly-Ala-Hyp-Gly-Ala-Hyp-Gly-Pro-Val-Gly-Pro-Ala-Gly-Lys-Ser-Gly-Asp-Arg-Gly-Glu-Thr-Gly-Pro-Ala-Gly-Pro-Ile-Gly-Pro-Val-Gly-Pro-Ala-Gly-AIa-Arg-Gly-Pro-Ala-Gly-Pro-Gln-Gly-Pro-Arg-Gly-Asx-Hyl-Gly-Glx-Thr-Gly-Glx-Glx-Gly-Asx-Arg-Gly-Ile-Hyl-Gly-His-Arg-Gly-Phe-Ser-Gly-Leu-Gln-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Hyp-Gly-Ser-Hyp-Gly-Glu-Gln-Gly-Pro-Ser-Gly-Ala-Ser-Gly-Pro-Ala-GIy-Pro-Arg-Gly-Pro-Hyp-Gly-Ser-Ala-Gly-Ser-Hyp-Gly-Lys-Asp-Gly-Leu-Asn-Gly-Leu-Hyp-Gly-Pro-Ile-Gly-Hyp-Hyp-Gly-Pro-Arg-Gly-Arg-Thr-Gly-Asp-Ala-Gly-Pro-Ala-Giy-Pro-Hyp-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Pro-

# SEKUNDÁRNÍ STRUKTURA proteinů I

Charakteristické vazby určující konformaci proteinů jsou uvedeny ve vzorci



# SEKUNDÁRNÍ STRUKTURA proteinů II



Obr. 6.4 Struktura složených listů bílkovin

## Kolageny

◀ Obr. 6.3  $\alpha$ -Šroubovice ( $\alpha$ -helix) bílkovin

# SEKUNDÁRNÍ STRUKTURA proteinů II

## KOLAGEN jako příklad

Uspořádání SEKUNDÁRNÍ STRUKTURY ( $\alpha$ -helix,  $\beta$ - plošné uspořádání, statistické klubko) má vliv i na polohu pásů v IFČ.

Tabulka 6.9

IČ spektra amidové vazby ( $10^2 \text{ m}^{-1}$ )

struktura	amid I	amid II
$\alpha$ -helix	1650	1516
	1652	1546
$\beta$ -struktura	1630	1530
	1645	1550
statistické klubko	1656	1535

Poněkud neobvyklá, leč správná, jednotka vlnočtu  $10^2 \text{ m}^{-1}$ .

**Numericky je to ale stejné, jako OBVYKLÁ JEDNOTKA  $\text{cm}^{-1}$ . KOLAGEN je  $\alpha$ -helix**

# TERCIÁRNÍ STRUKTURA proteinů I

## KOLAGEN jako příklad

**Interakce mezi jednotlivými vláknitými strukturami** svinutými do spirály v rámci již vytvořené **SEKUNDÁRNÍ STRUKTURY**.

Například u **KOLAGENU** se jedná o tři do další spirály stočené řetězce **SEKUNDÁRNÍ STRUKTURY**.

Uspořádání **SEKUNDÁRNÍ STRUKTURY** ( $\alpha$ -helix,  $\beta$ - plošné uspořádání, statistické klubko) má vliv i na polohu pásů v IFČ.

Tabulka 6.9

IČ spektra amidové vazby ( $10^2 \text{ m}^{-1}$ )

struktura	amid I	amid II
$\alpha$ -helix	1650	1516
	1652	1546
$\beta$ -struktura	1630	1530
	1645	1550
statistické klubko	1656	1535

Poněkud neobvyklá, leč správná, jednotka vlnočtu  $10^2 \text{ m}^{-1}$ .

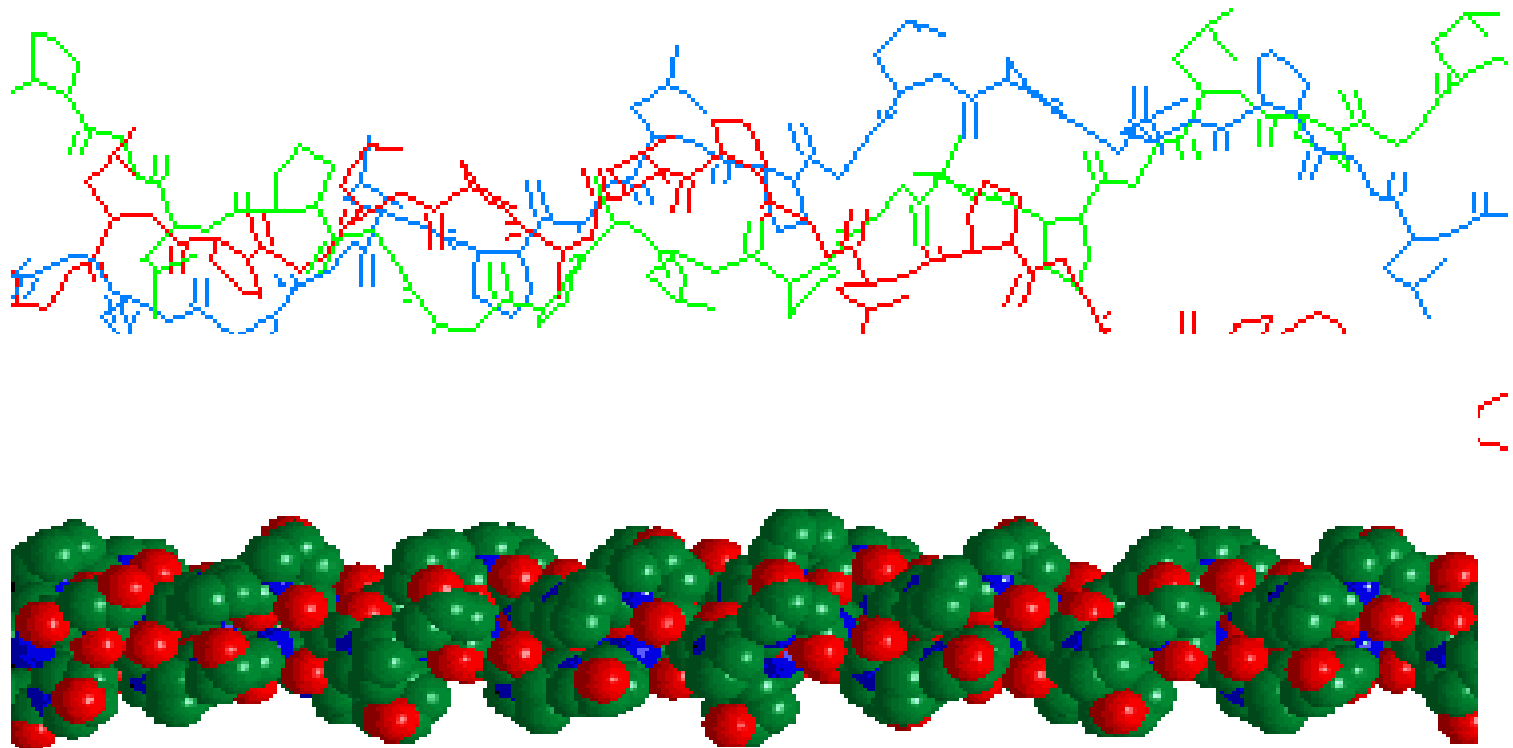
**Numericky je to ale stejné, jako OBVYKLÁ JEDNOTKA  $\text{cm}^{-1}$ . KOLAGEN je  $\alpha$ -helix**



# TERCIÁRNÍ STRUKTURA proteinů II

## KOLAGEN jako příklad

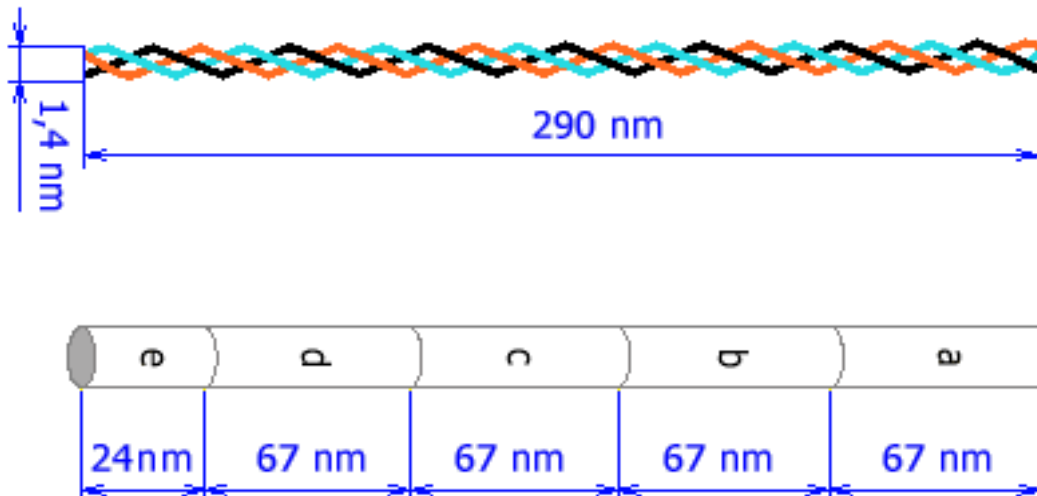
### tři do další spirály stočené řetězce



# TERCIÁRNÍ STRUKTURA proteinů III

## KOLAGEN jako příklad

### tři do další spirály stočené řetězce



*Schematické znázornění trojitě tropokolagenové molekuly. Vpravo jsou naznačeny intervaly  $D$  (67 nm), o něž jsou jednotlivé molekuly vzájemně posunuty a necelistvý interval  $0,35 D$ , který je v koncové oblasti a umožňuje vznik osově mezery*

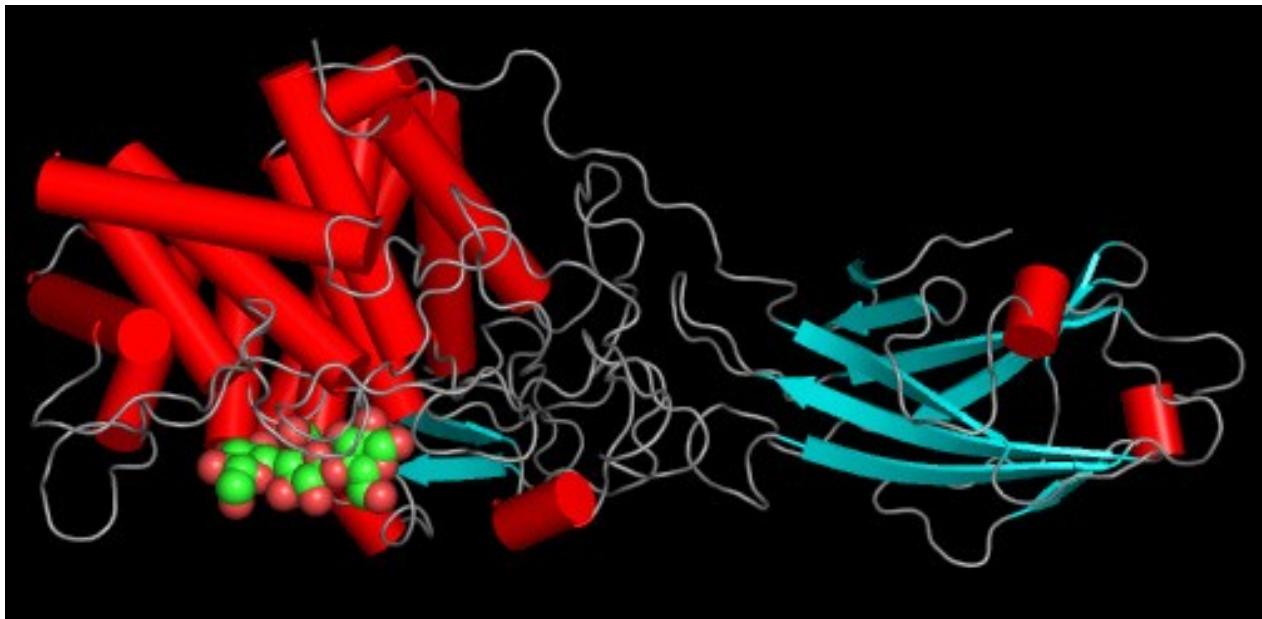
# KVARTÉRNÍ STRUKTURA proteinů I

## KOLAGEN jako příklad

**Interakce mezi SLOŽENÝMI vláknitými strukturami** svinutými do spirály v rámci již vytvořené **TERCIÁRNÍ STRUKTURY**.

Například u **KOLAGENU** se jedná o **PARALELNÍ SVAZKY TERCIÁRNÍ STRUKTURY**. Někdy se toto nazývá **VZNIK ASOCIÁTŮ**.

Toto je typické pro **ENZYMY**, kde se ale nejedná o **PARALELNÍ SVAZKY**, ale o **GLOBULÁRNÍ ÚTVARY**.



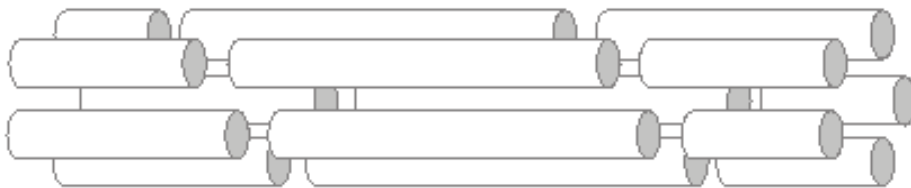
Jeden z  
enzymů ze  
skupiny  
„CELULÁZY“

# KVARTÉRNÍ STRUKTURA proteinů II

## KOLAGEN jako příklad

**Interakce mezi SLOŽENÝMI vláknitými strukturami** svinutými do spirály v rámci již vytvořené **TERCIÁRNÍ STRUKTURY**.

Například u **KOLAGENU** se jedná o **PARALELNÍ SVAZKY TERCIÁRNÍ STRUKTURY**.

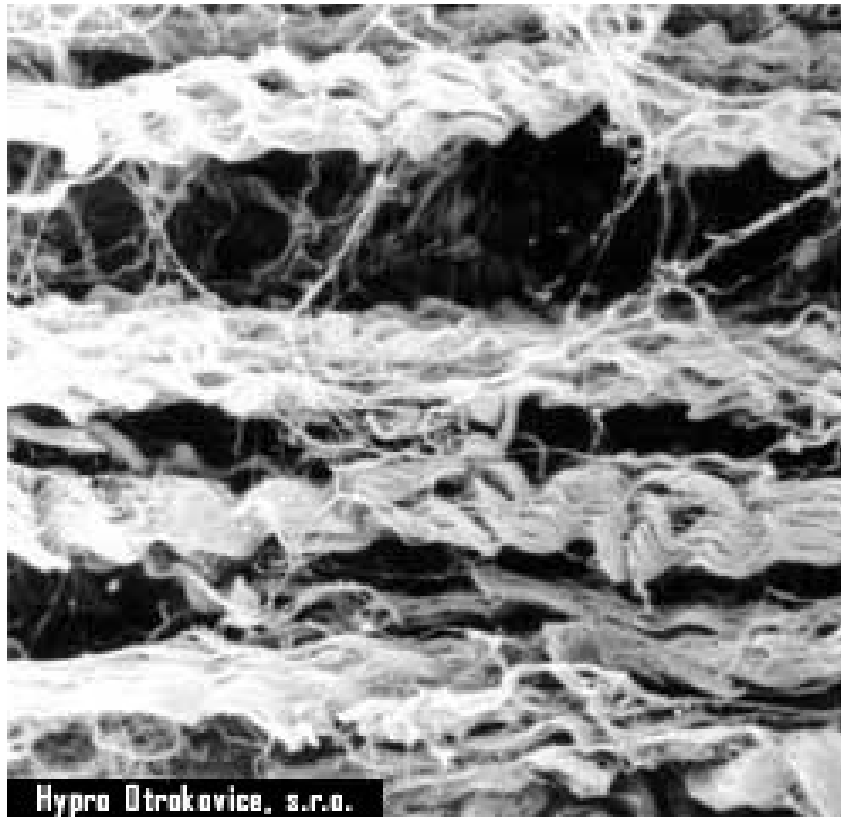


*Model mikrofibrily vytvořené důsledkem interakce polárních a hydrofobních vedlejších řetězců. Pět tropokolagenových molekul je zde vzájemně posunuto o interval  $D$  a vytváří válcovitý útvar o průměru 4 nm*

# KVARTÉRNÍ STRUKTURA proteinů III KOLAGEN jako příklad

Interakce mezi **SLOŽENÝMI** vláknitými strukturami svinutými do spirály v rámci již vytvořené **TERCIÁRNÍ STRUKTURY**.

Například u **KOLAGENU** se jedná o **PARALELNÍ SVAZKY TERCIÁRNÍ STRUKTURY**.



Hypro Otrokovice, s.r.o.

# KOLAGEN – PŘÍČNÉ VAZBY IN VIVO

- Vazby jsou založeny na reakcích oxidované  $-HN_2$  skupiny lyzinu a reakcích vzniklých skupin
- Reakce jsou hlavně INTRAMOLEKULÁRNÍ, ale také INTERMOLEKULÁRNÍ
- V tzv. MLADÉM KOLAGENU je méně příčných vazeb  
> vyšší rozpustnost
- V tzv. STARÉM KOLAGENU je VÍCE příčných vazeb  
> NIŽŠÍ rozpustnost

# KOLAGEN – PŘÍČNÉ VAZBY IN VIVO 1

## 9.5 Povaha priečnoväzbových interakcií

### 9.5.1 Priečne väzby vyskytujúce sa in vivo

V ostatnom čase sa nahromadilo dosť dôkazov, ktoré umožňujú chemicky charakterizovať aspoň niektoré priečne väzby v kolagéne. Zásadne ide o tieto typy väzieb:

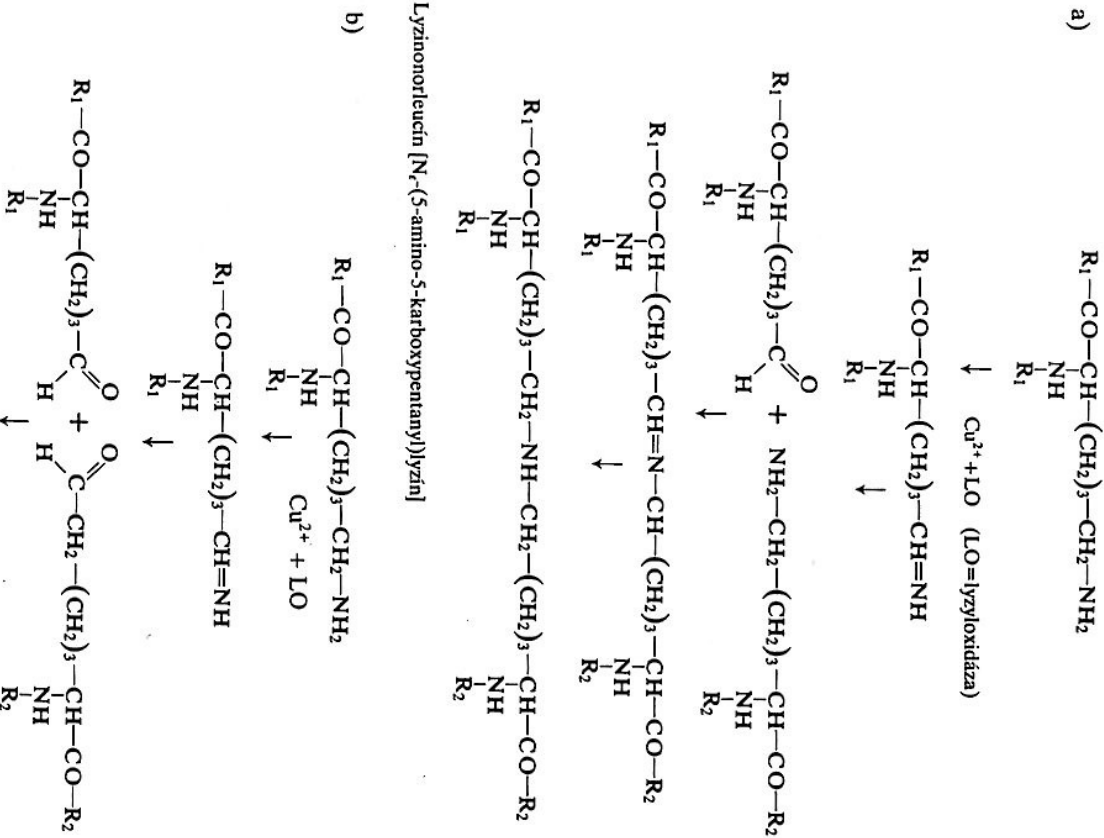
1. **Väzba lyzinonorleucínového typu**, v ktorej je priečnoväzbovým elementom N-(5-amino-5-karboxylpentanyl)lyzín. Oxidáciou  $\epsilon$ -aminoskupiny lyzínu vzniká  $\delta$ -semialdehyd kyseliny  $\alpha$ -aminoadipovej (allyzín), ktorého kondenzáciou s nemoďifikovaným zvyškom lyzínu iného polypeptidového reťazca vzniká aldimín (Schiffova báza) a po redukcii derivát, ktorému dali Franzblau a spol. (1965) triviálny názov lyzinonorleucín. Prvý typ väzby, t. j. lyzinonorleucín, pôvodne dokázali Franzblau a spol. (1965) ako priečnu väzbu v elastíne, a iba dodatočne sa zistila jeho prítomnosť v zosieťovaných kolagénových štruktúrach.

182

# KOLAGEN – PŘÍČNÉ VAZBY IN VIVO 2

2. **Aldolová vazba** je v podstate alternativným riešením prvého prípadu. Aldolovou kondenzáciou dvoch oxidovaných zvyškov lyzínu, t. j. dvoch molekúl  $\delta$ -semialdehydu kyseliny  $\alpha$ -aminoadipovej, vzniká príslušný aldolový kondenzát. Za podmienok in vivo sa aldolový kondenzát vyskytuje častejšie ako lyzinonorleucín.

Schematicky možno znázorniť priebeh obidvoch reakcií takto :

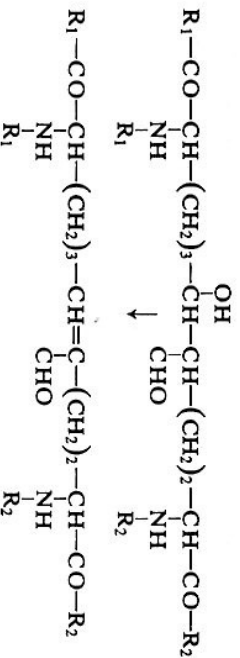


183



# KOLAGEN – PŘÍČNÉ VAZBY IN VIVO 3

Allylzin ( $\beta$ -semialdehyd kyseliny  $\alpha$ -aminoadipové)



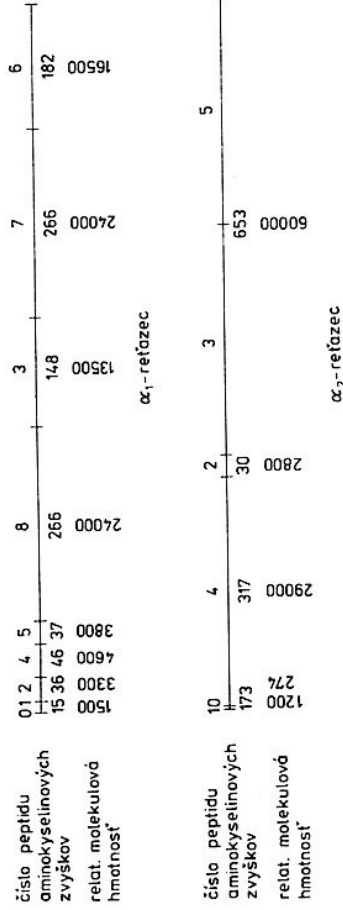
Na obidvoch reakciách sa môžu zúčastniť jeden alebo dva hydroxylované zvyšky. Možno teda očakávať prítomnosť všetkých kombinácií, ktoré vznikajú reakciami lyzínu, hydroxylyzínu, allyzínu a hydroxyallyzínu. Vyskyt' rozličných typov hydroxylovaných a nehydroxylovaných priečných väzieb odzrkadľuje aktivitu príslušného hydroxyľujúceho enzýmu v príslušnom tkanive, alebo sa môže chápať ako faktor nevyhnutný na získanie žiadúcich vlastností daného tkaniva. Tak napríklad obsah hydroxylyzínu klesá v kolagéne kuracích kostí so starnutím (Miller a spol. 1967). Dá sa teda očakávať, že povaha priečných väzieb sa bude meniť v ontogenéze. Stupeň hydroxylácie lyzínových zvyškov v N-koncovej časti molekuly, ktoré sa zúčastňujú na vzniku priečných väzieb, je v rozličných tkanivách odlišný; tieto lyzínové zvyšky sa značne hydroxylujú v kolagéne kostí, kým v kožnom kolagéne sa vôbec nehydroxylujú. V kolagéne šlachy z chvosta potkana je stupeň hydroxylácie všeobecne nízky. V kolagéne kuracích šlach, ktorý je oveľa menej rozpustný ako kolagén šlachy z chvosta potkana, je hydroxylovaná asi tretina týchto zvyškov (Barnes a spol. 1971). Niektorí autori sa dokonca nazdávajú, že za podmienok in vivo vôbec neprebíha posledná zo sledu reakcií, pri ktorej vzniká lyzinonorleucín, t. j. redukcia dehydrolyzinonorleucínu, a že izolácia lyzinonorleucínu z prírodných materiálov je výsledkom pôsobenia borohydridu sodného (Bailey a Peach 1971). Hlavnými stabilizujúcimi elementmi kolagénu šlach je teda dehydrohydroxylyzinonorleucín a dehydrolyzinonorleucín. Siegel a Martin (1970) dokázali, že allyzín sa môže tvoriť tak v reťazci  $\alpha_1$ , ako aj v reťazci  $\alpha_2$ , pričom tejto reakcii podlieha v reťazci  $\alpha_1$  Lys $_9$  a v reťazci  $\alpha_2$  Lys $_5$  aj napríklad tomu, že mnoho ďalších lyzínových zvyškov v molekule kolagénu je stericky umiestnených tak, že môžu byť preklenuté väzbou porovnateľnej dĺžky (Rosmus a spol. 1973). Kang a spol (1970) naznačili, že dozrievanie kolagénu môže súvisieť s prešmykom intramolekulovo lokalizovaného aldolu na intermolekulový **lyzinonorleucín**.

Priamu analytickú identifikáciu spomínaných priečných väzieb a prípadne z nich vznikajúcich fragmentov umožnili práce Mechanica (1971) a Davisona a spol. (1972), ako aj Cannona a Davisona (1973). Uvedené priečnoväzbové elementy možno od seba oddeliť chromatografiou na stĺpci vymieňajúca iónov (Aminexu A 5).

184

# KOLAGEN – PŘÍČNÉ VAZBY IN VIVO 4

Popri uvedených priečných väzbách, ktorých existencia bola dokázaná v rozpustných frakciách, istotne jestvuje aj veľa ďalších priečnoväzbových interakcií, najmä v nerozpustnom kolagéne, ktorých priame dôkazy však dosiaľ nepoznáme. Na prvom mieste treba rozobrať otázku, ako ďaleko od koncovej oblasti tropokolagénovej molekuly sa môžu vyskytovať väzby odvodené z lyzínu. Nepriamo pozitívny dôkaz podali Deshmukh a Nimni (1971), ktorí zistili, že v nerozpustnom kolagéne, solubilizovanom cysteamínom (pH 7,0), sú prítomné voľné aldehydové skupiny v brómkyánových štiepokoch  $\alpha_1$ CB 7 a  $\alpha_1$ CB 8 (obr. 9.10). Podobná situácia je aj



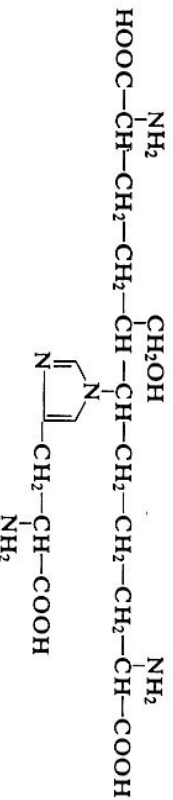
Obr. 9.10. Zaráďovanie brómkyánových štiepokov  $\alpha_1$ -reťazca a  $\alpha_2$ -reťazca kolagénu z kože potkana.

v reťazci  $\alpha_2$ , v ktorom sa voľné aldehydové skupiny detegovali na štiepokoch  $\alpha_2$ CB 3, 4 a 5. Redukcia brómkyánových štiepokov pôsobením NaBT<sub>4</sub> viedla ku konštatovaniu, že hlavným rádioaktívnym produktom je  $\epsilon$ -hydroxynorleucín, t. j. látka vznikajúca redukciou  $\delta$ -semialdehydu kyseliny  $\delta$ -hydroxy- $\alpha$ -aminoadipovej. Pri dlhdo-bej inkubácii kolagénového preparátu pri izbovej teplote pík  $\epsilon$ -hydroxynorleucínu prakticky mizne a na chromatograme sa zjaví maximum, ktoré podľa citovaných autorov patrí aldimínu. Z týchto experimentov možno uzavrieť, že sa získal nielen pozitívny dôkaz možnosti vzniku priečných väzieb odvodených z lyzínu mimo terminálnej oblasti kolagénovej molekuly, ale aj dôkaz o tom, že mimo terminálnej oblasti dominujú interakcie aldimínového typu. Teda nepriamo sa zistilo, že vznik aldolových kondenzátov je obmedzený na N-koncovú oblasť tropokolagénovej molekuly. Deshmukh a Nimni (1971) ďalej dokázali, že konverzia aldimínu v netelopeptidovej oblasti na stabilný produkt lizynonorleucín alebo jeho hydroxyderivát je nezvyčajne pomalá reakcia, ktorá dosahuje rovnováhu iba po 8 týždňoch. Týmto faktmi možno vysvetliť pomalé dozrievanie kolagénu in vitro. Pochybnosti o uvedených výsledkoch prináša práca Volpina a Veisa (1971), ktorí izolovali brómkyánové štiepy z nerozpustného kolagénu a na rozdiel od Deshmukha a Nimni-

# KOLAGEN – PŘÍČNÉ VAZBY IN VIVO 5

ho sa domnievajú, že priečnoväzbové interakcie sú lokalizované najmä na fragmentoch  $\alpha_1(\text{CB } 4, 5, 6)$ , pretože týchto fragmentov bolo menej, ako sa teoreticky dalo očakávať.

Najnovším objavom v oblasti priečnoväzbových interakcií v kolagéne je zistenie existencie trojfunkčnej priečnej väzby, vznikajúcej interakciou aldolu s histidíno-  
vým zvyškom (Fairweather a spol. 1972). Táto väzba je charakterizovaná ako kyselina 2,10-diamino-5-hydroxymetyl-6-(N-1-histidyl)undekánová:



Autori získali tento priečnoväzbový element po borohydridovej redukcii z nerozpustného kolagénu dospelých hovädzích jedincov a dali mu názov aldohistidín. Biosyntézu tejto priečnej väzby si možno predstaviť takto: kyselina 2,10-diamino-5-formyl-5-undekánová, vznikajúca aldolovou kondenzáciou a následnou dehydratáciou dvoch zvyškov semialdehydu kyseliny  $\alpha$ -aminoaldehydej, podlieha Michaelovej adícii s imidazolovým zvyškom histidínu. Redukciou tejto látky borohydridom sodným vzniká látka s uvedeným štruktúrnym vzorcom.

Tento typ priečnej väzby je prvým opísaným prípadom, keď v chémií štruktúrnych bielkovín sa na vznik priečnej väzby zúčastňuje histidínový zvyšok. To, že kolagén obsahuje iba veľmi malé percento histidínu, zvyčajne špecifickosť a osobitný význam tejto priečnej väzby. Zároveň sa nedávno dokázalo, že existujú viaceré varianty aldohistidínovej priečnej väzby; štruktúra týchto alternatívnych priečnoväzbových elementov nie je však dosiaľ jednoznačne určená.

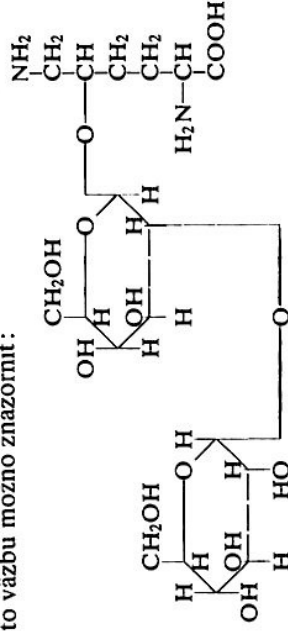
Otázkou, o ktorej sa už dlho diskutuje, je možnosť priečných väzieb sprostredkovaných sacharidovými komponentmi. Ich výskyt v kolagéne je variabilný podľa druhu tkaniva, z ktorého bol kolagén izolovaný. Kolagény s veľkým obsahom sacharidových zložiek sa vyskytujú predovšetkým v embryonálnych tkanivách a u dospelých jedincov v bazálnych membránach a chrupkách (Randall 1954, Dische 1964, Spiro 1967, Dische 1970, Miller a spol. 1967). Aj v tkanivových štruktúrach fibroblastov sa zistil kolagén, ktorý mal veľký obsah sacharidových zložiek. Väčšina kolagénov tohto typu sa vyznačuje nízkym stupňom organizácie kolagénových fibril. I tieto kolagény obsahujú vždy malé percento solubilizovateľných podielov. Rozdiely v obsahu glykozidových zložiek v kolagéne sú dané rozdielnym počtom disacharidových jednotiek viazaných na hydroxylýzín, ktorého množstvo sa mení podľa typu kolagénu. Zdá sa, že rozdiely v povahe glykozidových jednotiek sú sekundárne (Spiro 1970). Najbežnejšou kombináciou je Glu-Gal-Hyllys, ale pozorovala sa aj prítomnosť manózy (napr. v bazálnej membráne glomerulov). Väzba glukózy na

186

# KOLAGEN – PŘÍČNÉ VÁZBY IN VIVO 6

galaktózu sa realizuje na uhlík C<sub>2</sub>. Kolagén rohovky obsahuje štyridsaťkrát viac Glu–Gal–Hyllys ako kolagén hovädzej šľachy alebo plynového mechúra rýb. Kolagén hovädzej šľachy obsahuje Glu–Gal–Hyllys alebo iba Gal–Hyllys.

Galaktóza sa viaže na hydroxylyzín za účasti špecifickej galaktozyltransferázy ; na galaktózu sa glukóza viaže pomocou špecifickej glukózo-transferázy (Spiro a Spiro 1968). Túto väzbu možno znázorniť:



Podnes nemáme k dispozícii dôkaz o tom, že by sa uvádzané glykozidové zvyšky priamo zúčastňovali na vzniku priečnoväzbových interakcií v kolagéne. Možno však uvažovať o tom, že lyzínové zvyšky sa môžu modifikovať tak, že nevstupujú do zvyčajných priečnoväzbových interakcií. Nie je totiž známe, či glykozylovaný hydroxylyzín môže podliehať kondenzácii s voľnou aldehydovou skupinou, resp. či môže na ňom prebiehať oxidatívna deaminácia. Doterajšie štúdie, uskutočnené najmä na kolagéne bazálnych membrán, neprinesli nijaký dôkaz o prítomnosti glukozogalaktozylhydroxylyzínonorleucínu.

Možno si však predstaviť, že vzniká aldimínový typ väzby medzi lyzínom a aldehydovou skupinou aldózy. Tento typ väzby sa naozaj dokázal (Tanzer a spol. 1972). Predpokladá sa, že táto väzba spája kolagén s inou sacharidovou štruktúrou.

Kolagén neobsahujúci hydroxylyzín (napr. v kožnom vaku dáždovky) má cukorné zložky viazané na hydroxyskupinu serínu a treonínu. V kolagéne, ktorý obsahuje cysteín (napr. v kolagénoch typu III a IV alebo v extenznom peptide, alebo u nižších živočíchov), zistili sa ako priečne väzby disulfidové väzby (Kefalides a Winzler 1966).

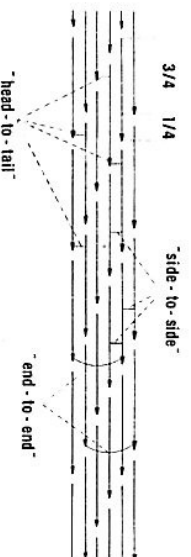
Poslednou kategóriou priečných väzieb sú väzby, ktoré sa vyskytujú v kolagéne vyšších stavovcov síce za fyziologických podmienok, ale s najväčšou pravdepodobnosťou nie je ich výskyt cieľavedome regulovaný organizmom. Ide o priečne väzby, na ktorých štruktúre sa zúčastňuje tyrozínový zvyšok. O ich existencii však dosiaľ niet priameho dôkazu. Predpokladá sa väzba dopachinónu alebo alternatívne možnosť priečnej väzby typu Pumererovho ketónu (Vancíková a spol. 1974) alebo dityrozinu (Michlík a spol. 1974).

Väzby, o ktorých sa dosiaľ hovorilo, boli kovalentné. Hoci väzby kovov nepatria do kategórie priečných väzieb kolagénu, pokladáme za nevyhnutné aspoň stručne sa zmieniť o existencii koordinačných väzieb sprostredkovaných atómom kovu. Za

187

# KOLAGEN – PŘÍČNÉ VÁZBY IN VIVO 7

fyziolgických podmienok prichádza do úvahy ako nový atóm predovšetkým vápnik (Steven 1967). V zásade sa môže zúčastniť na tejto väzbe každý kov schopný tvoriť koordináčnú väzbu s funkčnými skupinami kolagénu. Ako donory elektrónových párov prichádzajú do úvahy predovšetkým kyslík, dusík a síra (Adam a spol. 1970). Dostal sa preberali priechne väzby z chemického hľadiska. Pre kolagénové štruktúry, resp. pre ich funkciu, má nesmierny význam poloha týchto pričných väzieb v polypeptidových reťazcoch, ako aj ich priestorová distribúcia. V zásade delíme priechne väzby na väzby intermolekulové a intramolekulové. Intramolekulové priechne väzby sa realizujú na N-konci reťazca, ako sme už uviedli. Podľa predstáv Kühnovej školy intermolekulové väzby zabezpečujú mechanickú funkciu kolagénu trojakoého typu (obr. 9.11):



Obr. 9.11. Schematické usporiadanie tropokolagénových jednotiek do fibril v pozdĺžnom reťazci s označením jednotlivých druhov pričných väzieb.

1. *Head-to-tail*, keď N-koniec jednej molekuly sa viaže s C-koncom inej molekuly.
2. *End-to-end*, keď vzniká väzba medzi lyzínni N-terminálnych oblastí rozličných molekúl. Vzhľadom na priestorové usporiadanie niektororej susednej molekuly nie sú totiž proti sebe posunuté.
3. *Side-to-side*, keď vzniká priečna väzba v oblasti vlastného tela molekúl tropokolagénu.

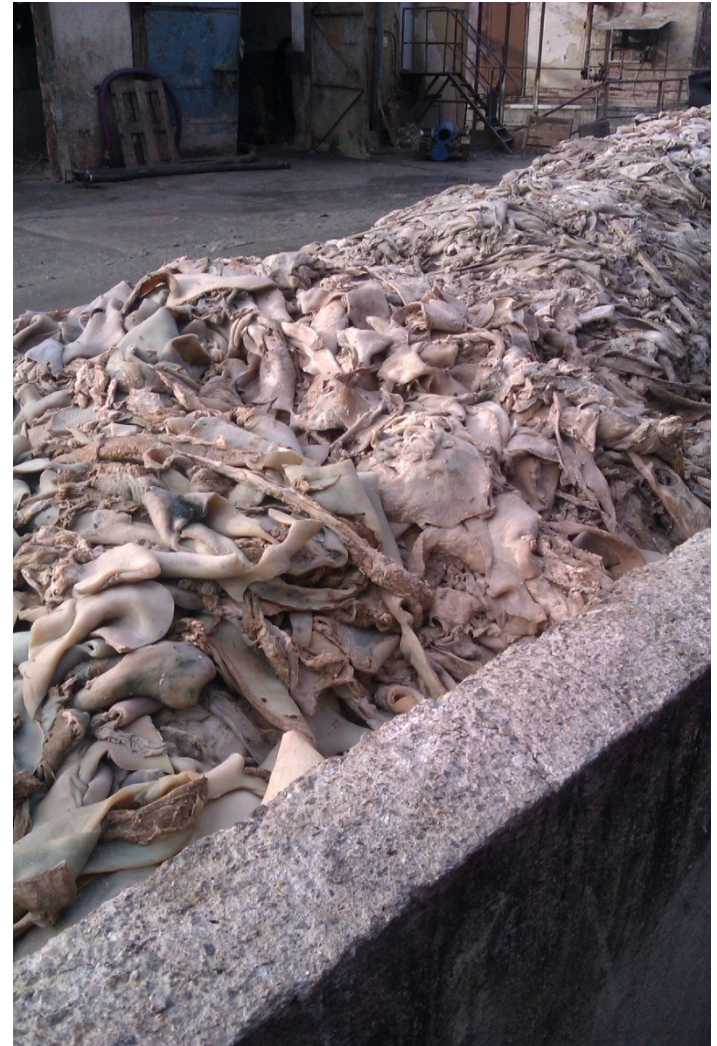
## 9.5.2 Priechne väzby v kolagéne in vitro

Technicky významné modifikačné reakcie kolagénu majú praktické uplatnenie v technológii kože, vo výrobe kožušín, umelých čriev, semisyntetických usní, ako aj pri zušľachovaní želatíny. Pri týchto modifikačných kolagénu ide o nevratné priechnoväzbové interakcie v kolagéne účinkom difunkčných a polyfunkčných vyčihujúcich látok, v dôsledku čoho nastávajú v kolagéne fyzikálne aj chemické zmeny. Keď je činiaca látka viazaná jednobodovo na jednu funkčnú skupinu alebo intramolekulovo, má funkciu aktívneho plnidla, ale neprejavuje sa na zvýšení hydrottermálnej stability charakterizovanej hodnotou  $T_g$  (teplotou zmršťovania).

Činiace látky môžeme rozdeliť do dvoch základných skupín:

# 3. Výroba želatiny a klihu

# Výroba želatiny a klišu suroviny nevypadají vábně 1!



5. 11. 2014

PŘÍRODNÍ POLYMERY PŘF MU  
10 2014 BÍLKOVINNÁ VLÁKNA I

39

# Výroba želatiny a klišu suroviny nevypadají vábně 2!



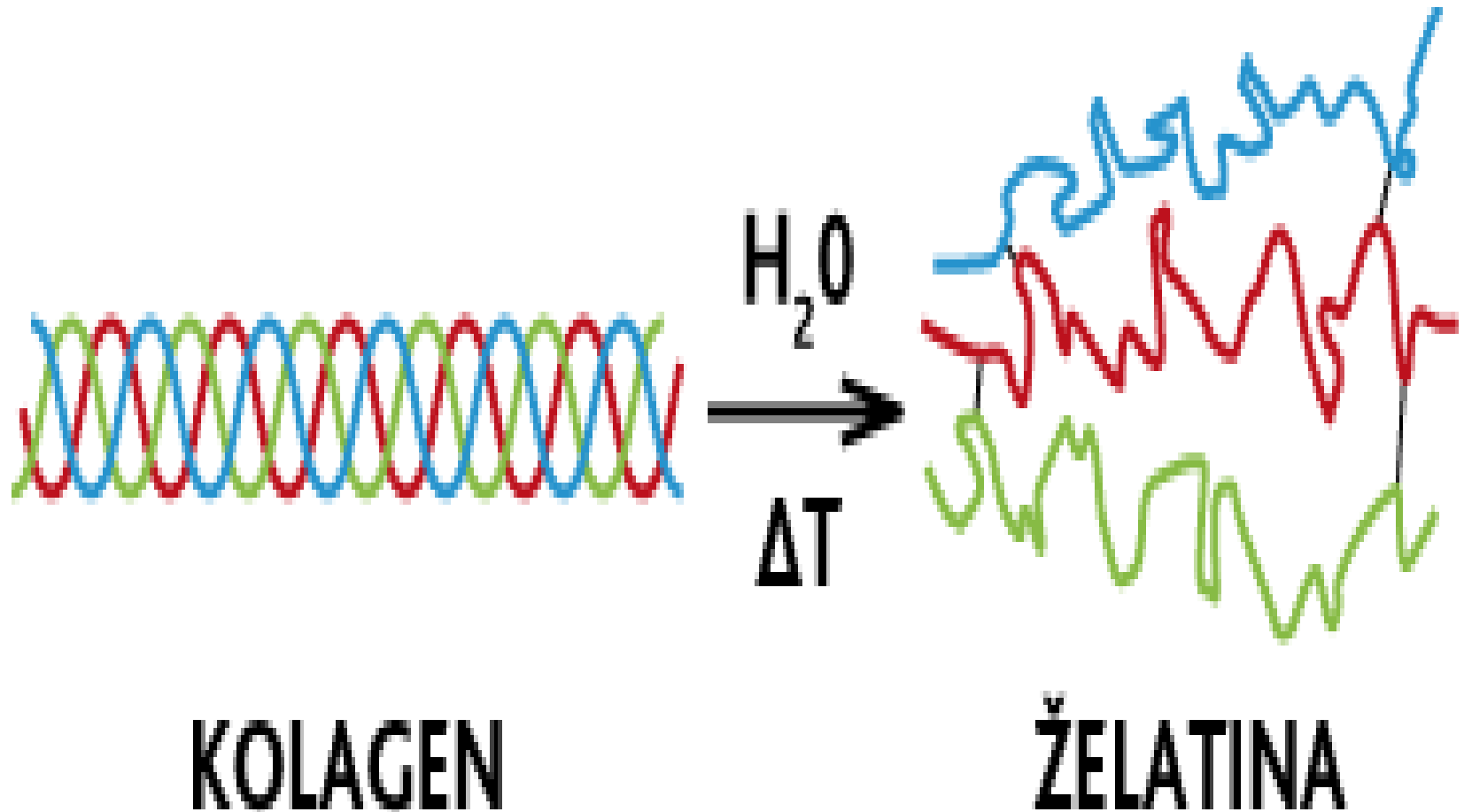
5. 11. 2014

PŘÍRODNÍ POLYMERY PŘF MU  
10 2014 BÍLKOVINNÁ VLÁKNA I

40



# Výroba želatiny a klišu základní schéma



## I. príklad varenia gleja a želatíny

Parametre	Poradie vylúhovania			
	1	2	3	4
Výrobok	Jedlá a fotografická želatína	Želatína I. akosti	Želatína II. akosti	Technická želatína a glej
Teplota (°C)	50 až 55	60 až 65	70 až 75	85 až 100
Čas (h)	5	5	5	5
pH	5 až 7	5 až 7	5 až 7	5 až 7
Koncentrácia (%)	3 až 8	3 až 8	10	12 a viac

**Lepší suroviny & MÍRNĚJŠÍ PODMÍNKY > ŽELATINA**

**Horší suroviny & DRSNĚJŠÍ PODMÍNKY > KLIH**

Tabuľka 16 – 3b

## II. príklad varenia gleja a želatíny

Parametre	Poradie vylúhovania			
	1	2	3	4
Výrobok	Jedlá a fotografická želatína	Technická želatína	Glej	Glej
Teplota (°C)	65 až 70	80 až 85	95 až 100	100
Čas (h)	8	8	8	8
pH	5 až 7	5 až 7	5 až 7	5 až 7
Koncentrácia (%)	8	8	8	8

**SUROVINY:**

- **ODPAD Z KOŽELUŽEN (kůže a usně) > KOŽNÍ KLIH**
- **ODPAD Z JATEK (kosti) > KOSTNÍ KLIH**

# Výroba želatiny a klihu

## TECHNOLOGICKÉ KROKY

1. Praní klihovky (odstranění konzervantů –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) a okyselení na pH 6,2 – 6,5 pomocí HCl nebo  $\text{H}_2\text{SO}_4$
2. Vaření **želatiny a klihu** > přeměna kolagenu na GLUTINOVÝ roztok (! NE gluten!), **postupně v několika vařeních**, až zbyde jen cca. 2 – 5 % vsázky, např. odpadních kůží a usní
3. Filtrace – odstranění nečistot
4. Konzervace a bělení –  $\text{SO}_2$  nebo  $\text{H}_2\text{O}_2$
5. Zahušťování v odparce
6. Ochlazení a formování > KLIHOVÁ GALERTA
7. Sušení na obsah vody 12 – 15 %
8. Sekání na kostičky nebo mletí na drť

# **Výroba želatiny a klihu**

## **TECHNOLOGICKÉ ODPADY**

- 1. KOŽNÍ TUK > rafinace > prodej nebo výroba mýdla**
- 2. Odfiltrované nečistoty > bioplyn nebo skládka nebo spalování**

# Výroba klišu PŘÍKLAD SORTIMENTU I TANEX Vladislav

**Kožní kliš a technická želatina** je směs glutinu a menšího množství jeho štěpných produktů. Vyrábí se vyluhováním nečinných kůží a kožních odpadů teplou vodou. Kliš je dodáván v zrnité konzistenci s nepravidelnou velikostí zrn a to drcený (průměr zrn cca 1,5 - 2,5 mm) a nedrcený (průměr zrn cca 3,5 - 4,5 mm). Používá se k různým účelům v textilním, chemickém, dřevařském, papírenském a polygrafickém průmyslu.

# Výroba klišu PŘÍKLAD SORTIMENTU II

## TANEX Vladislav



### TECHNICKÁ ŽELATINA

Bod tání:	31 °C
Báze:	kožní kliš v suchém stavu
Barva:	světle žlutá
Charakter filmu:	tvrdý
Viskozita:	3 - 5,5 Engler (min)
Popel:	do 1 - 2 %
Pracovní teplota:	60 - 80 °C
Obsah vody:	do 14 % (max)
Pokles viskozity:	10 -15 (max)
pH 1% roztoku:	6,5 - 7,2
Pevnost gelu:	200 - 350 Bloom/g (min)
Obsah tuku :	0,3 - 0,5 %

# Výroba klišu PŘÍKLAD SORTIMENTU III

## TANEX Vladislav

### SIRKÁRENSKÝ KLIH

Bod tání:	31 °C
Báze:	kožní kliš v suchém stavu
Barva:	žlutá až tmavohnědá
Charakter filmu:	tvrdý
Viskozita:	min. 5 Engler (min)
Popel:	1 - 2 %
Pracovní teplota:	60 - 80 °C
Obsah vody:	do 14 % (max)
Pokles viskozity:	10 - 15 (max)
pH 1% roztoku:	6,5 - 7,2
Pevnost gelu:	280 - 340 Bloom/g (min)
Obsah tuku :	0,3 - 0,5 %

# Výroba klišu PŘÍKLAD SORTIMENTU III

## TANEX Vladislav

**S vysokou  
PĚNIVOSTÍ  
& NÍZKÝM  
OBSAHEM  
TUKU**

<b>SIRKÁRENSKÝ KLIH</b>	
Bod tání:	31 °C
Báze:	kožní kliš v suchém stavu
Barva:	žlutá až tmavohnědá
Charakter filmu:	tvrdý
Viskozita:	min. 5 Engler (min)
Popel:	1 - 2 %
Pracovní teplota:	60 - 80 °C
Obsah vody:	do 14 % (max)
Pokles viskozity:	10 - 15 (max)
pH 1% roztoku:	6,5 - 7,2
Pevnost gelu:	280 - 340 Bloom/g (min)
Obsah tuku :	0,3 - 0,5 %



# Výroba klihu **PŘÍKLAD SORTIMENTU IV** **TANEX Vladislav**

## **KLIH TOPAZ SPECIÁL**

Bod tání:	31 °C
Báze:	kožní klich v suchém stavu
Barva:	žlutá až tmavohnědá
Charakter filmu:	tvrdý
Viskozita:	5 - 6 Engler (min)
Popel:	do 3 %
Pracovní teplota:	60 - 80 °C
Obsah vody:	do 15 % (max)
Pokles viskozity:	10 - 15 (max)
pH 1% roztoku:	6 - 7,5
Pevnost gelu:	280 - 340 Bloom/g (min)
Obsah tuku :	4 %

# **Výroba klišu PŘÍKLAD DALŠÍHO SORTIMENTU**

## **TANEX Vladislav**

- 1. KRÁLIČÍ KLIH**
- 2. TOPAZ I - pro náročné zákazníky**
- 3. TOPAZ II - NEJPRODÁVANĚJŠÍ DRUH**
- 4. Kožní kliš K2 – náhrada kostního klišu**

### **KOŽNÍ versus KOSTNÍ kliš**

- Kožní kliš dává lepší vlastnosti**

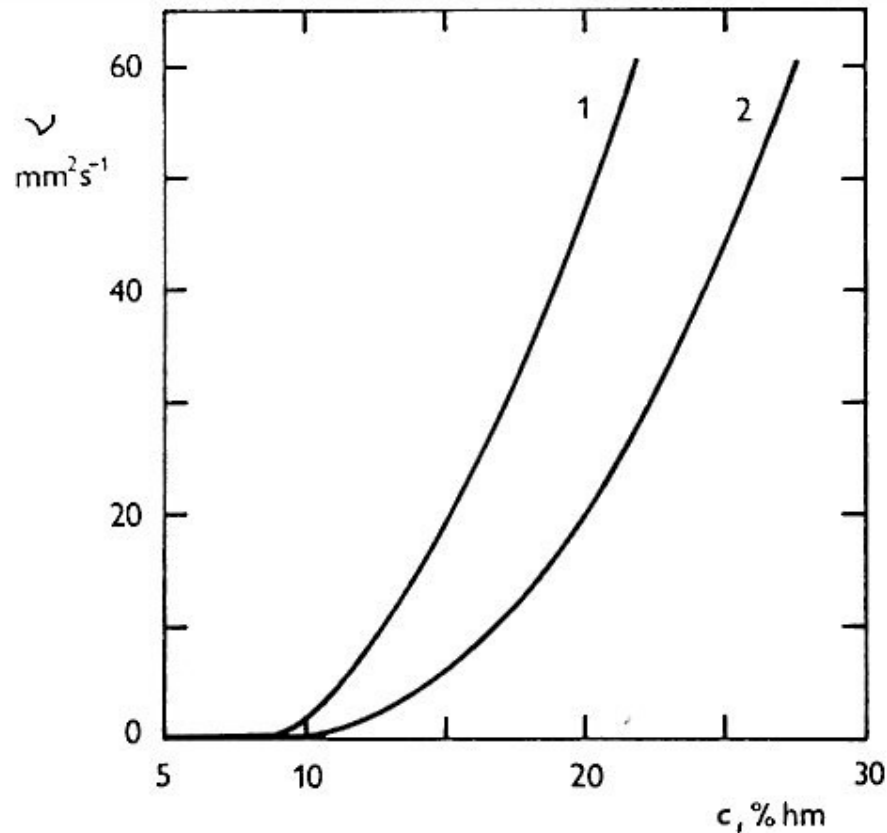
### **POSTUPNÉ VAŘENÍ KLIHU**

- První vaření dává nejlepší kliš, protože dlouhé makromolekuly kolagenu jsou nejméně hydrolyzované na kratší makromolekuly**

# **Klih & ŽELATINA a KONZERVÁTOR – RESTAURÁTOR I**

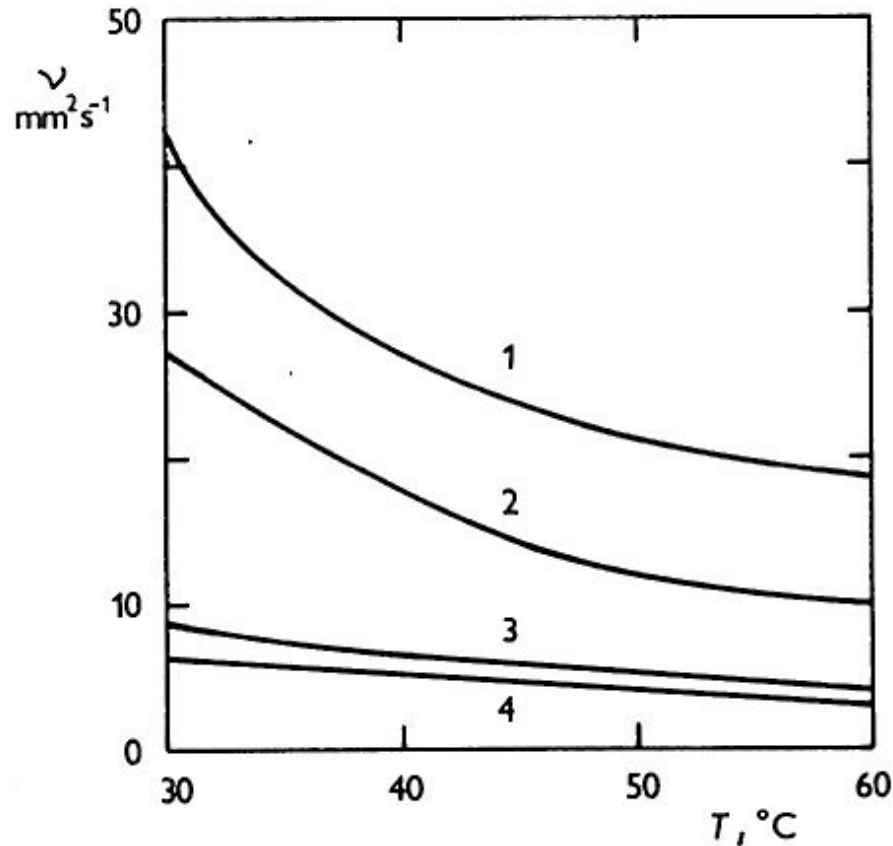
- **ŽELATINA OBSAHUJE MÉNĚ NÍZKOMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK NEŽ KLIH**
- **Do 20°C želatina ve vodě jen silně botná**
- **Želatina botná víc než klihy**
- **Nad 35 °C tvoří želatina viskózní roztoky**
- **Po ochlazení roztoků vytváří želatina GEL již při nízké koncentraci pod 1 % hmot.**
- **Vlivy na viskozitu mají i soli či formaldehydu (TEN VYTVÁŘÍ NEROZPUSTNÉ GELY)**
- **Podobná je reakce s ionty Al, Cr a Fe > činění kůží**
- **Nadměrným zahříváním nad 35 °C klesá MW a tím i viskozita a zhoršují se vlastnosti**

# Klíh & ŽELATINA a KONZERVÁTOR – RESTAURÁTOR II



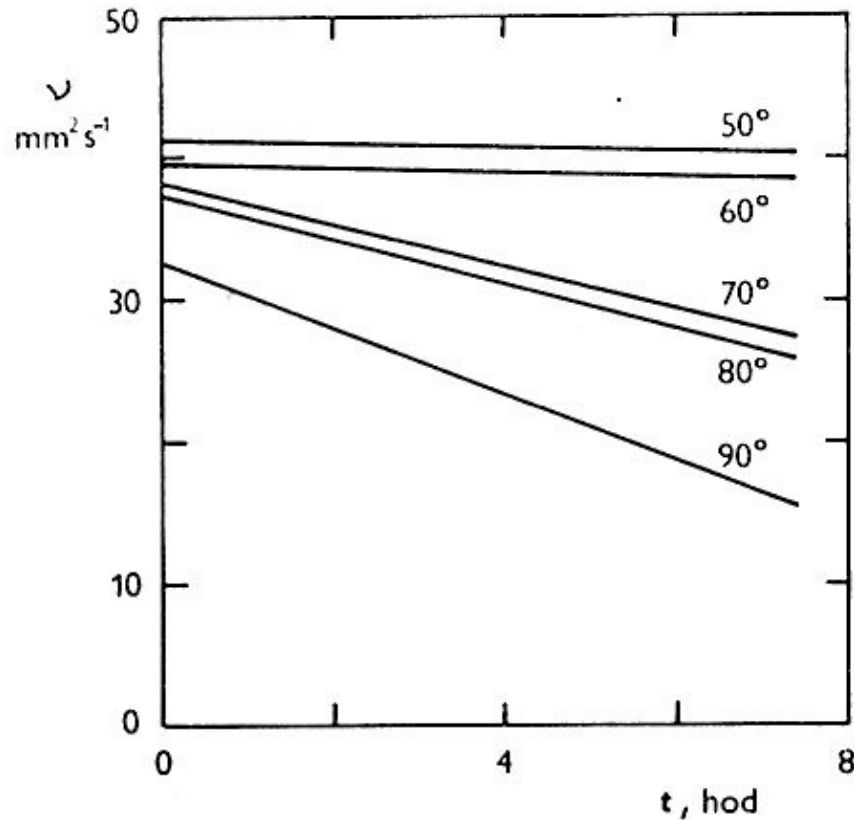
Obr. 11 Závislost kinematické viskozity  $\eta$  vodného roztoku klihu na koncentraci  $c^5$ . 1 – kožní klíž, 2 – kostní klíž.

# Klih & ŽELATINA a KONZERVÁTOR – RESTAURÁTOR III



**Obr. 12** Závislost kinematické viskozity  $\eta$  vodných roztoků klišu na teplotě  $T^{\circ}$ . 1–17,75 % roztok kožního klišu, 2–15 % roztok kožního klišu, 3–17,75 % roztok kostního klišu, 4–15 % roztok kostního klišu.

# Klih & ŽELATINA a KONZERVÁTOR – RESTAURÁTOR IV



Obr. 13 Závislost kinematické viskozity  $\eta$  na době zahřívání  $t$  při různých teplotách vodného roztoku kožního klišu <sup>5</sup>.

# **Klih & ŽELATINA a KONZERVÁTOR – RESTAURÁTOR V**

## **HLAVNÍ PARAMETRY KVALITY želatiny a klihu**

- **Viskozita roztoku > vyšší viskozita > pevnější spoj**
- **Pevnost gelu**

# Klih & ŽELATINA a KONZERVÁTOR – RESTAURÁTOR VI

- Lepení dřeva,
  - Knižní vazba,
  - Pojivo barev,
  - Podklady pod malbu
  - Pojení netkaného textilu
- 
- Fotografické desky a filmy
  - Odlévací formy
  - Podklady pro zlacení



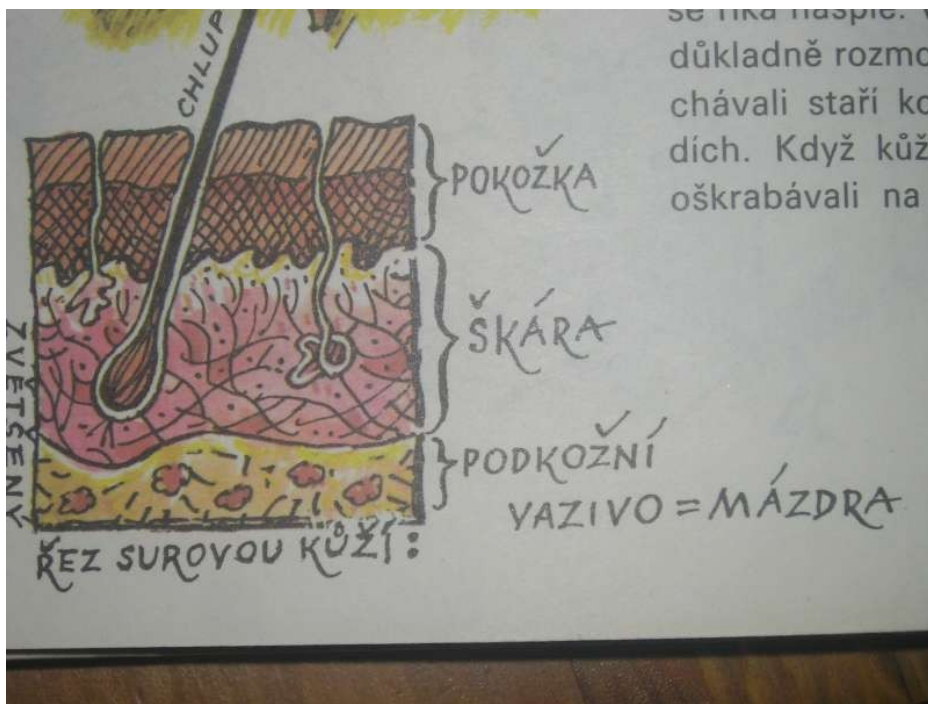
# **3. Koželužství**

## **3.1 Kůže versus useň**

## **3.2 Postup činění kůží**

# **3. 1 Kůže versus useň**

# Kůže versus useň



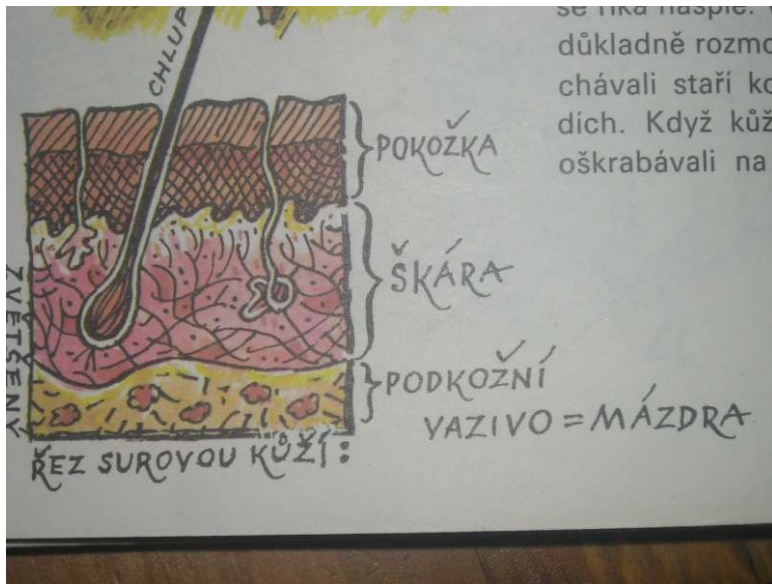
**KŮŽE = TO CO SE ZÍSKÁ PO USMRCENÍ ZVÍŘETE**

**USEŇ = ZPRACOVANÁ KŮŽE**

**PRO VÝROBU USNĚ JE VÝZNAMNÁ ŠKÁRA.**

**POKOŽKA I PODKOŽNÍ VAZIVO SE ODSTRAŇUJÍ V PRŮBĚHU ZPRACOVÁNÍ**

# Složení kůže



- **bílkoviny**
  - **fibrilární (kolagen)**
  - **globulární (např. albumin, odstraňují se před činěním)**
- **tuky**
- **voda**
- **anorganické látky**

**ZPRACOVANÍ KŮŽE na USEŇ = ČINĚNÍ KŮŽE**

# Kůže – SLOŽENÍ ŠKÁRY

- **KOLAGEN**
  - VLÁKNA VYTVÁŘEJÍ **TROJROZMĚRNOU STRUKTURU**
- **POVRCHOVÁ VRSTVA ŠKÁRY = PAPILÁRNÍ VRSTVA**
- **Spodní vrstva škály = RETIKULÁRNÍ VRSTVA**
- **Poměr tloušťek PAPILÁRNÍ versus RETIKULÁRNÍ vrstvy určuje kvalitu kůže a u různých živočichů se liší**

# TEPLOTA SMRŠTĚNÍ Kůže VERSUS USEŇ

Tabulka 23 Teplota smrštění kolagenu a různě činěných usní

Druh činění	Teplota smrštění $T_s$ (°C)
nečiněný kolagen	58 – 68
jirchářství	49 – 63
zámišové činění	50 – 65
formaldehydové činění	63 – 73
třísločinění	70 – 87
zásadité činění hlinité	74 – 81
zásadité činění chromité	77 – 100

## TEPLOTA SMRŠTĚNÍ

**Uvolnění vodíkových vazeb mezi vlákny kolagenu  
vlivem zvýšené teploty a smrštění takto  
uvolněných vláken**

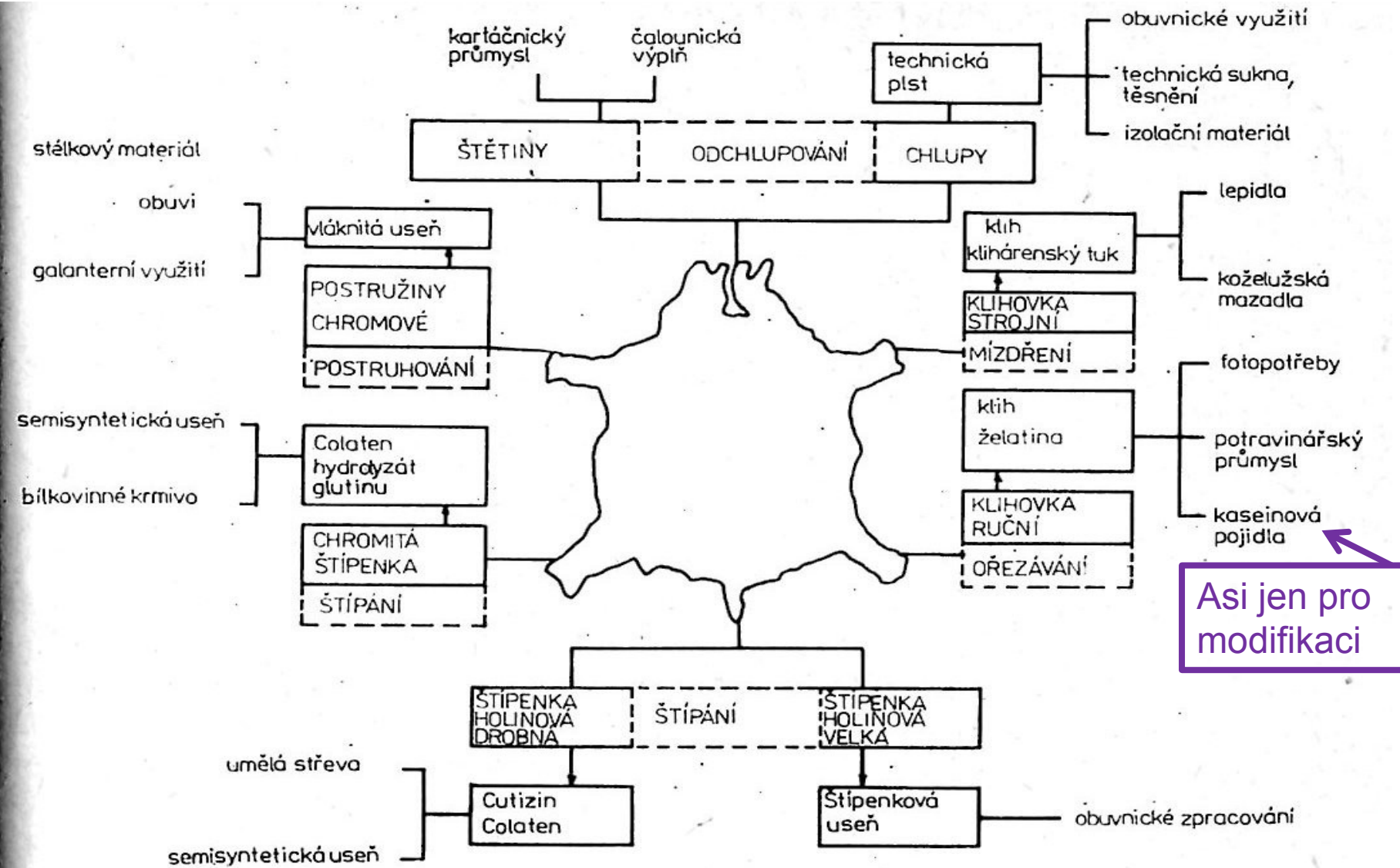
**Tento proces je NEVRATNÝ**

## Kůže VERSUS USEŇ

- **USEŇ** je ve vlhkém prostředí odolnější vůči mikroorganismům
- **USEŇ** má vyšší chemickou stabilitu, méně botná ve vodě
- **USEŇ** má lepší a výhodnější mechanické vlastnosti a v suchém stavu je měkká a vláčná
- **USEŇ** má vyšší **TEPLOTU SMRŠTĚNÍ**

## **3.2 Postup činění kůží**





Obr. 66. Schéma zpracování koželužských odpadů po mechanickém opracování kůží, holiny a po postruhování

## Poklad pod splavem

Brněnská ulice Koliště byla již od středověku součástí čtvrti nazývané Koželužská. Jak sám název této mimořádné lokality napovídá, nešlo o součást samotného „vnitřního“ města, ale jeho předměstí. Koželuhové totiž pracovali s močí, jejich řemeslo silně zapáchalo, a proto jim byl vykázán prostor co nejdále od ostatních.

Osídlení v těchto místech se kontinuálně vyvíjí již více než sedm stovek let. Výzkum, který

archeologové pro tento rok v listopadu ukončili, doložil neuvěřitelný stavební rozmach od nejstarší dřevohlinité fáze z období středověku až po zástavbu z 19. století, která zde přetrvala až do počátku 21. století. Největším překvapením byly nálezy v nánosích písku pod splavem. Jednalo se o předměty ze železa a drahých kovů, a to včetně mincí, hracích žetonů a šperků. Na další objevy si do jara počkáme.



**V Brně máme ulice JIRCHÁŘSKÁ a KOŽELUŽSKÁ**

# POSTUP zpracování kůže na **USEŇ**

1. Konzervování
2. Máčení
3. Loužení
4. Odchlupování
5. Mízdření
6. Odvápňování
7. Moření
- 8. ČINĚNÍ**
9. Mazání (tukování)

# KOLAGEN – PŘÍČNÉ VAZBY IN VITRO 1

## 9.5.2 Priechne väzby v kolagéne in vitro

Technicky významné modifikačné reakcie kolagénu majú praktické uplatnenie v technológii kože, vo výrobe kožušín, umelých čriev, semisyntetických usní, ako aj pri zušľachťovaní želatíny. Pri týchto modifikáciách kolagénu ide o nevratné priečnoväzbové interakcie v kolagéne účinkom difunkčných a polyfunkčných vyčisňujúcich látok, v dôsledku čoho nastávajú v kolagéne fyzikálne aj chemické zmeny. Keď je činiaca látka viazaná jednobodovo na jednu funkčnú skupinu alebo intramolekulovo, má funkciu aktívneho plnidla, ale neprejavuje sa na zvýšení hydrotermálnej stability charakterizovanej hodnotou  $T_s$  (teplotou zmraštenia).

Činiace látky môžeme rozdeliť do dvoch základných skupín:

# KOLAGEN – PŘÍČNÉ VAZBY IN VITRO

## JSOU CHEMICKOU PODSTATOU ČINĚNÍ KŮŽE NA USEŇ

a) **anorganické zlúčeniny** — koordinačné zlúčeniny Cr, Al, Zr, Fe, soli kovov vzácnych zemín, izopolykyseliny a heteropolykyseliny Si, P, W, Mo;

b) **organické zlúčeniny** — rastlinné triesloviny, syntány, aldehydy, chinóny, tuky, sulfochloridy, niektoré syntetické polyméry.

Činenie kolagénu ťažkými kovmi, aldehydmi a chinónmi možno porovnávať s priečnymi väzbami vyskytujúcimi sa in vivo. Najpraktickejší význam majú soli chrómu a zirkónia, z organických zlúčenín triesloviny, syntány a aldehydy. Vzhľadom na širokú paletu činiacich látok používaných v priemyselnej praxi budeme si všímať iba soli chrómu a zirkónia, potom triesloviny, aldehydy a chinóny, ktoré sa používajú pri základných spôsoboch činenia.

# Činění kůže na USEŇ

**Činění kůže** je **CHEMICKÁ OPERACE**, kdy reagují funkční skupiny **KOLAGENU** s **ČINÍCÍ LÁTKOU**

## ČINÍCÍ LÁTKY

1. **TŘÍSLOVINY (HYDROLYZOVATELNÉ NEBO KONDENZOVANÉ)**
2. **KAMENCE (SÍRANY HLINITO-DRASELNÉ)**
3. **CHROMITÉ SLOUČENINY**

# **ČINĚNÍ kůže na USEŇ**

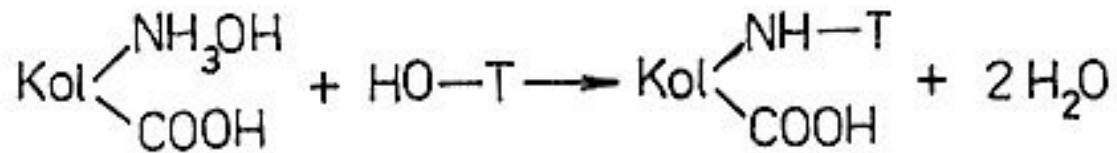
**Podobnost s VULKANIZACÍ kaučuku na  
PRYŽ**

**Činění kůže je CHEMICKÁ OPERACE  
(REAKCE), kdy reagují funkční skupiny  
KOLAGENU s ČINÍCÍ LÁTKOU a vytvářejí  
SÍŤ MEZI MAKROMOLEKULAMI  
KOLAGENU**

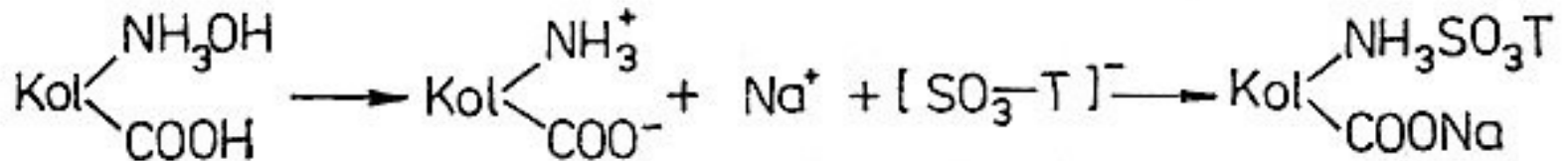
**VULKANIZACE kaučuku na PRYŽ je  
CHEMICKÁ OPERACE (VULKANIZACE)  
vytvářející SÍŤ MEZI  
MAKROMOLEKULAMI POLYIZOPRENU**

# TŘÍSLOČINĚNÍ kůže na USEŇ 1

**PODSTATOU** je interakce  $-OH$  nebo  $SO_3^-$  skupin  
třísloviny s postranními skupinami v řetězci  
**KOLAGENU** za vytvoření **VODÍKOVÝCH VAZEB**

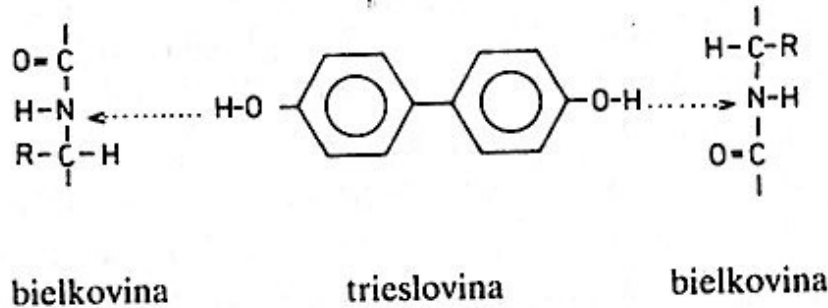


nebo v případě syntetických tříslovin (znázorněno iontově):



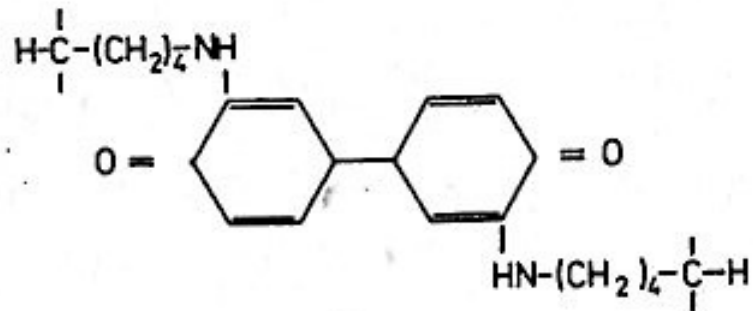


# TŘÍSLOČINĚNÍ kůže na USEŇ 2

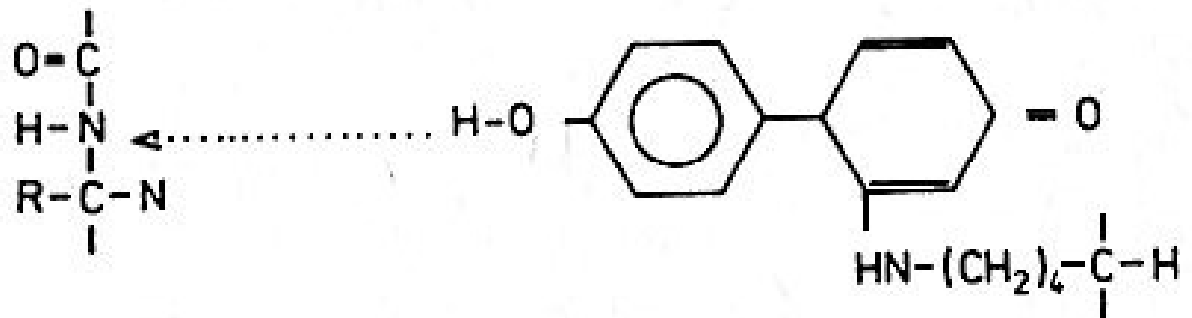


**Vazba VODÍKOVÁ s  
IMIDOSKUPINAMI**

**Vazba kovalentní  
CHINONU s  
AMINOSKUPINAMI**

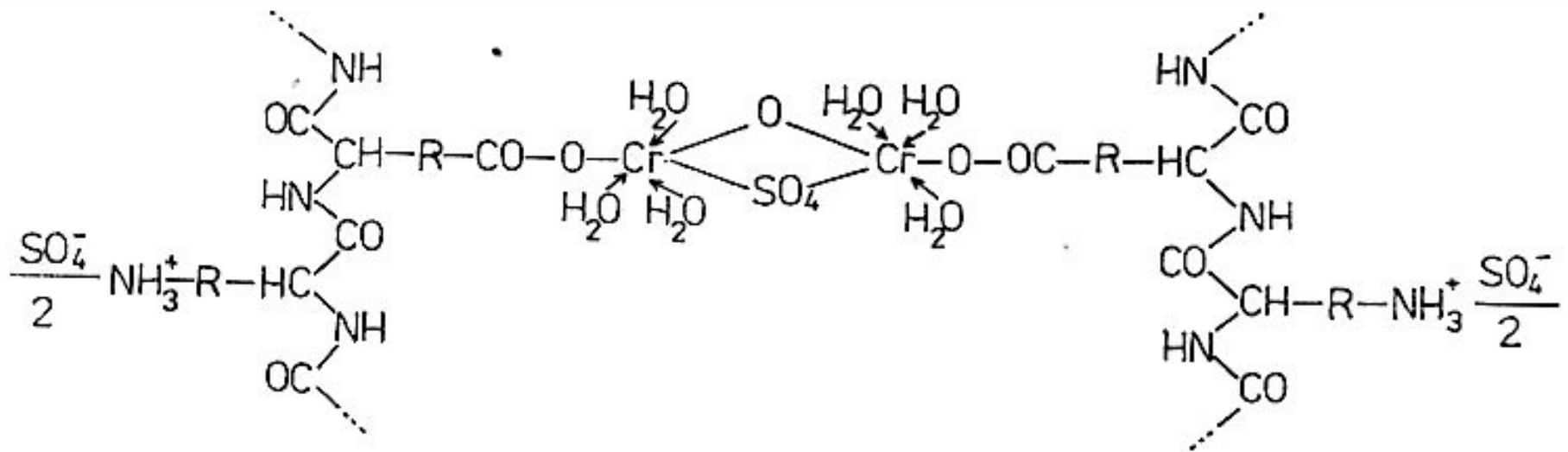


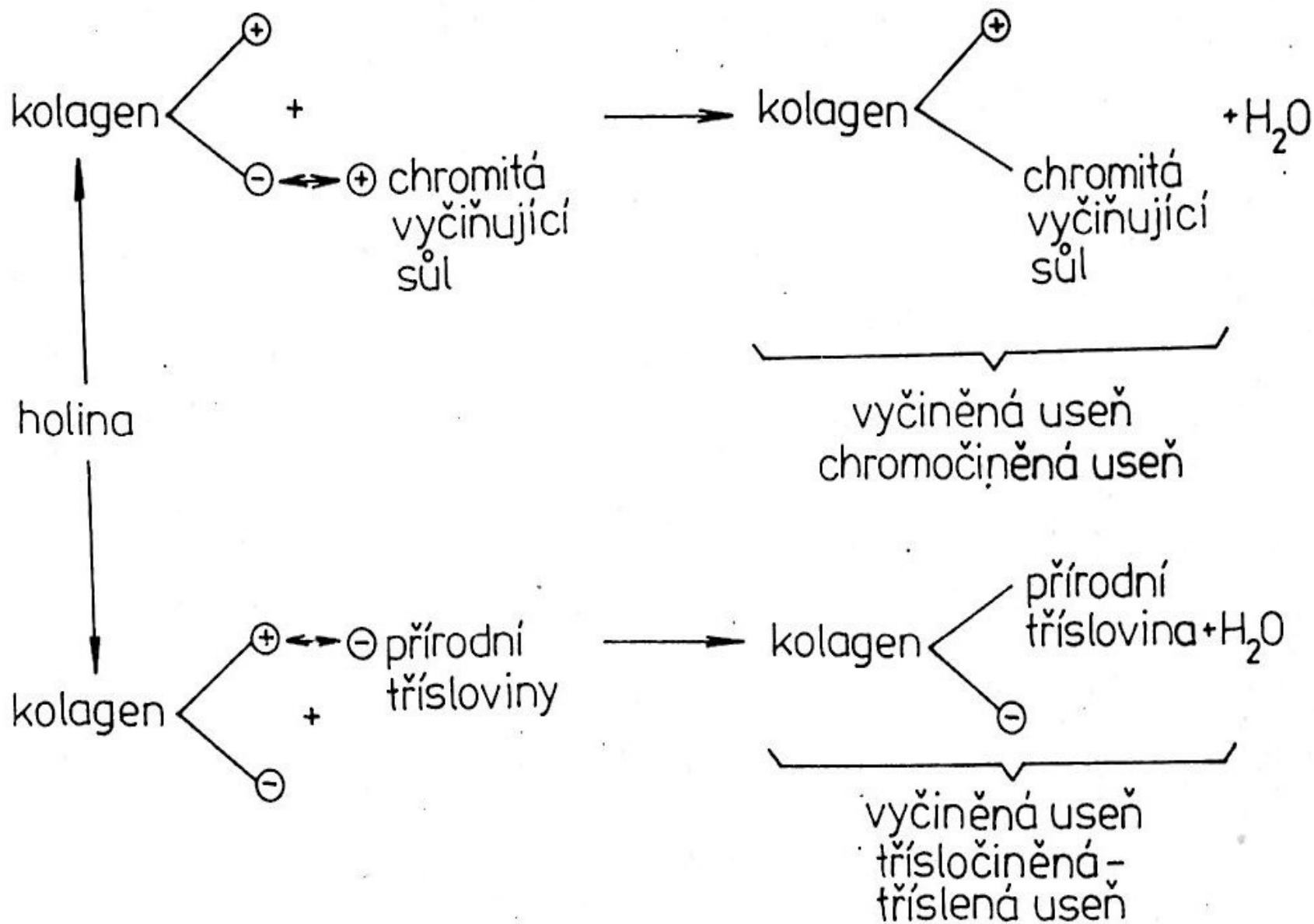
**Vazba kovalentní  
CHINONU s  
AMINOSKUPINAMI  
+ Vazba  
VODÍKOVÁ s  
IMIDOSKUPINAMI**

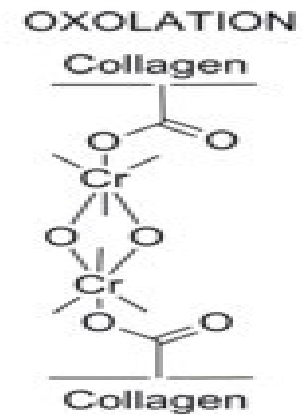
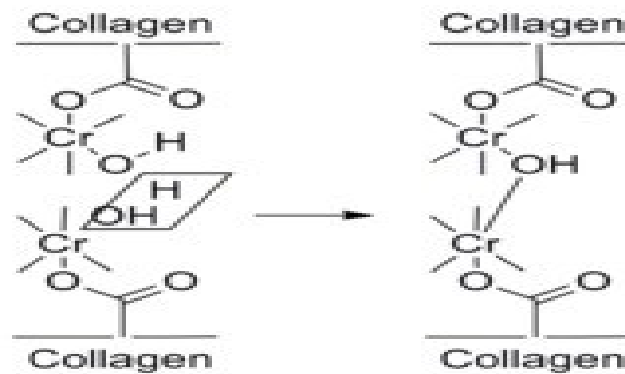
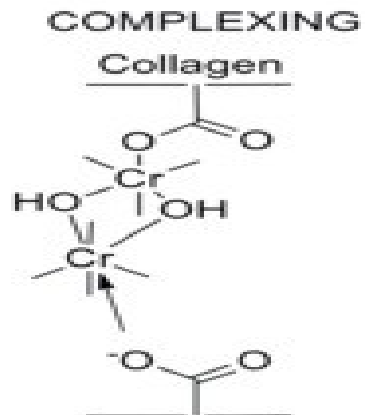
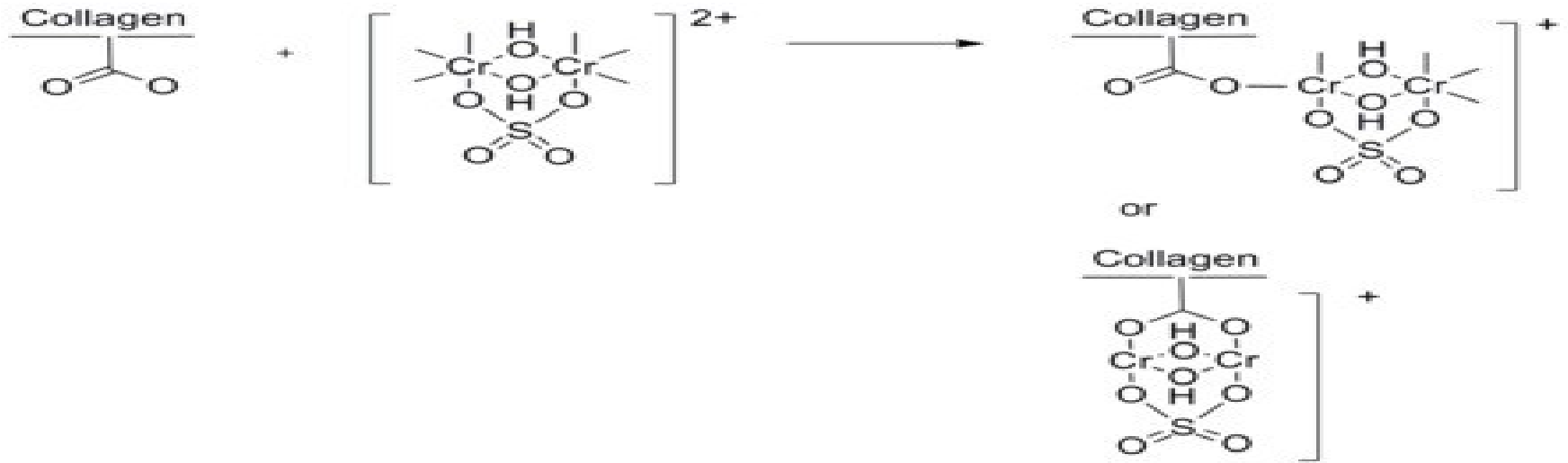


# CHROMOČINĚNÍ kůže na USEŇ 1

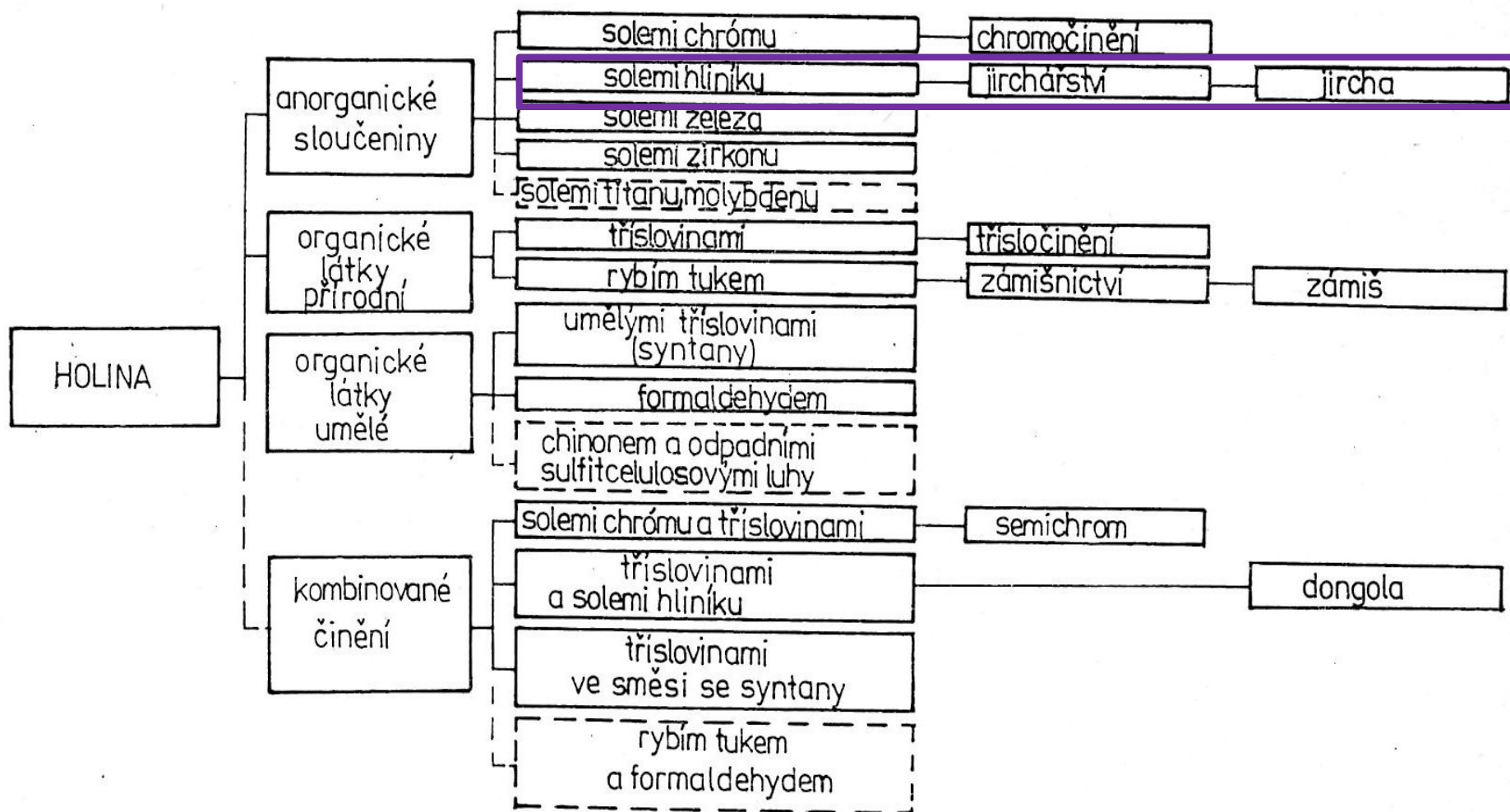
PODSTATOU je interakce **-COOH KOLAGENU** za vytvoření NA **KOMPLEXNÍ SLOUČENINU CHRÓMU**







# KAMENCOVÉ ČINĚNÍ kůže na USEŇ



Obr. 56. Přehled vyčiňujících látek a způsobů vyčiňování