

PŘÍRODNÍ POLYMERY

Bílkovinná vlákna I - KOLAGEN

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

Časový plán

LEKCE	téma
1	Úvod do předmětu - Struktura a názvosloví přírodních polymerů, literatura
2	Deriváty kyselin, - přírodní pryskyřice, vysýchavé oleje, šelak
3	Vosky
4	Přírodní gumy, Polyterpeny – přírodní kaučuk, získávání, zpracování a modifikace
5	Polyfenoly – lignin, huminové kyseliny
6	Polysacharidy I – škrob
8.11. & 15. 11.	Polysacharidy II – celulóza
22. 11.	Kasein, syrovátka, vaječné proteiny
29. 11. & 6. 12.	Bílkovinná vlákna I
13. & 20. 12.	Bílkovinná vlákna II
20. 12.	Identifikace přírodních látek
	Laboratorní metody hodnocení přírodních polymerů

**Bylo již probráno v
přednášce 8:
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

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. Vlákenné bílkoviny**
- 3. Výroba želatiny a klišu**
- 4. Koželužství**
 - 1. Kůže versus useň**
 - 2. Postup činění kůží**
- 5. Useň a konzervátor - restaurátor**

1. Zopakování základních pojmu týkajících se BÍLKOVIN (přednáška 8)

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 α a β

–Kolageny

2. Vlákennité bílkoviny

**Interakce v rámci
jedné
makromolekuly**

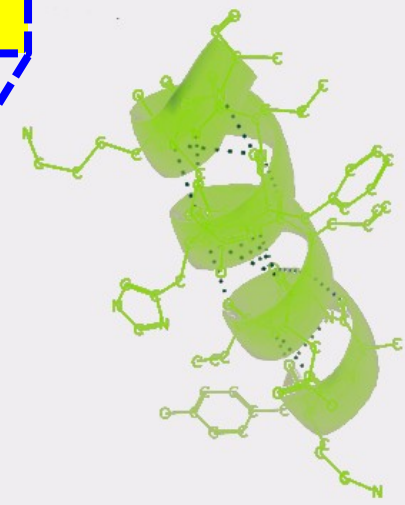
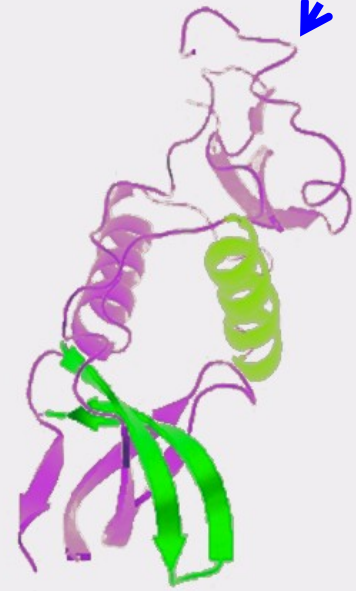
secondary structure

quarternary structure

tertiary structure



**Interakce v rámci
VÍCE
MAKROMOLEKUL**



α -helix

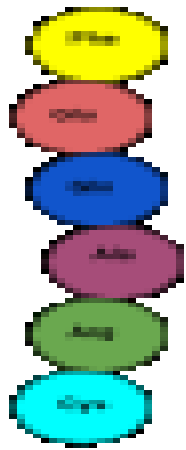
**Dvě možnosti -
struktury**

β -sheet

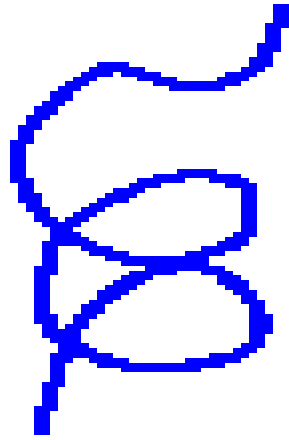
primary structure

Tyr-Lys- Ala-Ala-Val-Asp-Leu-Ser-His-Phe-Leu-Lys-Glu-Lys

Asp-Trp-Trp-Glu-Ala-Arg-Ser-Leu-Thr-Thr-Gly-Glu-Thr-Gly-Tyr-Pro-Ser



1

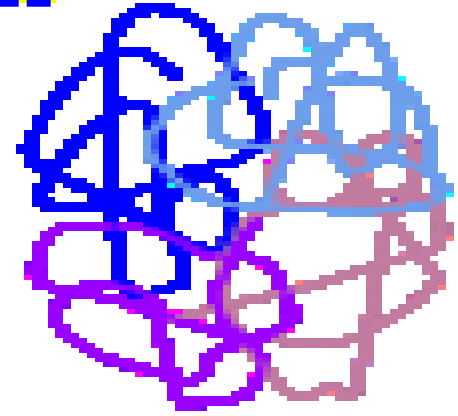


2

**Interakce v rámci
jedné makromolekuly**



3



**Interakce v rámci
VÍCE
MAKROMOLEKUL**

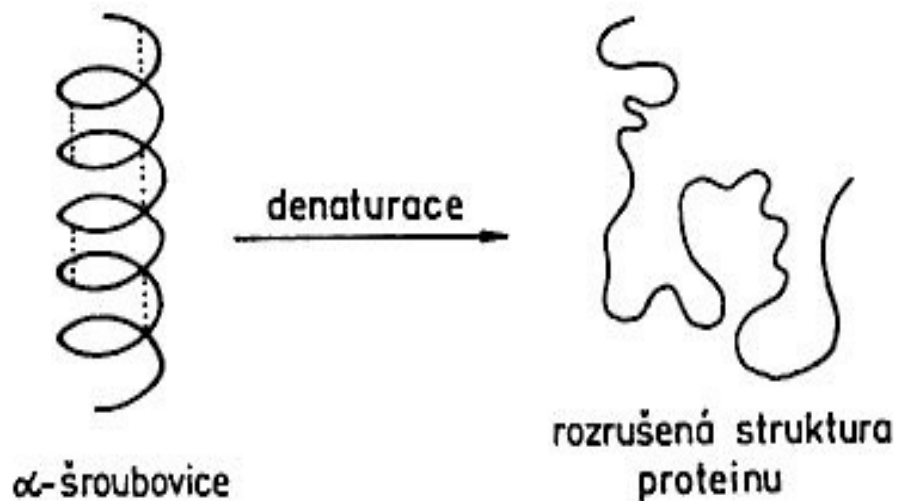
Functional proteins have four levels of structural organization:

- 1) Primary Structure : the linear structure of amino acids in the polypeptide chain
- 2) Secondary Structure : hydrogen bonds between peptide group chains in an alpha helix or beta
- 3) Tertiary Structure : three-dimensional structure of alpha helixes and beta helixes folded
- 4) Quaternary Structure : three-dimensional structure of multiple polypeptides and how they fit together

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



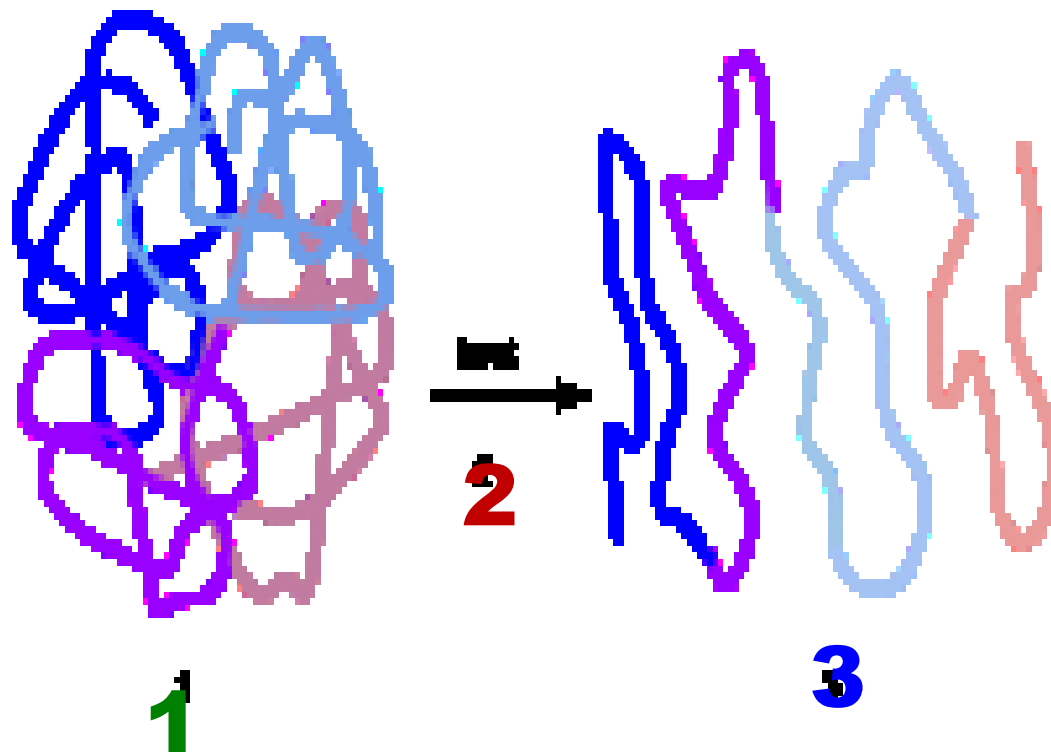
**DENATURACE
je ROZRUŠENÍ
STRUKTURY
BÍLKOVINY**

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

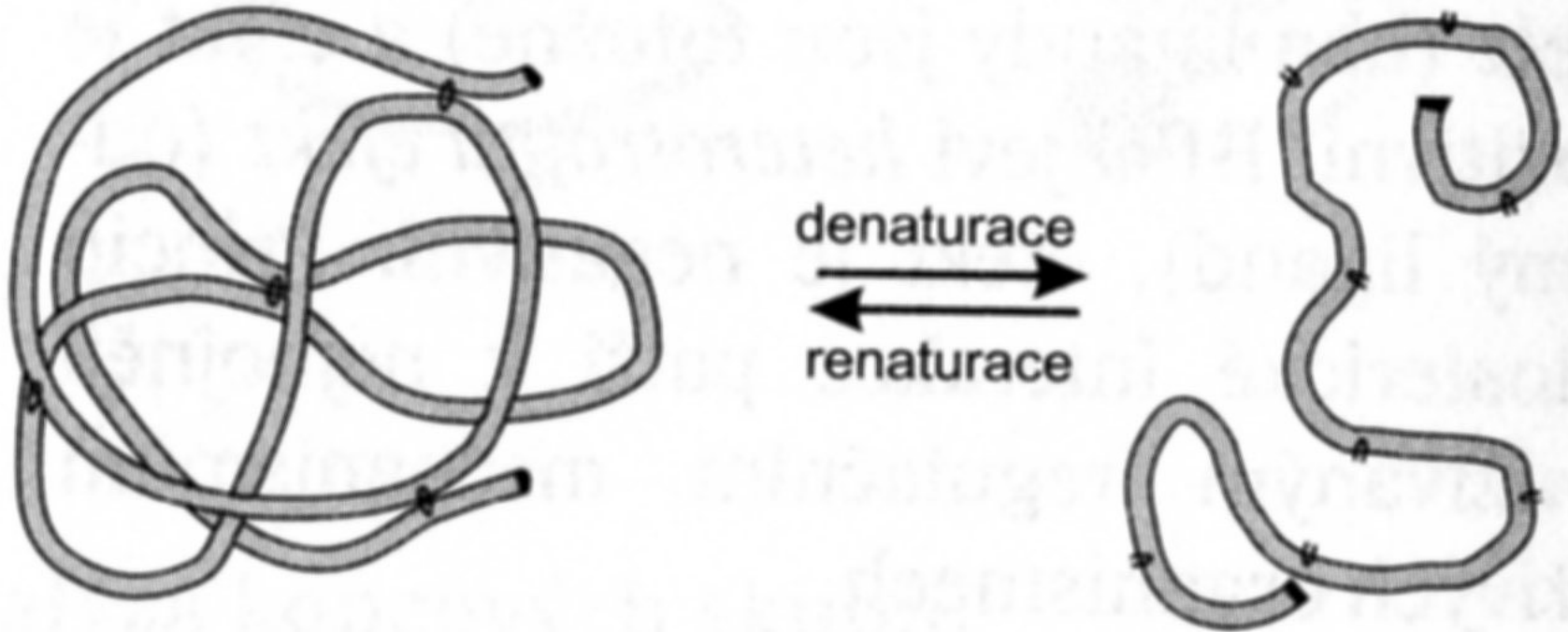
**KOAGULACE TEPLEM JE OBVYKLE
NEVRATNÁ**



Process of Denaturation:

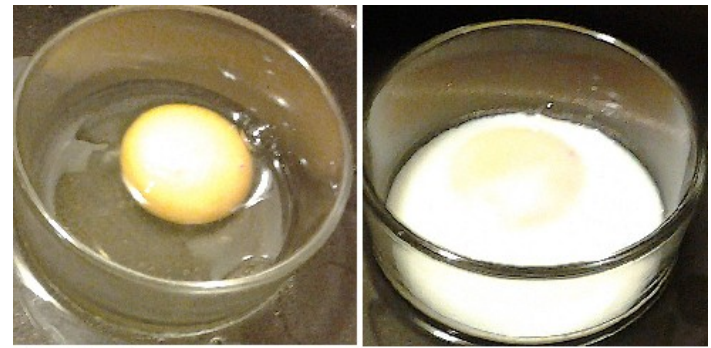
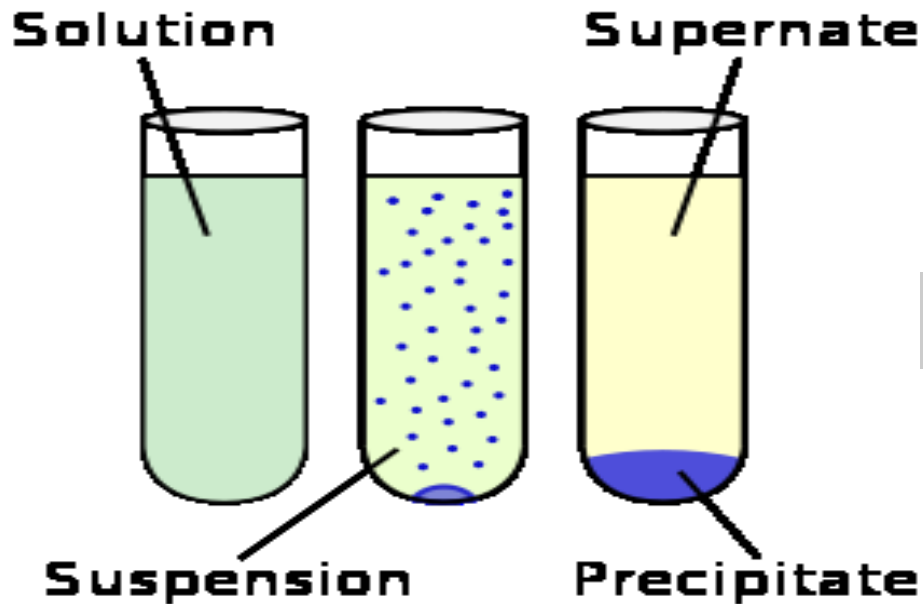
- 1) Functional protein showing a quaternary structure
- 2) when heat is applied it alters the intramolecular bonds of the protein
- 3) unfolding of the polypeptides (amino acids)

Proces **DENATURACE** MŮŽE být vratný > **RENATURACE**



Obrázek 22: Vratná denaturace globulárního proteinu s vyznačenými –S–S– vazbami

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.^[3] 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



KOAGULACE TEPEM



ANALOGIE se sponkami

IUPAC definition

Process of partial or total alteration of the native secondary, and/or tertiary, and/or quaternary structures of proteins or nucleic acids **resulting in a loss of bioactivity.**

Note 1:

Denaturation can occur when proteins and nucleic acids are subjected to **elevated temperature or to extremes of pH, or to nonphysiological concentrations of salt, organic solvents, urea, or other chemical agents.**

Note 2:

An enzyme loses its catalytic activity when it is denaturized.^[2]

Reversibility and irreversibility

In very few cases, denaturation is reversible (the proteins can regain their native state when the denaturing influence is removed). This process can be called renaturation.^[6]

This understanding has led to the **notion** that all the information needed for proteins to assume their native state was encoded in the primary structure of the protein, and hence in the **DNA** that codes for the protein, the so-called "**Anfinsen's thermodynamic hypothesis**".^[7]

One example of renaturation is that an egg white can be uncooked using vitamin C or sodium borohydride.^[8]

Příklady na vratnou a nevratnou KOAGULACI

VRATNÁ

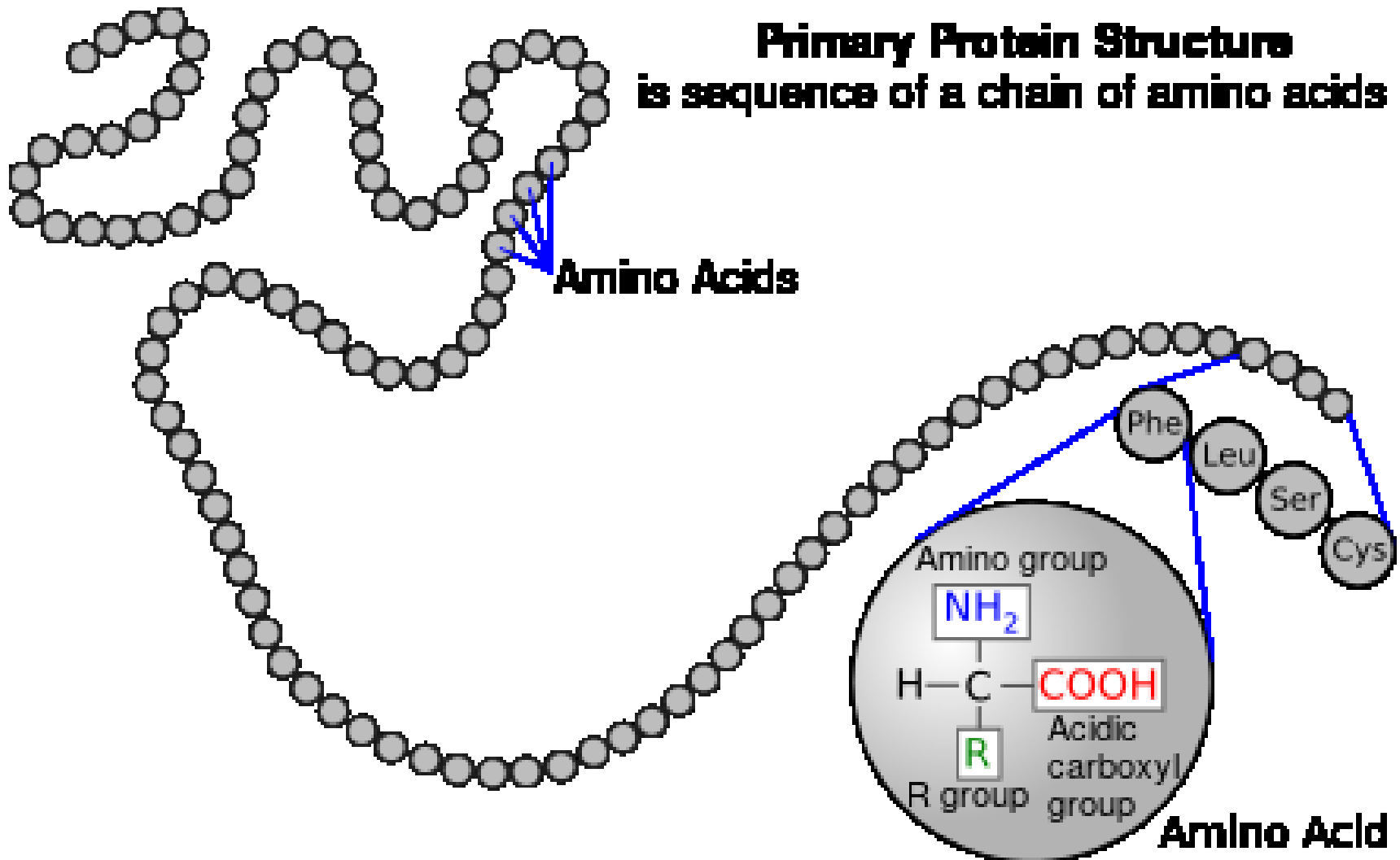
- ŽELATINA (tj. kolagen s nižší MW)
- ZVÝŠENÍ TEPLoty > ROZPOUŠTĚNÍ > SOL
- SNÍŽENÍ TEPLoty > ZTUHNUTÍ > GEL
- KOAGULAČNÍ TEPLOTA = teplota, kdy za dané koncentrace probíhá KOAGULACE, tj. přechod SOL >> GEL
snížením teploty

NEVRATNÁ

- VAJEČNÝ BÍLEK
- ZVÝŠENÍ TEPLoty (nad cca. 60 °C) > ZTUHNUTÍ > přechod SOL >> GEL
- KOAGULAČNÍ TEPLOTA = teplota, kdy za dané koncentrace probíhá KOAGULACE, tj. přechod SOL >> GEL
ZVÝŠENÍM teploty

PRIMÁRNÍ STRUKTURA proteinů I

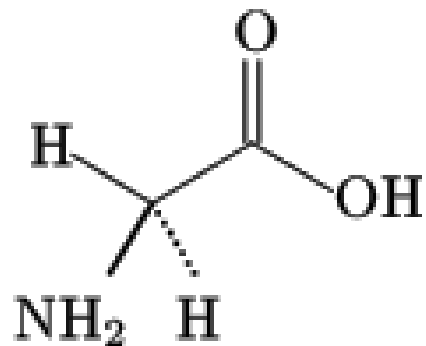
**Primary Protein Structure
is sequence of a chain of amino acids**



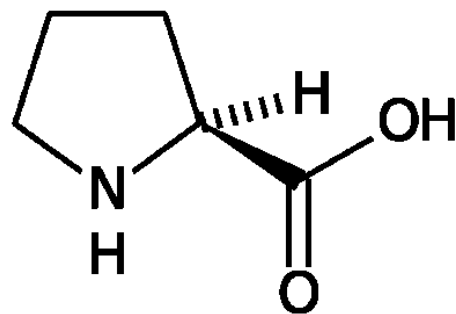
KOLAGEN jako příklad FIBRILÁRNÍCH PROTEINŮ

- KŮŽE, KOSTI, CHRUPAVKY, ŠLACHY, CÉVNÍ STĚNY, ROHOVKY, ...
- Glycin 27 %, prolin 15 %, sekvence (GLY-X-Y)_n
- 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

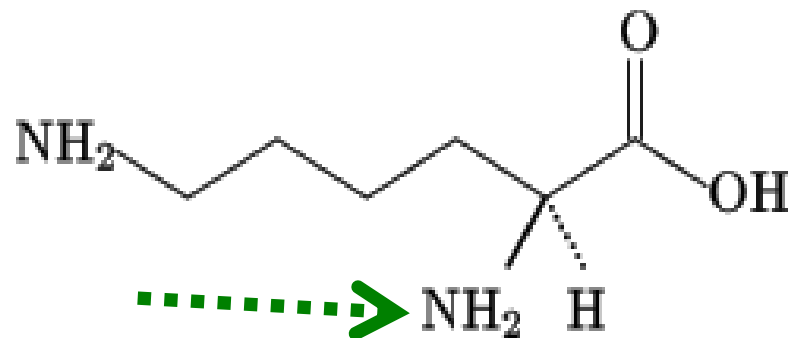
GLYCIN
(Gly, G)



PROLIN
(Pro, P)



LYSIN
(Lys, L)



**Tato skupina má význam pro PŘÍČNÉ VAZBY
molekul KOLAGENU**

PRIMÁRNÍ STRUKTURA proteinů II - KOLAGEN jako příklad (uvedeny počty jednotlivých aminokyselin v makromolekule)

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
Pro	129	113	121	107	61	97	118
Gly	330	336	333	350	310	319	322
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

22. 11. 2017

PRIMÁRNÍ STRUKTURA proteinů III KOLAGEN jako příklad

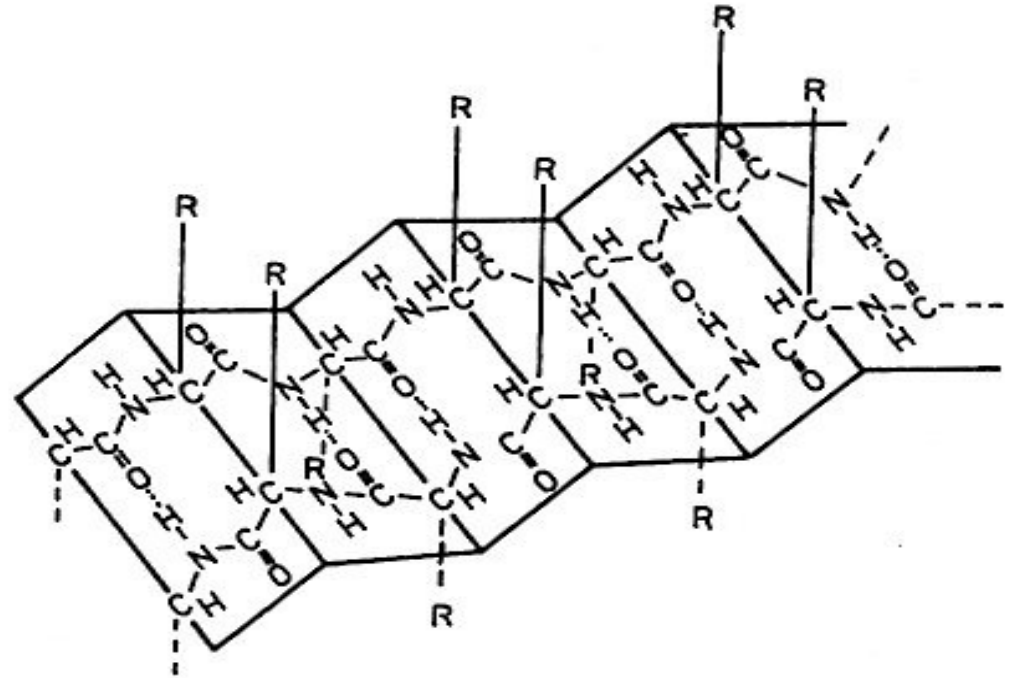
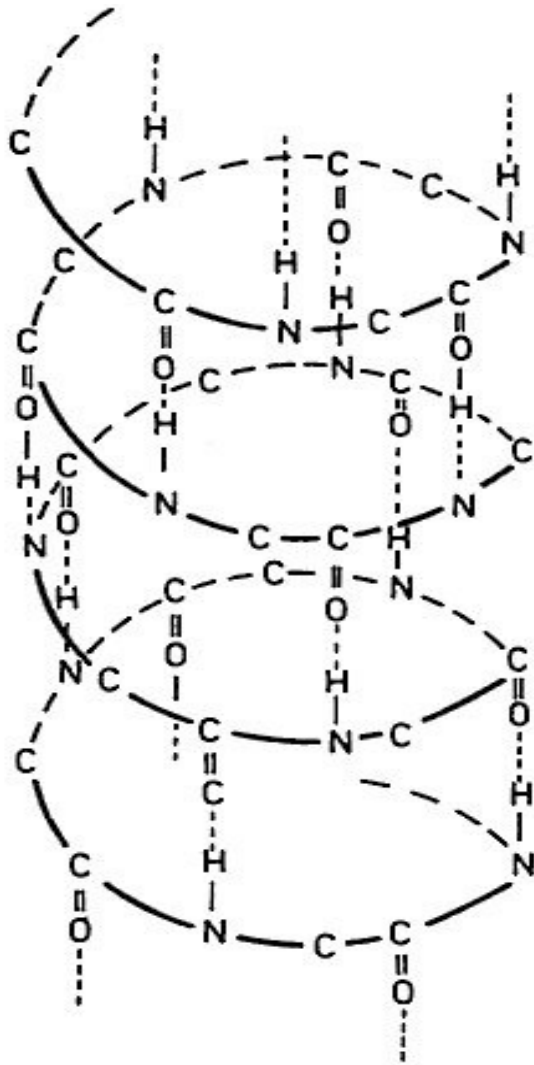
Typ	Molekulární složení	Výskyt
I	[alfa1(I)]2alfa2	V kůži, šlachách, kostech, aortě, plicích atd.
II	[alfa1(II)]3	Hyalinová chrupavka
III	[alfa1(III)]3	Stejně jako typ I, dříve se nazýval retikulín
IV	[alfa1(IV)]3	V bazálních membránách
V		V novotvarech apod.
VI		V intersticiální tkáni
VII		V tkáních 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-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-Gly-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 II



Obr. 6.4 Struktura složených listů bílkovin

Kolageny

◀ Obr. 6.3 α -Šroubovice (α -helix) bílkovin

SEKUNDÁRNÍ STRUKTURA proteinů II

KOLAGEN jako příklad

Uspořádání SEKUNDÁRNÍ STRUKTURY (α -helix, β - plošné uspořádání, statistické klubko) má vliv i na polohu pásů v IFČ.

Tabulka 6.9

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

struktura	amid I	amid II
α -helix	1650	1516
	1652	1546
β -struktura	1630	1530
	1645	1550
statistické klubko	1656	1535

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

Numericky je to ale stejné, jako OBVYKLÁ JEDNOTKA cm^{-1} . KOLAGEN je α -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** (α -helix, β -plošné uspořádání, statistické klubko) má vliv i na polohu pásů v IČ.

Tabulka 6.9

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

struktura	amid I	amid II
α -helix	1650	1516
	1652	1546
β -struktura	1630	1530
	1645	1550
statistické klubko	1656	1535

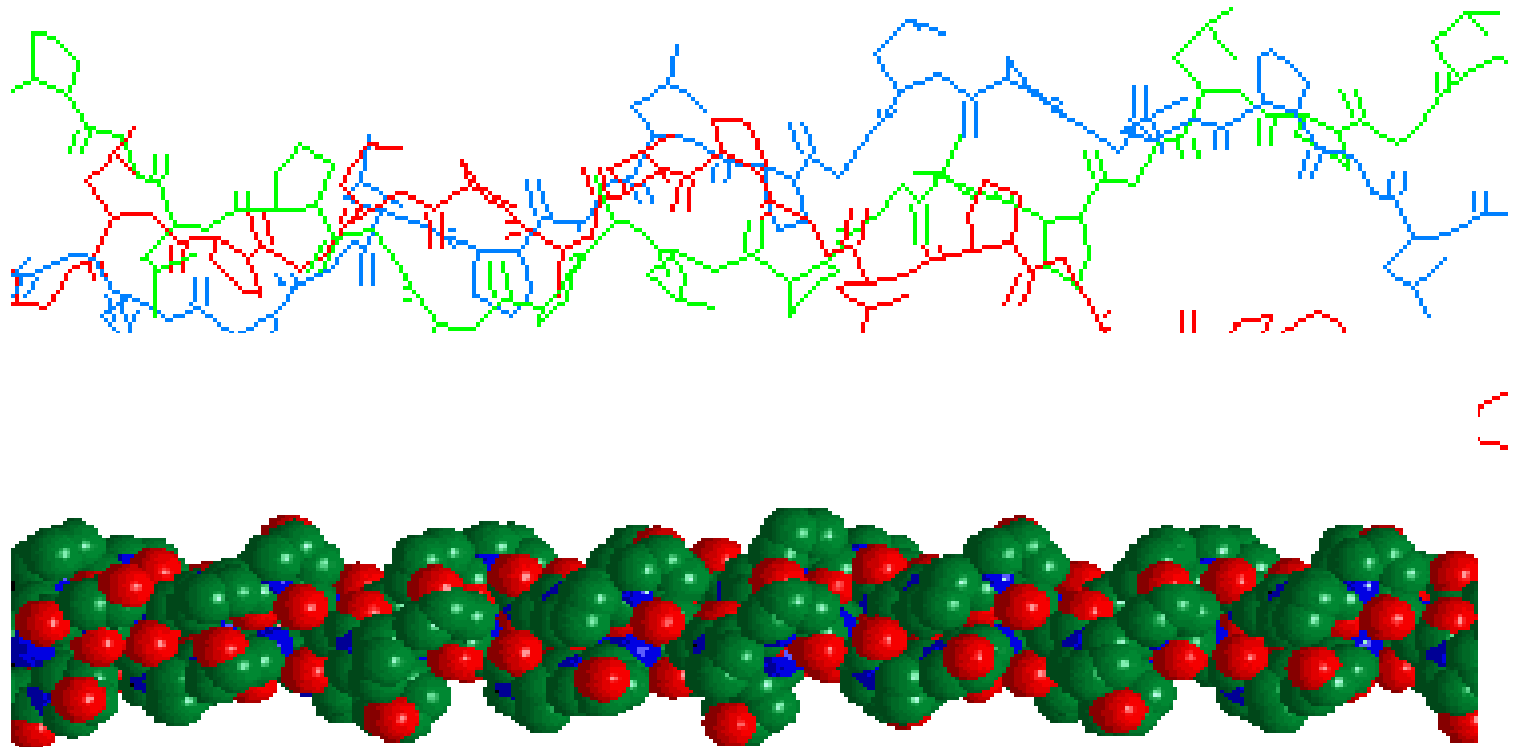
Poněkud neobvyklá, leč správná, jednotka vlnočtu 10^2 m^{-1} .

Numericky je to ale stejné, jako OBVYKLÁ JEDNOTKA cm^{-1} . KOLAGEN je α -helix

TERCIÁRNÍ STRUKTURA proteinů II

KOLAGEN jako příklad

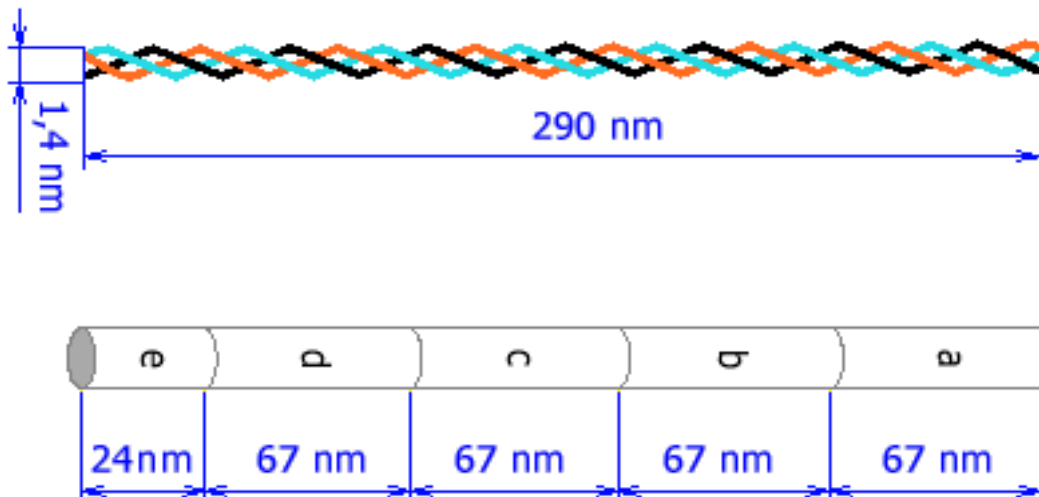
tři do další spirály stočené řetězce



TERCIÁRNÍ STRUKTURA proteinů III

KOLAGEN jako příklad

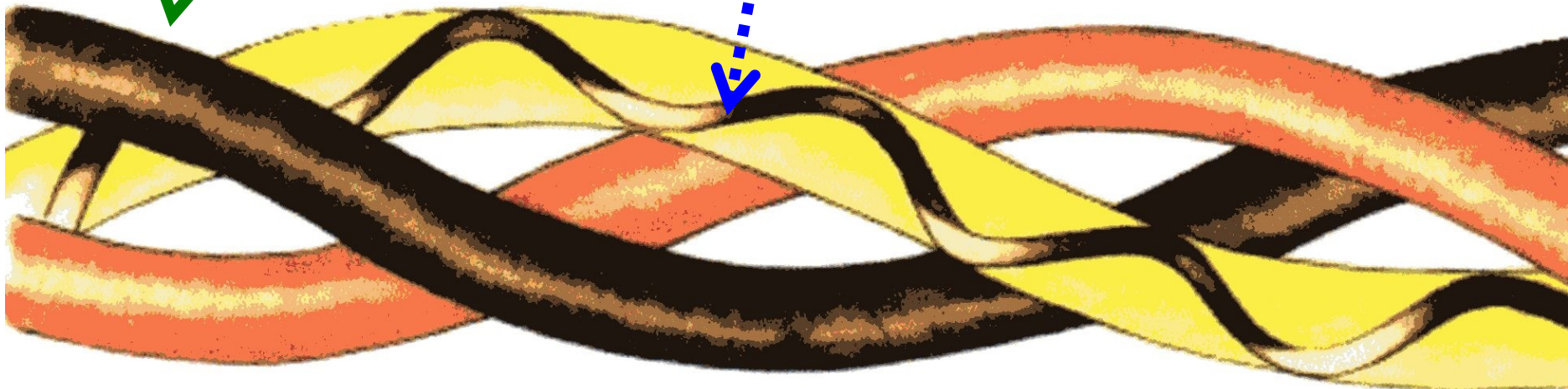
tři do další spirály stočené řetězce



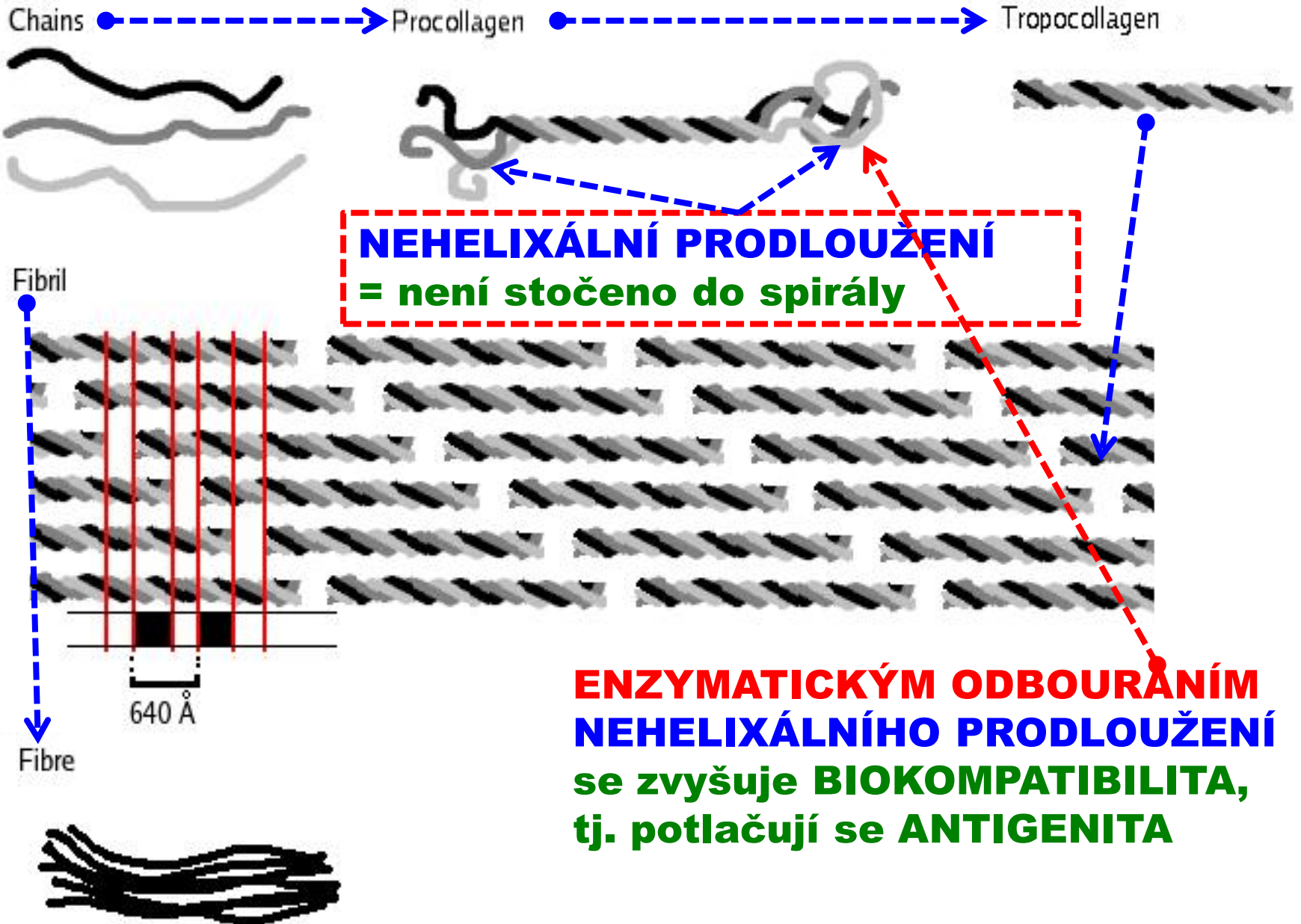
Schematické znázornění trojité tropokolagenové molekuly. Vpravo jsou naznačeny intervaly D (67 nm), o něž jsou jednotlivé molekuly vzájemně posunuty a necelistvý interval $0,35 D$, který je v koncové oblasti a umožňuje vznik osových mezer

TERCIÁRNÍ STRUKTURA proteinů IV
KOLAGEN jako příklad
tři do další spirály stočené řetězce

SEKUNDÁRNÍ STRUKTURA



Synthesis of collagen



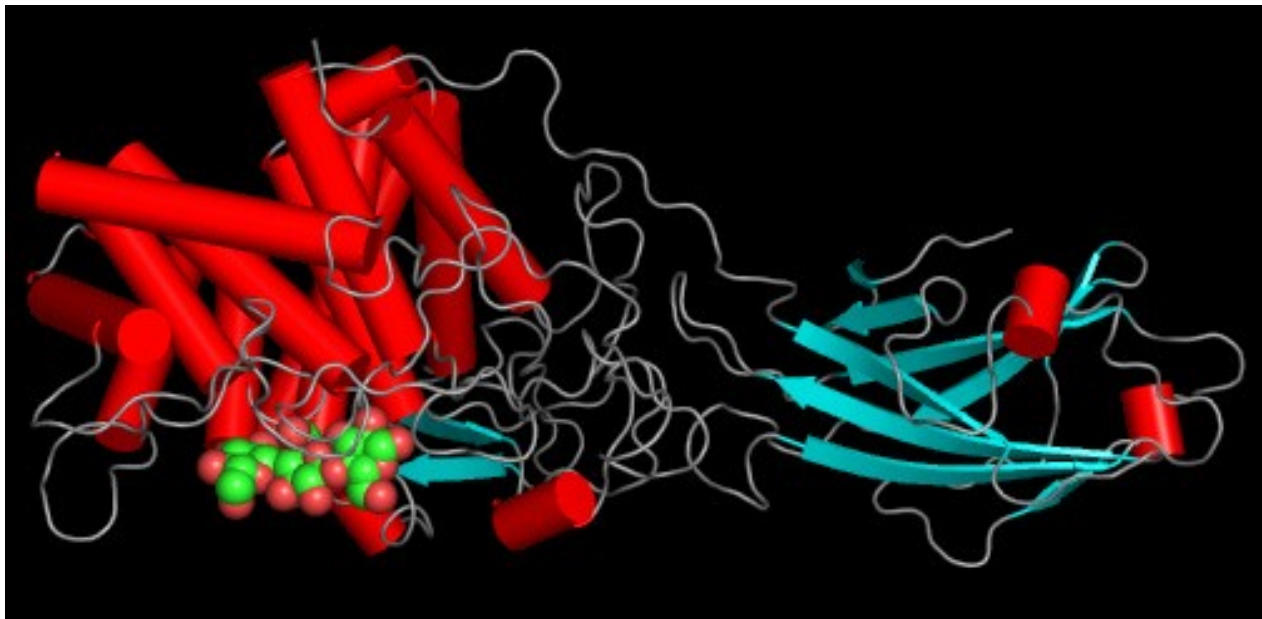
KVARTÉRNÍ STRUKTURA proteinů I

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**.



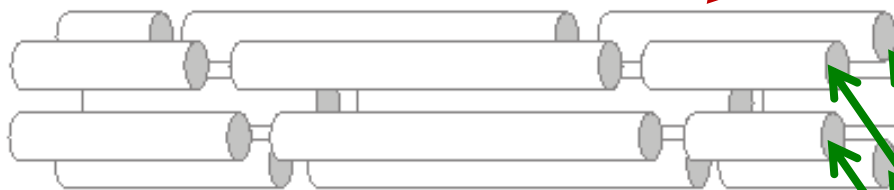
Jeden z
enzymů ze
skupiny
„CELULÁZY“

KVARTÉRNÍ STRUKTURA proteinů II

KOLAGEN jako příklad

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

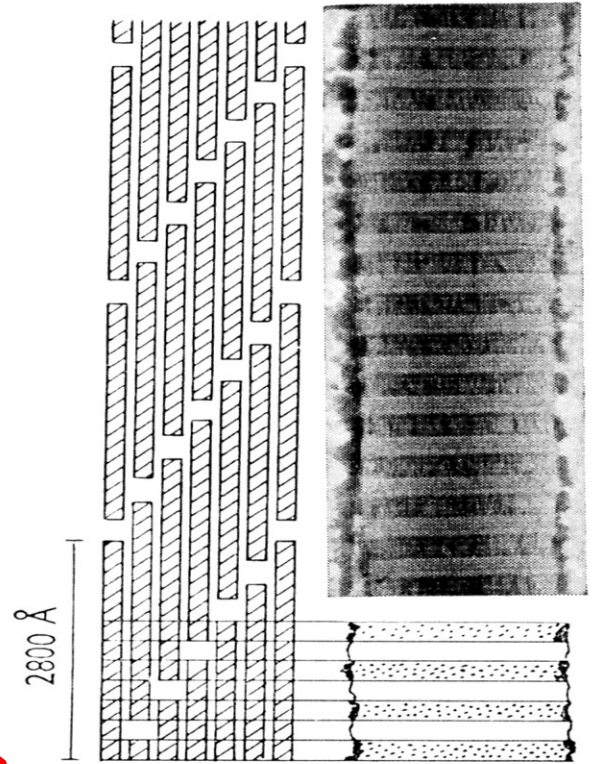
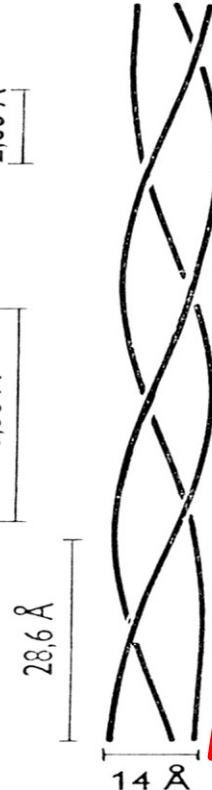
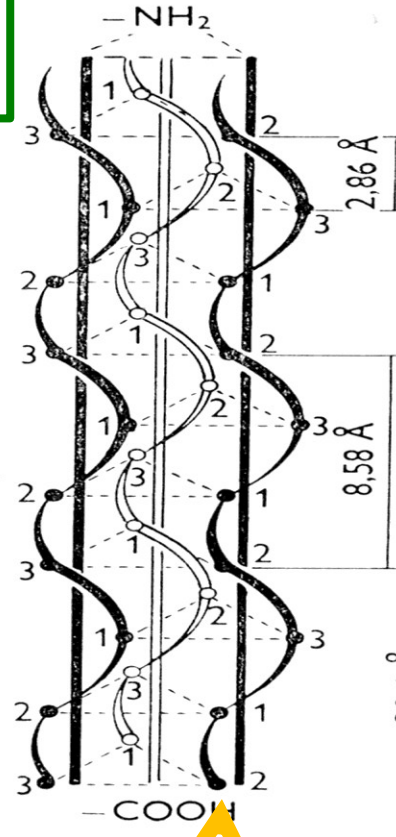
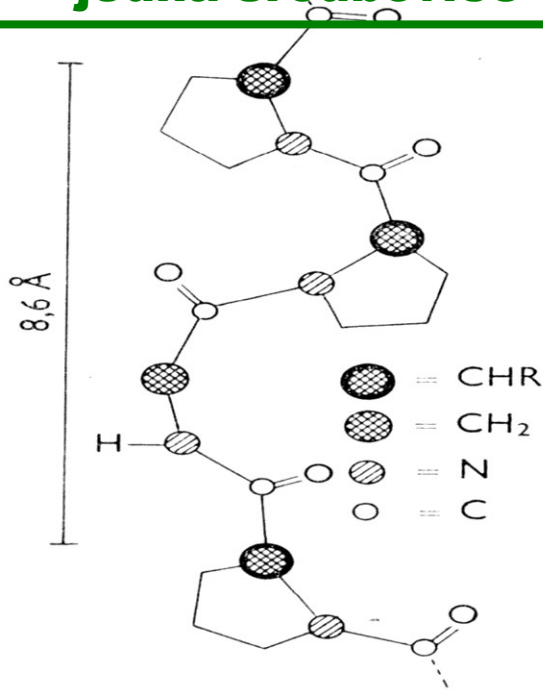
Například u **KOLAGENU** se jedná o **PARALELNÍ SVAZKY TERCIÁRNÍ STRUKTURY**.



*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*

KOLAGEN - hierarchie struktur

SEKUNDÁRNÍ
= jedna šroubovice



TERCIÁRNÍ - dvě různá znázornění

TŘI ŠROUBOVICE

Obrázek vlevo - ZJEDNODUŠENÍ

Obrázek vpravo - SKUTEČNOST

KVARTÉRNÍ

Primární struktury různých typů KOLAGENŮ byly už ukázány na předchozích snímcích

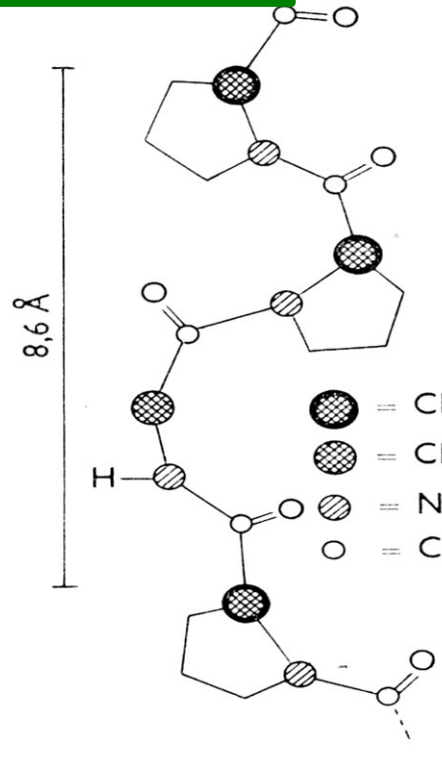
KVARTÉRNÍ

SEKUNDÁRNÍ
= jedna šroubovice

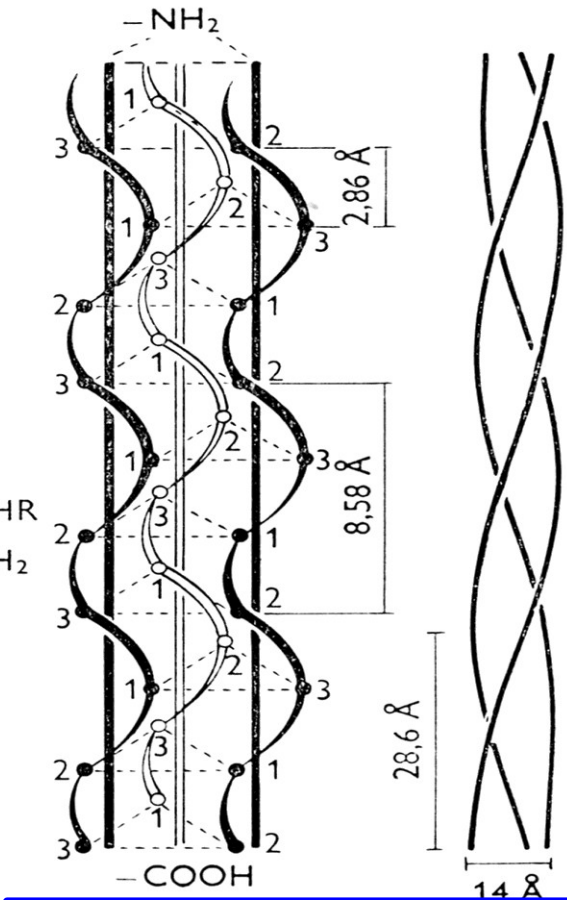
TERCIÁRNÍ –
tři šroubovice

Struktura kolagenu. Část (a) znázorňuje peptidový řetězec se dvěma prolinovými nebo hydroxyprolinovými a jedním glycinovým zbytkem v pravidelném pořadí. Tento peptidový řetězec tvoří příkrou šroubovici se stoupáním $2,8 \text{ \AA}$ na jednu jednotku aminokyseliny (b); tři tyto šroubovice jsou spojeny do svazku a vazány vzájemně vodíkovými můstky. Osy příkrých šroubovic, které jsou u (b) znázorněny jako svislice, jsou ve skutečnosti vzájemně zkrouceny, jako v laně (c). Jednotlivá lana tropokolagenových molekul o délce 2800 \AA jsou položeny vedle sebe, posunuty vždy o $1/4$ délky a ponechávají v podélném směru vždy malou mezeru; tak vzniká struktura (d), která v důsledku těchto mezer se jeví jako světlejší a tmavší pruhy (e). Totéž pruhování můžeme vidět též elektronovým mikroskopem. Negativním barvením, kterého se zde používá, jeví se světlé pruhy jako tmavé, tmavší, vyplněné hmotou, jako světlé.

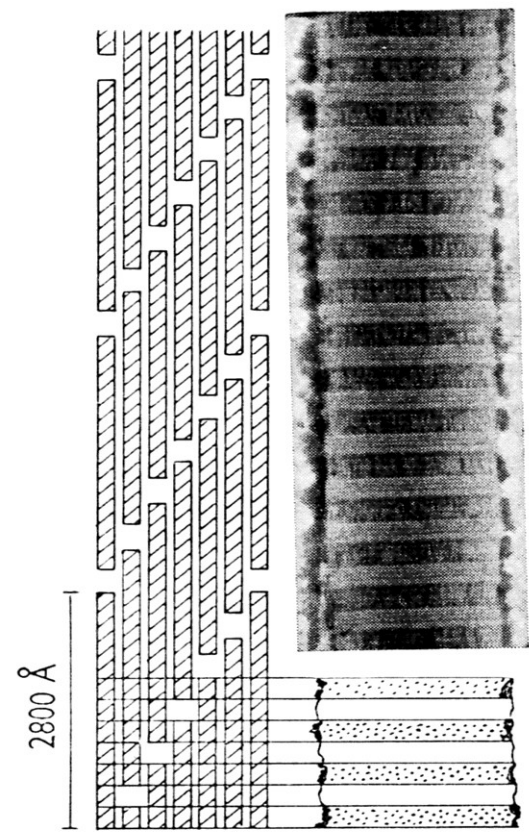
SEKUNDÁRNÍ jedna šroubovice



a



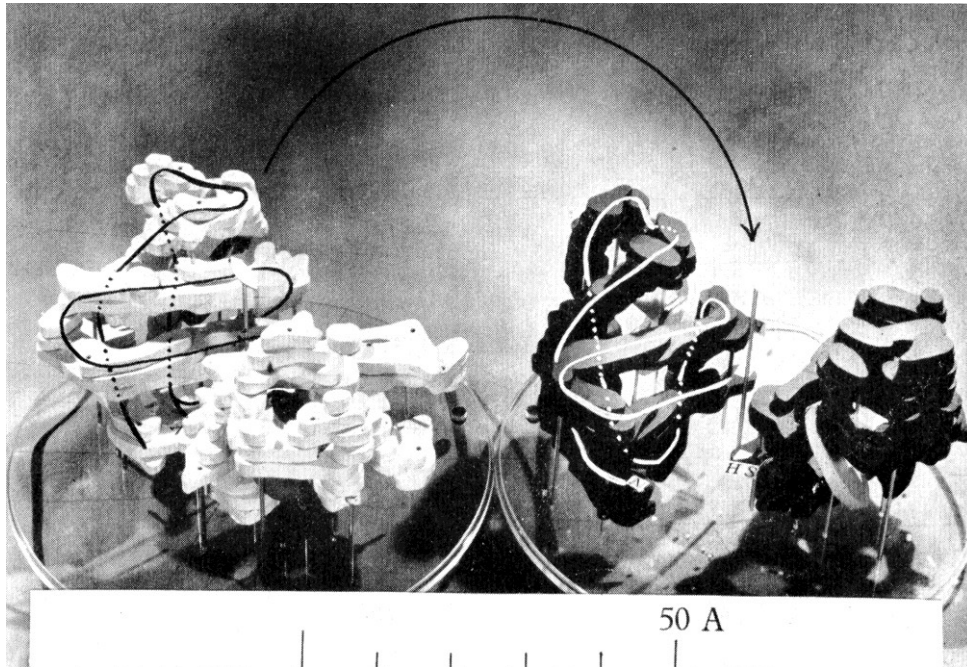
TERCIÁRNÍ tři šroubovice



KVARTÉRNÍ struktura

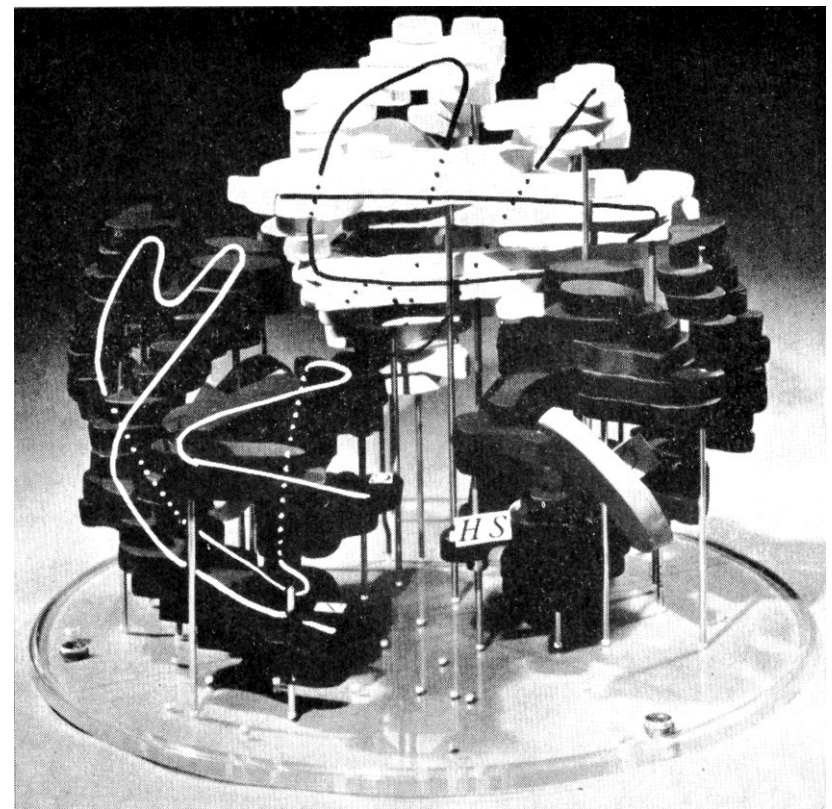
Obr. 10. Struktura kolagenu. Část (a) znázorňuje peptidový řetězec se dvěma prolinovými nebo hydroxyprolinovými a jedním glycinovým zbytkem v pravidelném pořadí. Tento peptidový řetězec tvoří příkrou šroubovici se stoupáním 2,8 Å na jednu jednotku aminokyseliny (b); tři tyto šroubovice jsou spojeny do svazku a vázány vzájemně vodíkovými můstky. Osy příkrých šroubovic, které jsou u (b) znázorněny jako svislice, jsou ve skutečnosti vzájemně zkrouceny, jako v laně (c). Jednotlivá lana tropokolagenových molekul o délce 2800 Å jsou položeny vedle sebe, posunuty vždy o 1/4 délky a ponechávají v podélném směru vždy malou mezeru; tak vzniká struktura (d), která v důsledku těchto mezer se jeví jako světlejší a tmavší pruhy (e). Totéž pruhování můžeme vidět též elektronovým mikroskopem. Negativním barvením, kterého se zde používá, jeví se světlé pruhy jako tmavé, tmavší, vyplněné hmotou, jako světlé.

PŘÍKLAD VYTVOŘENÍ KVARTÉRNÍ STRUKTURY - HEMOGLOBIN



**SLOŽKY - terciární
struktury**

**KVARTÉRNÍ
STRUKTURA**



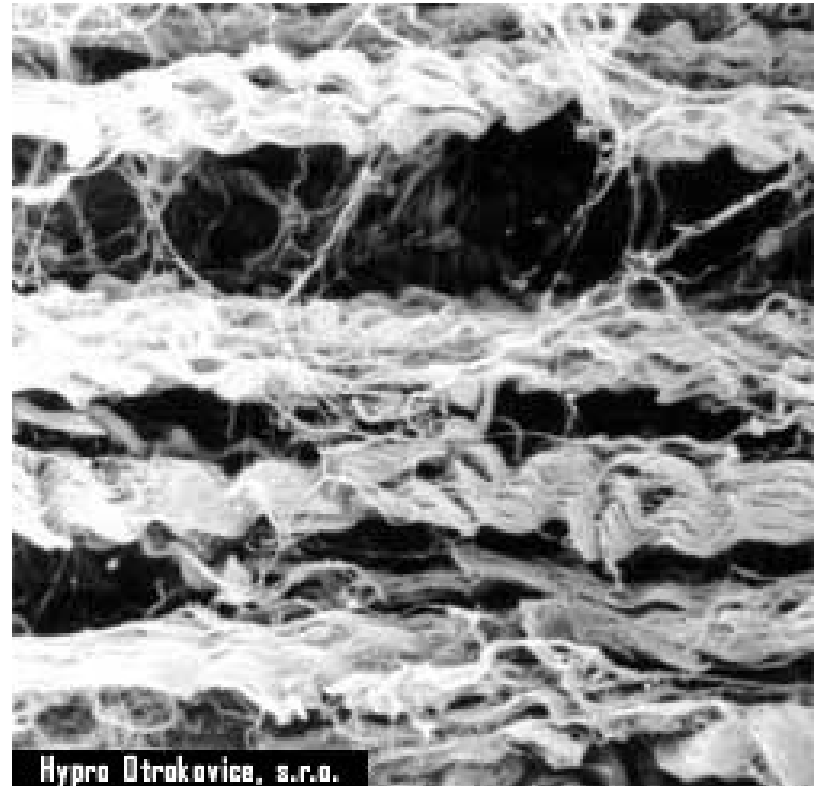
KVARTÉRNÍ STRUKTURA proteinů III

KOLAGEN jako příklad

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

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

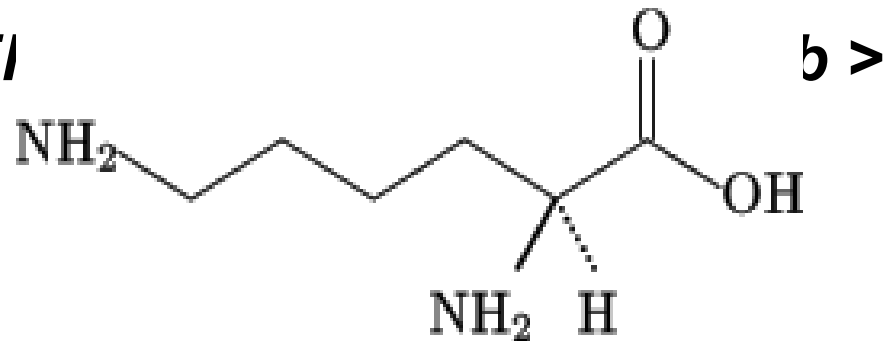
Svazky kolagenových vláken kvartérní struktury



Hypro Otravice, s.r.o.

KOLAGEN – PŘÍČNÉ VAZBY IN VIVO

- Vazby jsou založeny na reakcích **oxidované – HN_2** skupiny **lyzinu** na **$-\text{OH}$** skupinu a reakcemi vzniklých skupin
- Reakce jsou hlavně INTRAMOLEKULÁRNÍ, ale také INTERMOLEKULÁRNÍ
- V tzv. MLADÉM KOLAGENU je méně příčných vazeb > vyšší rozpustnost
- V tzv. STARÉM KOLAGEI NIŽŠÍ rozpustnost



- **lysin**

KOLAGEN – PŘÍČNÉ VAZBY IN VIVO 1

**DALŠÍCH 6
SNÍMKŮ JE V
PŘEDNÁŠCE
SKRYTÝCH, ALE
V PREZENTACI JE
NAJDETE!**

9.5 Povaha priečnoväzbových interakcií

9.5.1 Priečne väzby vyskytujúce sa in vivo

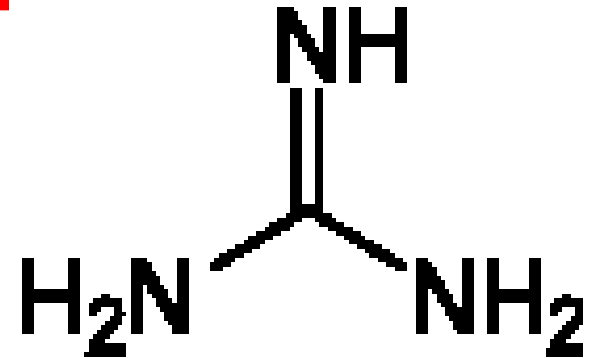
V ostatnom čase sa nahromadilo dosť dôkazov, ktoré umožňujú chemicky charakterizovať aspoň niektoré priečne väzby v kolagéne. Zásadne ide o tieto typy väzieb:

1. **Väzba lyzinonorleucínového typu**, v ktorej je priečnoväzbovým elementom N-(5-amino-5-karboxylpentanyl)lyzín. Oxidáciou ϵ -aminoskupiny lyzínu vzniká δ -semialdehyd kyseliny α -aminoadipovej (allyzín), ktorého kondenzáciou s nemoifikovaným 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 –REAKCE IN VITRO 1

- **ACYLACE POMOCÍ acetanhydridu**
- **Esterifikace (různá činidla)**
- **Deaminace (-NH₂ > -OH)**
- **Deguanidizace**
(odstranění konce z argininu
za odštěpení H₂N – CO – NH₂)



guanidin

KOLAGEN – reakce se syntetickými polymery IN VITRO 1

Snaha o zvýšení KOMPATIBILITY PŘÍRODNÍHO & SYNTETICKÉHO POLYMERU

KOLAGEN – hierarchie struktur & POUŽITÍ

HYPRO Otrokovice – skončili v roce 2016

Strukturní hierarchie kolagenu a přiřazené obory použití

Strukturní rovina	Obor použití / produkty
Pletivo vláken/plocha	výroba usní, krytí ran, náhrada pokožky (kožní implantáty), náhrada cév
Vlákna	střívka z kolagenových past, obalové fólie, membrány, hemostyptika, prášek na rány
Fibrily	biokompatibilní plastové nebo keramické materiály, kostní a čelistní chirurgie
Makromolekuly	nativní kolagen, atelokolagen, desamidokolagen pro kosmetiku a medicínu
Polypeptidy	želatina, klíh, hydrolyzáty kolagenu, expandéry plasmy, kapsule, želatinační prostředky, tensidy, emulgátory, zahušćovadla, krmiva, hnojiva

KOLAGEN – použití v medicíně 1

Kolagenové medicínské preparáty podle druhu a oboru použití

Výrobky

Použití

Šicí vlákna – **catgut**

chirurgický šicí materiál

Kolagenová vlákna – z roztoků
– ze suspenzí
– z membrán

zakrývání ran/léčení ran
zastavování krvácení
(hemostatika)
náhrada pokožky

Kolagenové plochy
přirozená pokožka
membrány, bandáže
netkané textilie
pěny/ houby

náhrada cév/vykládání cév
organove implantáty
plniva pro implantáty

Cévy/orgány

vazivové opravy
lepení tkání
proliferace buněk

Kolagenové prášky, lepidla,
pudry a spreje

péče o pleť

KOLAGEN – použití v medicíně 2

- ★ ze střev stočená šicí vlákna (“catgut”) – resorbovatelnost se řídí zesíťováním solemi chromu
- ★ kožní štípenky, netkané textilie, fixované pěny → radiačně-chemická sterilizace → zakrytí ran a popálenin
 - sprejová bandáž na rány (práškový kolagen)
 - oprava cév, náhrady šlach
 - pěstování buněčných kultur *in vitro*
 - kombinace s Goretexem, Poromeriksem – brání vysušení
 - hemostyptika, membrány, netkané textilie → zástava krvácení,
- ★ hojení operačních ran
- ★ teflonové hadice vyložené kolagenem
 - kombinace s fosforečnanem vápenatým → náhrada kostí a zubů
- ★ vstříkávání mikrokapslí napuštěných účinnou látkou – hojení ran
 - kolagenová lepidla v chirurgii
- ★ s polyakryláty – kontaktní čočky

- **sesít'ované soleni chrómu > pomalejší biodegradace (resorpce) v organizmu,**
- **NESESÍŤOVANÉ soleni chrómu > RYCHLEJŠÍ biodegradace (resorpce) v organizmu,**



ХИРУРГИЧЕСКИЙ ШОВНЫЙ РАССАСЫВАЮЩИЙСЯ МАТЕРИАЛ

Catgut Plane Basaltex

Кетгут простой полированный

12 pcs

BASALTEX a.s.

Uničovská 296/46, 787 01 Šumperk, Česká republika

Nyní se vedou diskuse o tom, zda jsou štěpy kolagenu ohrožením lidského organismu či nikoli.

Někdy je uváděno, že „CATGUT“ je možno použít jen ve veterinární medicíně.

U dodavatelů chirurgických nití se toto ZATÍM (prosinec 2017) neuvádí.

Catgut Chromic Suture | Catgut suture

- **Catgut or gut suture is an absorbable suture usually manufactured from the intestine of sheep or goat.**
- **Catgut suture are composed of highly purified connective tissue derived from either beef or sheep intestines. The membrane is chemically treated and slender strands are woven together to form a suture. The grinding process creates a strand of uniform diameter. The suture strand is then further polished to achieve maximum smoothness, for reliability and strength.**
- **Catgut suture are available in the form of plain catgut or chromic catgut.**
- **Plain catgut is usually having shorter absorption periods and is absorbed more rapidly in infected areas.**
- **The percentage of collagen in the catgut suture often determines the quality of the suture. Higher percentages of collagen allow for: superior tensile strength, longer absorption times, and lower reactions in vivo. Plain catgut is available in ivory colour.**

Catgut Chromic Suture | Catgut suture

- **Chromic catgut is treated with chromium salt solution to resist body enzymes and slower the absorption process thus supporting the wound for longer periods.**
- **Chromic gut is chromicised before it is spun into strands. This allows control over the amount of chromic content for an even absorption rate.**
- **The chromic content not only increases the tensile strength, but also reduces tissue irritation.**
- **Catgut sutures are sterilized by a sterilizing fluid containing EO (ethylenoxide), distilled water and isopropyl alcohol.**

Distinctive Characteristics of Catgut Chromic Sutures

- **Absorption** within 60-90 days for chromic suture and 60-70 days for plain gut suture.
- Allows for **smooth passage** through tissue.
- Packed in IPA to retain memory & increase pliability.
- Uniform chrome content provides required wound support and absorption.
- Catgut suture are available from U.S.P Sizes 5-0 to 2
- **General closure**, Ophthalmic, Orthopaedics, Obstetrics/Gynaecology and Gastro-intestinal Tract Surgery.

KOLAGEN – rozpustnost 1

Some cosmetics include soluble or **hydrolyzed collagen**. In this case, the collagen molecules have been broken down into much smaller fragments, which are able to penetrate the skin's surface.

ROZPUSTNOST KOLAGENU ZÁVISÍ NA:

- **MW > hydrolyzované typy jsou rozpustnější, a to i ve vodě**
- **pH,**
- **.....**

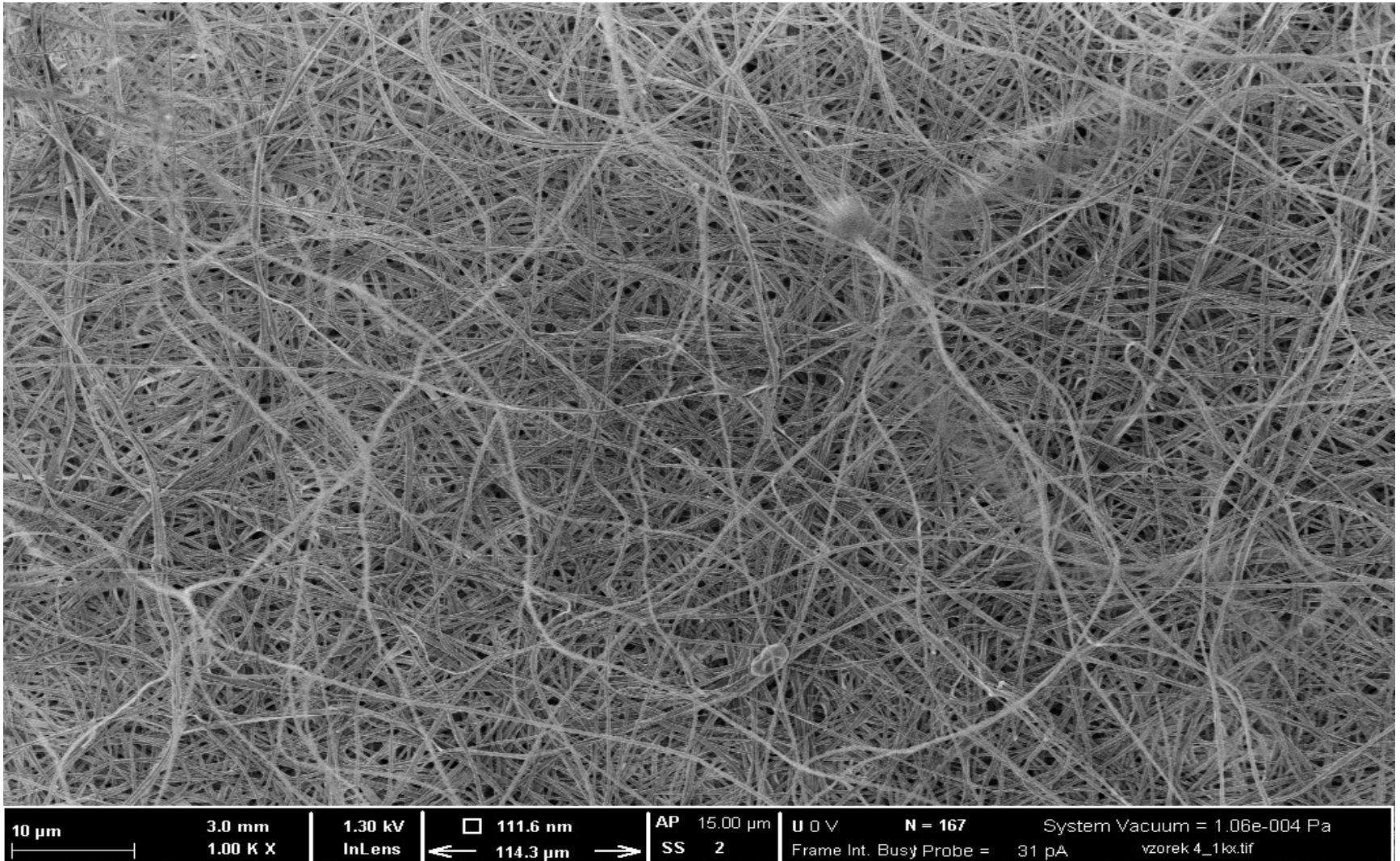
KOLAGEN – rozpustnost 2

IZOELEKTRICKÝ BOD KOLAGENU: cca. pH7

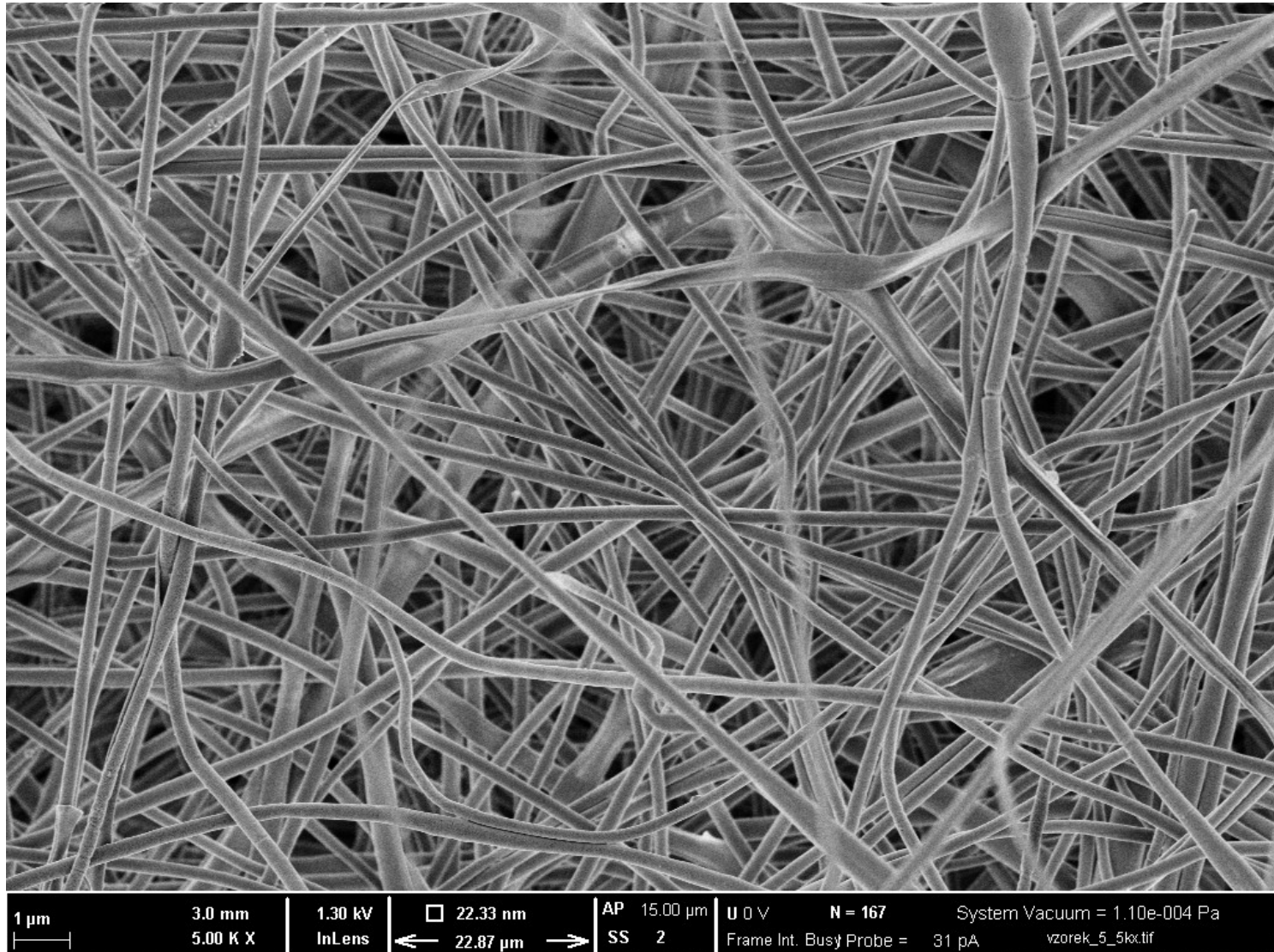
SOL \longrightarrow **28 °C** \longrightarrow **GEL**
GEL \longrightarrow **34 °C** \longrightarrow **SOL**

Přechod SOL \longleftrightarrow GEL není BODOVÁ CHARAKTERISTIKA, není to vratný děj!
Říká se tomu „INVERZNÍ DĚJ“, protože během něho MŮŽE dojít ke změnám v makromolekulárním uspořádání

KOLAGEN – nanovláčna 1 (laskavostí CONTIPRO)



KOLAGEN – nanovláčna 2 (laskavostí CONTIPRO)

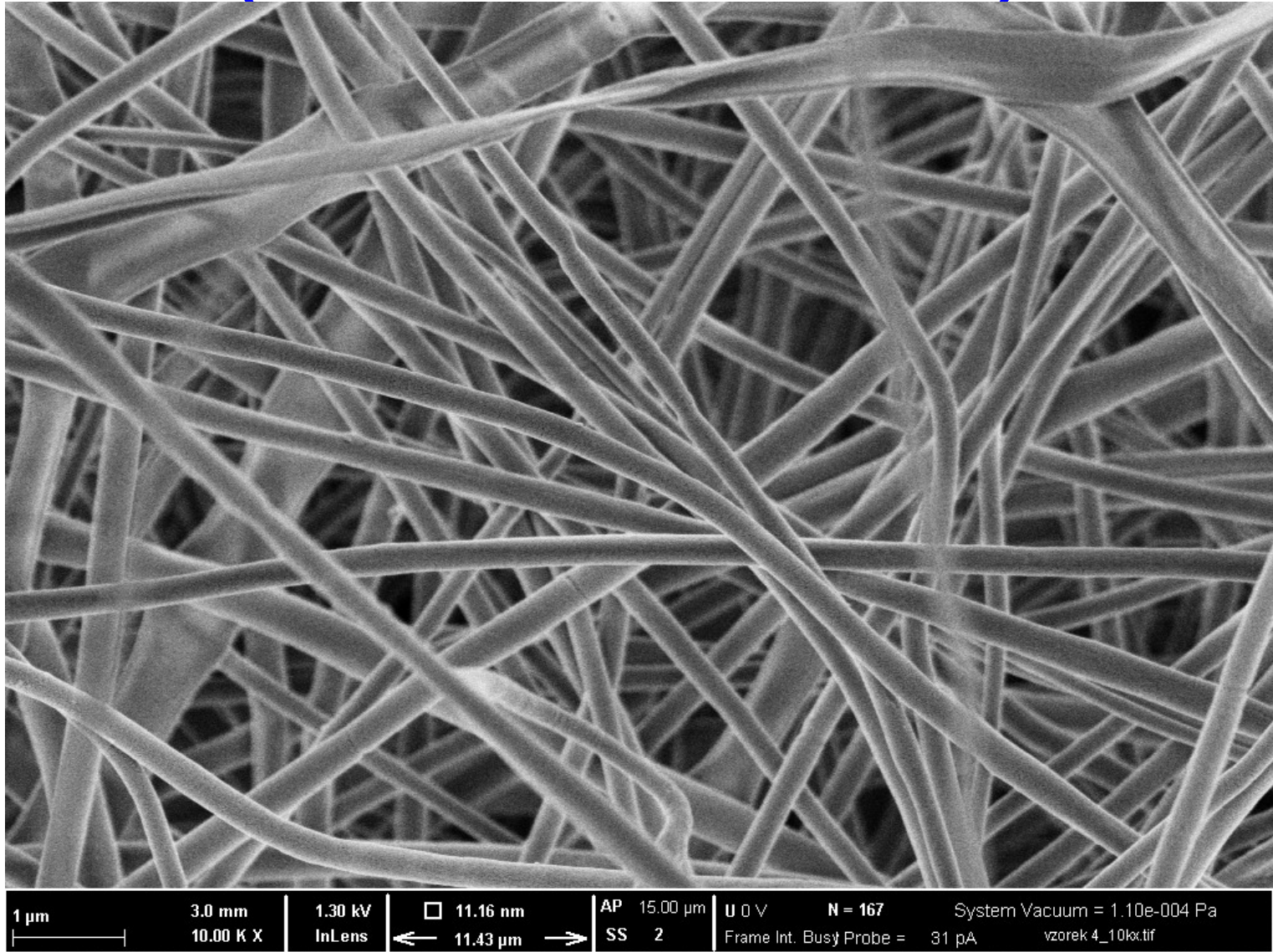


22. 11. 2017

PŘÍRODNÍ POLYMERY PŘF MU
8 2017

66

KOLAGEN – nanovláčna 3 (laskavostí CONTIPRO)



22. 11. 2017

PŘÍRODNÍ POLYMERY PRF MU
8 2017

67

KOLAGEN – ceny pro kosmetiku, vodorozpustný

US \$12 - 18 / Kilogram

**100% Soluble In Water Solubility Hydrolyzed
Collagen For Hair**

**Supply Ability: 300 Ton/Tons per Month Fish
Collagen**

ZEMĚ PŮVODU: ČÍNA (ČLR)

US \$12 - 18 / Kilogram

FOOD GRADE

**Supply Ability: 300 Ton/Tons per Month Fish
Collagen**

ZEMĚ PŮVODU: ČÍNA (ČLR)

KOLAGEN jako předmět chemických reakcí

Místem reakce bývá aminoskupina (-NH₂)

ČLÁNEK (např.):

*Synthesis and properties of some **gelatin derivatives** with substituents at the amino groups*

J. Chem. Techn. and Biotechnology, 15, (1965), 479

- pokud možno **POLYMERANALOGICKÉ PŘEMĚNY**, tj. bez změn MW,
- hlavně se jednalo o modifikace pro fotografické emulze > PATENTY,
- nyní pro substráty na pěstování buněk, řada patentů i publikací.

KOLAGEN jako předmět chemických reakcí

Chemická modifikace

reakce s monofunkčními reagenty

- **acylace** (acetanhydrid + aminoskupiny)
- **esterifikace** (dimethylsulfátem, bezvodým methanolem) – mění průběh křivky botnání, struktura a nerozpustnost je zachována
- **deaminace** (směs dusitanu sodného a ledové kyseliny octové) - aminoskupiny → hydroxylové skupiny; změna křivky botnání
- **deguanidinace** – arginin → ornitin + močovina nebo citrulin + amoniak

KOLAGEN jako předmět chemických reakcí

Chemická modifikace

reakce vedoucí ke tvorbě síťovaného gelu

- větší pružnost, odolnost k proteázám, nižší stupeň nabotnění → lepší produkt
- **aldehydová kondenzace** (glutaraldehyd tvoří můstky) → dvojitá *Schiffova báze* – větší odolnost vůči kyselé nebo vysokoteplotní hydrolyze
- **oxidace jodistanem** (5-hydroxyprolin → aldehyd → + aminoskupiny lysinů → síť) → větší mechanická pevnost,

KOLAGEN jako předmět chemických reakcí

Chemická modifikace

reakce se syntetickými polymery (povrchová imobilizace)

- potažení porézního KOPOLYMERU polyethylenu s kyselinou akrylovou kolagenem vázaným k povrchu kovalentní amidovou vazbou (mezi karboxylovými skupinami kyseliny akrylové a aminoskupinami molekul kolagenu) → zvýšení biokompatibility implantátů

PŘÍKLAD

Potahování cévních náhrad z PET pleteniny

Medicínské aplikace KOLAGENU 1

- ze střev stočená **šicí vlákna** (“**catgut**”) – resorbovatelnost se řídí zesíťováním solemi chromu
- kožní štípenky, netkané textilie, fixované pěny → radiačně-chemická sterilizace → **zakrytí ran a popálenin**
- sprejová **bandáž na rány** (práškový kolagen)
- **oprava cév, náhrady šlach**
- **pěstování buněčných kultur *in vitro***
- kombinace s Goretexem, Poromeriksem – brání vysušení (**APLIKACE NA ODĚVY**)

Medicínské aplikace KOLAGENU 2

- **hemostyptika, membrány, netkané textilie**
zástava krvácení, hojení operačních ran
- **teflonové hadice vyložené kolagenem >**
CÉVNÍ NÁHRADY
- **kombinace s fosforečnanem vápenatým →**
náhrada kostí a zubů
- **vstříkování mikrokapslí napuštěných**
účinnou látkou – hojení ran
- **kolagenová lepidla v chirurgii**
- **s polyakryláty – kontaktní čočky**

Výrobci kolagenních preparátů v tuzemsku – dva příklady

STOSPOL, s.r.o., Valašské Meziříčí
GEPROCOL (ENZYMATICKÝ HYDROLYZÁT KOLAGENU), doplněk stravy s stopovým množstvím Cr^{+3} > SEHNAL JSEM TO > Mgr. G. Vyskočilová

Hypro, s.r.o., Otrokovice
(ZANIKLO V ROCE 2016)

Používá hovězí kolagen

Hypro-sorb (krycí roušky, hemostatické vstřebatelné plsti a další medicínské aplikace)

Kolagenní KLOUBNÍ PREPARÁTY

VÝŽIVA & REGENERACE

KLOUBNÍCH CHRUPAVEK

Podle materiálů české firmy ORLING:

ČISTÝ - NATIVNÍ KOLAGEN je jakoby lano stočené ze tří vláken, které podléhá v trávicím traktu nespecifickému štěpení, jehož výsledkem jsou **pokaždé jiné a různě dlouhé řetězce**.

HYDROLYZOVANÝ KOLAGEN - KOLAGENNÍ PEPTIDY

HYDROLYZOVANÝ KOLAGEN - KOLAGENNÍ PEPTIDY, tj. enzymaticky hydrolyzovaný kolagen, je čistý - nativní kolagen specificky štěpený kolagenózou, jehož výsledkem jsou **pokaždé stejné řetězce** označované jako kolagenní peptidy.

Biologická aktivita čistého - nativního kolagenu a kolagenních peptidů je **rozdílná**, což bylo doloženo řadou vědeckých publikací.

Podle materiálů české firmy ORLING

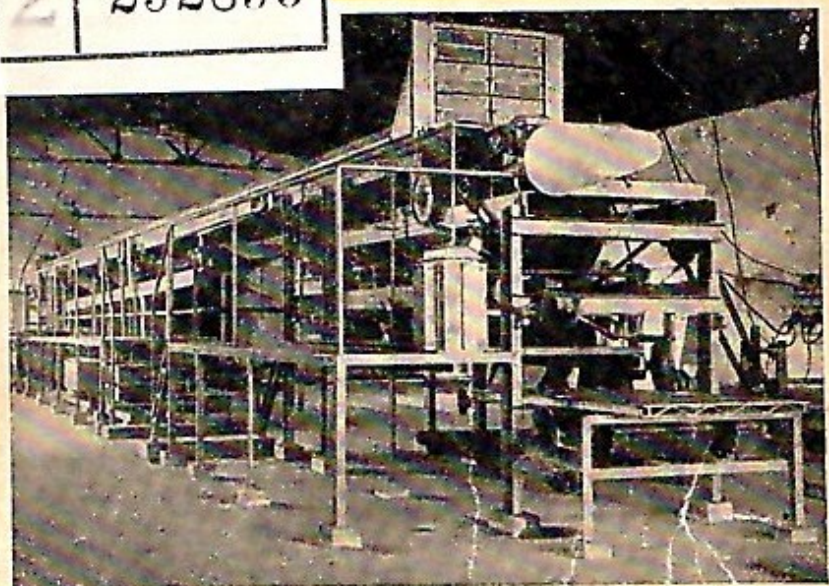
Srovnání kolagenních typů I-IV

(ostatní nejsou pro výživu kostí, chrupavek, kloubů, kůže...důležité)

Kolagen	Řetězec molekuly	Struktura	Charakt. znaky	Hlavní oblasti výskytu
Kolagen I	$[\alpha 1(I)]_1 [\alpha 2(I)]_2$	Vlákna 67nm	Nejrozšířenější NSC ASC ISC - druhy rozpustnosti	Kost, kůže, vazy, zuby (dentin)
Kolagen II (retikulin)	$[\alpha 1(II)]_3$	Vlákna 67nm	Více hydroxylyzinu a cukerných postranních řetězců	Chrupavka
Kolagen III	$[\alpha 1(III)]_3$	Vlákna 67nm	Se stářím ubývá, je nahrazen kolagenem I	Kolagen embryonálního vývoje
Kolagen IV	$[\alpha 1(IV)]_2 [\alpha 2(IV)]_1$	Amorfní	Netvoří fibrily	Bazální membrány epitelu

3. Výroba želatiny a klišu
TANEX, Vladislav u Třebíč
Snímky pořízeny při exkurzi

2 292895



J Ing. Max Spitzer

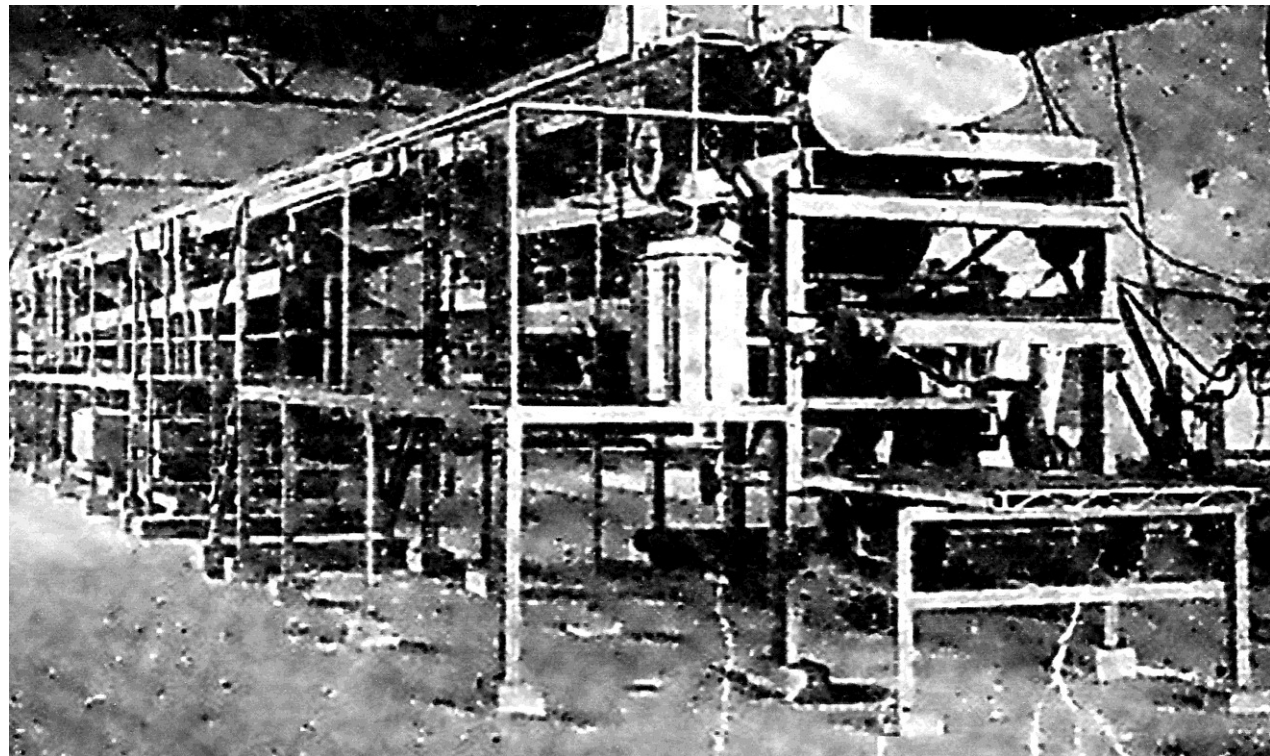
Technologie kličů a želatin

**Stará kniha, ale
ona se tato
technologie
moc nezměnila!**

Ing. Max Spitzer

Technologie klišů a želatin

**Kniha je dost
stará, ale ono
se to tak
vyrábí pořád**



22. 11. 2017

Výroba želatiny a klišu suroviny nevypadají vábně 1!



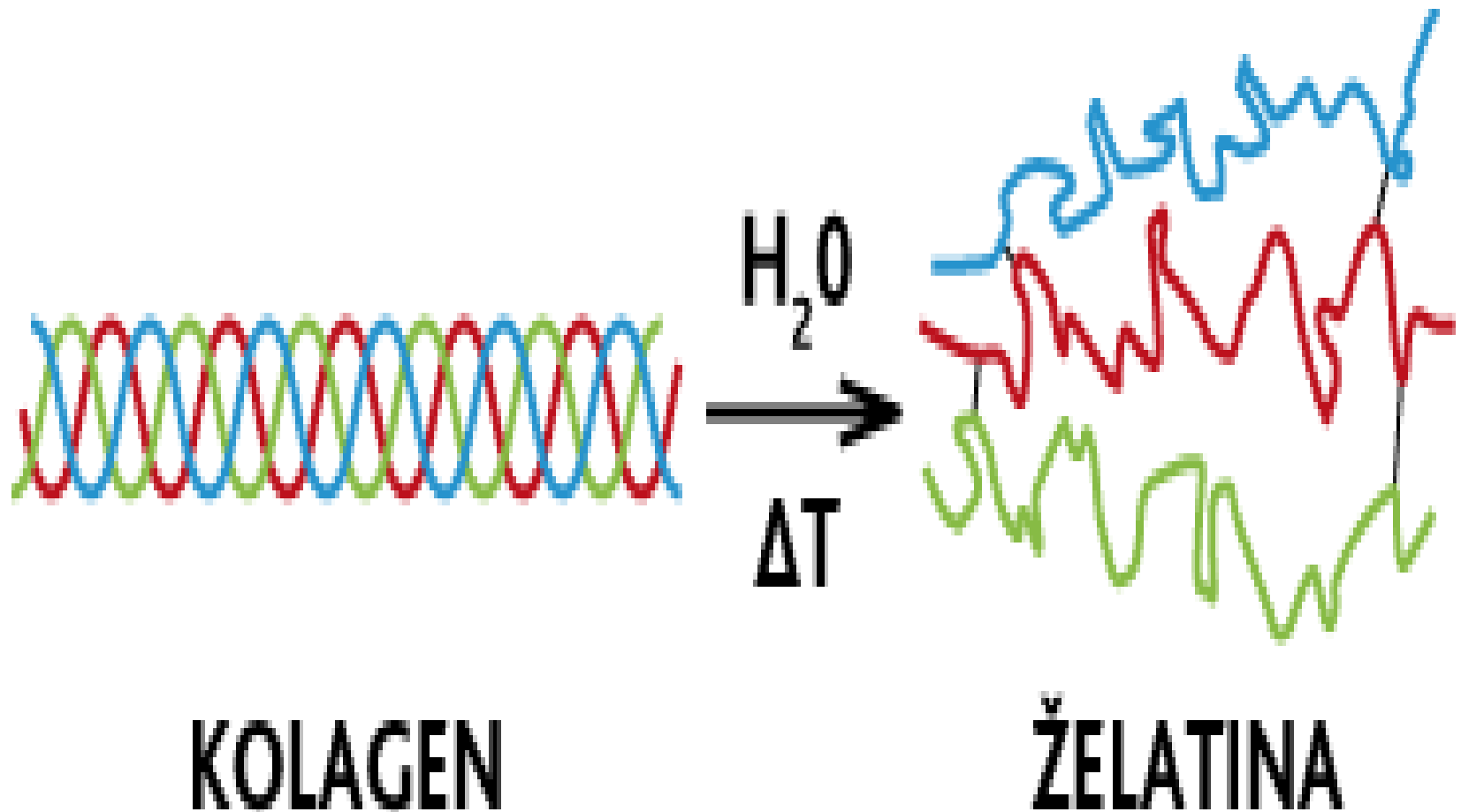
**Jateční odpad z vepřového dobytka
Kůže, uši atd.**

Výroba želatiny a klišu suroviny nevypadají vábně 2!



**Jateční odpad z vepřového dobytka
Kůže, uši atd.**

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**

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 a jatek (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 H_2SO_4
2. Vaření **želatiny a klihu** > přeměna kolagenu na GLUTINOVÝ roztok (! NE gluten!), **postupně v několika vařeních**, až zbude jen cca. 2 – 5 % vsázky, např. odpadních kůží a usní
3. Filtrace – odstranění nečistot
4. Konzervace a bělení – SO_2 nebo H_2O_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.

Glutin = málo přečištěná želatina

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

**S vysokou
PĚNIVOSTÍ
& NÍZKÝM
OBSAHEM
TUKU**

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 IV

TANEX Vladislav

KLISH TOPAZ SPECIÁL

Bod tání:	31 °C
Báze:	kožní kliš 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 %

KLIH TOPAZ SPECIÁL		SIRKÁRENSKÝ KLIH	TECHNICKÁ ŽELATINA
Bod tání:	31 °C	31 °C	31 °C
Báze:	kožní kliš v suchém stavu	kožní kliš v suchém stavu	kožní kliš v suchém stavu
Barva:	žlutá až tmavohnědá	žlutá až tmavohnědá	světle žlutá
Charakter filmu:	tvrdý	tvrdý	tvrdý
Viskozita:	5 - 6 Engler (min)	min. 5 Engler (min)	3 - 5,5 Engler (min)
Popel:	do 3 %	1 - 2 %	do 1 - 2 %
Pracovní teplota:	60 - 80 °C	60 - 80 °C	60 - 80 °C
Obsah vody:	do 15 % (max)	do 14 % (max)	do 14 % (max)
Pokles viskozity:	10 - 15 (max)	10 - 15 (max)	10 -15 (max)
pH 1% roztoku:	6 - 7,5	6,5 - 7,2	6,5 - 7,2
Pevnost gelu:	280 - 340 Bloom/g (min)	280 - 340 Bloom/g (min)	200 - 350 Bloom/g (min)
22. 11. 2017 Obsah tuku :	4 %	PŘÍRODNÍ POLYMERY PŘF MU 8,2017 0,3 - 0,5 %	91 0,3 - 0,5 %

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 spoje (pevnost)

POSTUPNÉ VAŘENÍ KLIHU

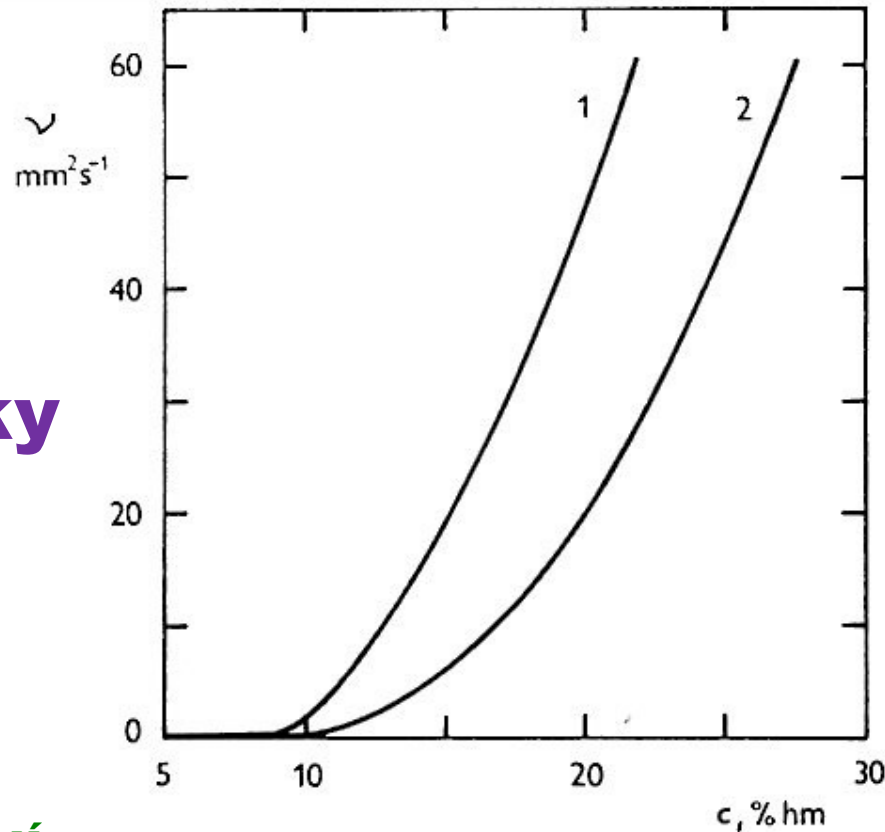
- První vaření dává nejlepší kliš, protože dlouhé makromolekuly kolagenu jsou nejméně hydrolyzované na kratší makromolekuly

Klih & ŽELATINA a KONZERVÁTOR – RESTAURÁTOR I

- **ŽELATINA OBSAHUJE MÉNĚ
NÍZKOMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK NEŽ KLIH**
- Do 20°C želatina ve vodě jen silně bobtná
- Želatina bobtná 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 formaldehyd (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

POZOR!
SI jednotky



$$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

kinematická viskozita
(vazkost)

$$v = \eta / \rho$$

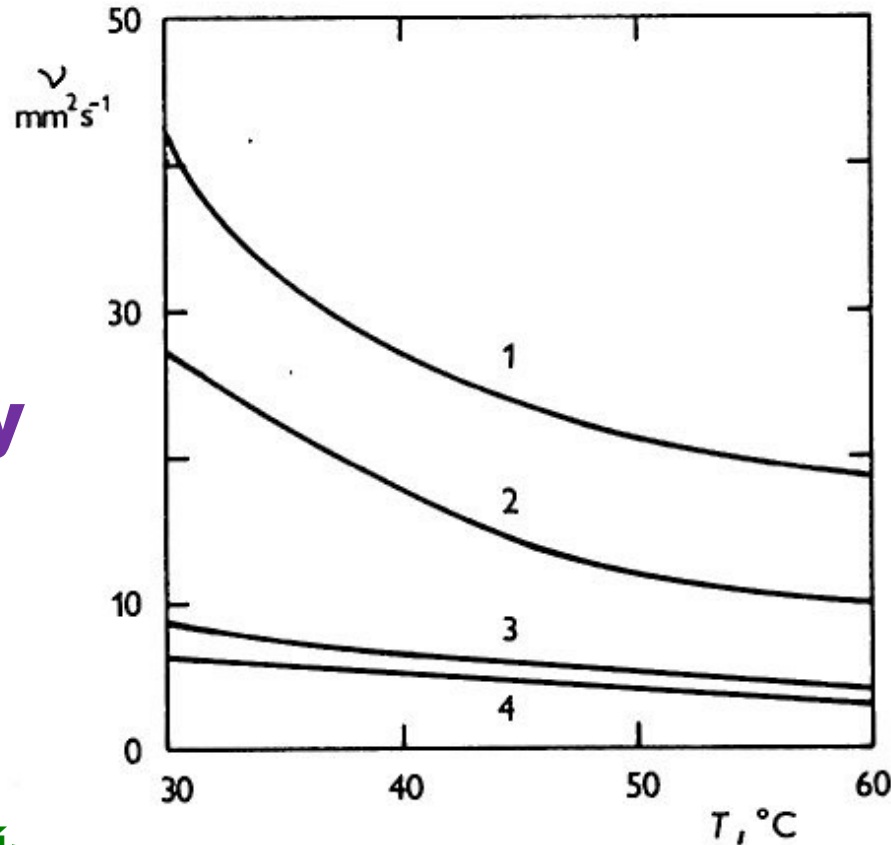
**CHYBNÉ
OZNAČENÍ**

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

1 cSt > centistoke (podle G. G. Stokes)

Klih & ŽELATINA a KONZERVÁTOR – RESTAURÁTOR III

POZOR!
SI jednotky



kinematická viskozita
(vazkost)

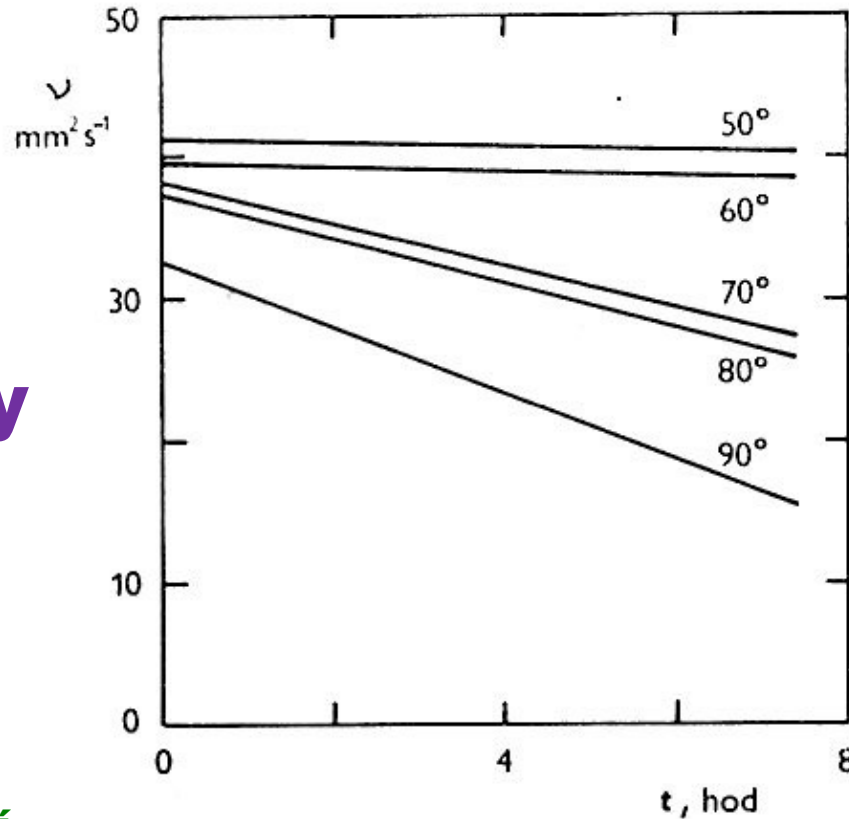
$$v = \eta / \rho$$

**CHYBNÉ
OZNAČENÍ**

Obr. 12 Závislost kinematické viskozity η vodných roztoků klišu na teplotě T° . 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

POZOR!
SI jednotky



kinematická viskozita
(vazkost)

$$v = \eta / \rho$$

**CHYBNÉ
OZNAČENÍ**

Obr. 13 Závislost kinematické viskozity η na době zahřívání t při různých teplotách vodného roztoku kožního klišu⁵.

Klih & ŽELATINA a KONZERVÁTOR – RESTAURÁTOR V

HLAVNÍ PARAMETRY KVALITY želatiny a klihu

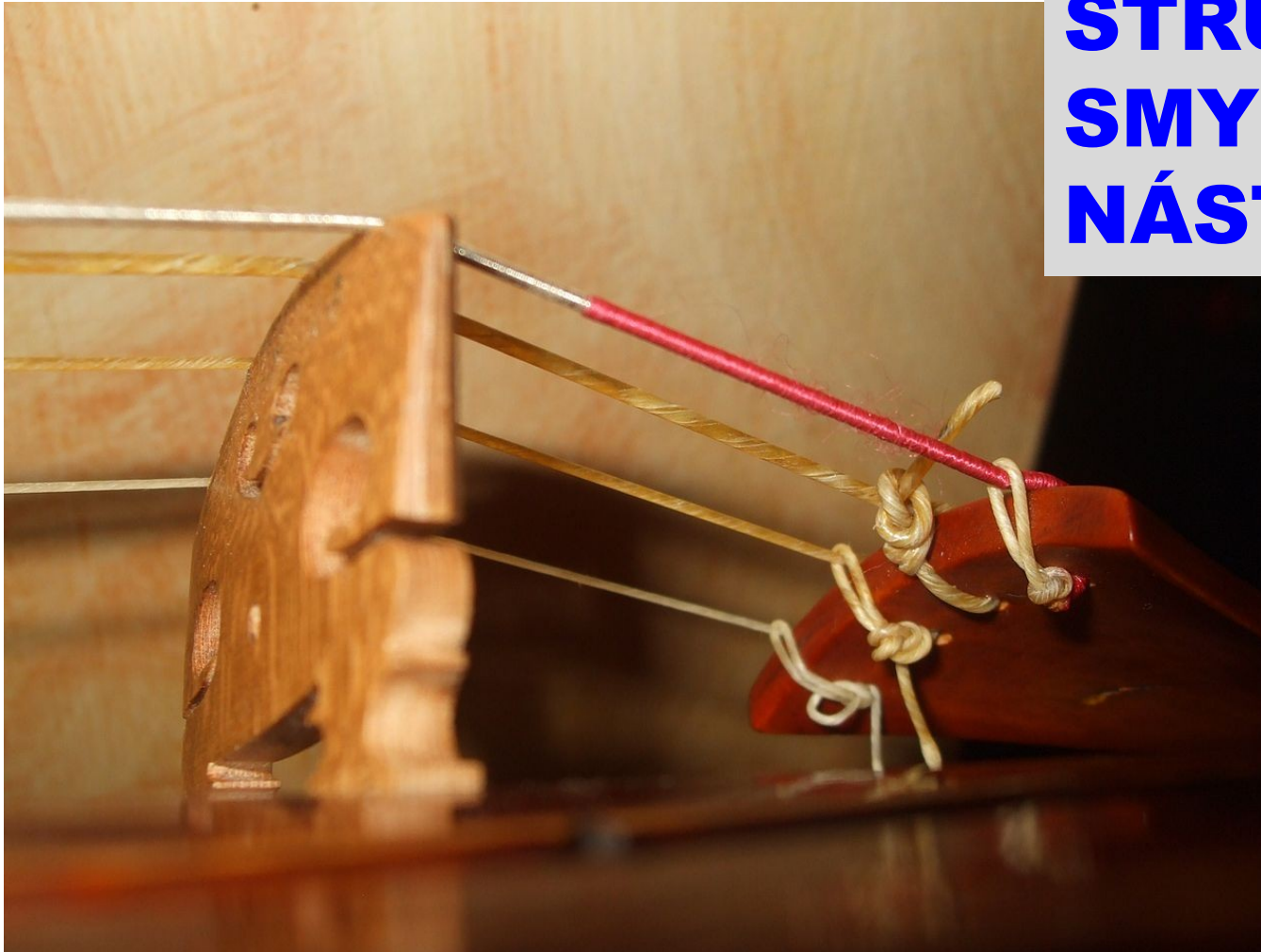
- **Viskozita roztoku > vyšší viskozita > pevnější spoj**
- **Pevnost gelu**

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

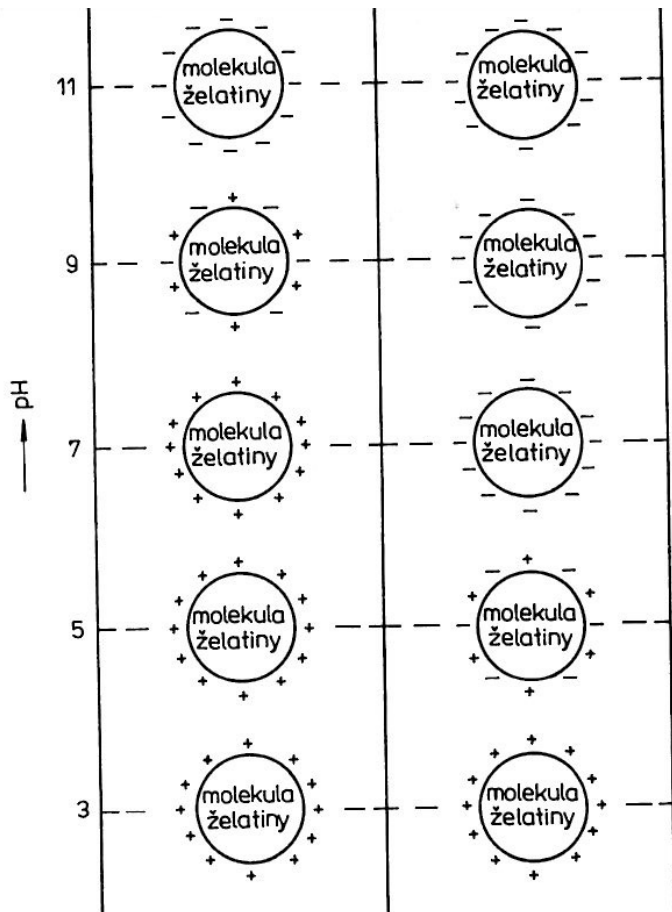
KOLAGEN a **KONZERVÁTOR** – **RESTAURÁTOR VII**

**STRUNY
SMYČCOVÝCH
NÁSTROJŮ**

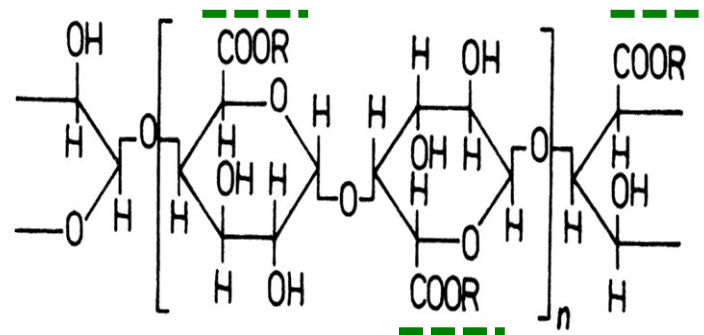


ŽELATINA - číření vína a ovocných šťáv

ČÍŘENÍ = opatření, jak odstranit látky tvořící ZÁKALY



Obr. 12c Izoelektrický bod želatiny podle způsobu její výroby
vlevo – želatina vyrobená kyselou cestou
vpravo – želatina vyrobená alkalickou cestou



Obr. 2 Strukturní vzorec pektinu [50]. R = H nebo CH₃

Hlavní látkou tvořící ZÁKALY jsou PEKTINY

KVALITATIVNĚ NEJNIŽŠÍ MW MÁ

MALÍŘSKÝ KLIH

**Na malování v interiéru, kde se
dává kvůli soudržnosti malby**

**Protože má nejnižší MW, tj. je to
nejvíce odbouraný KOLAGEN, je
rozpuštěný zastudena**

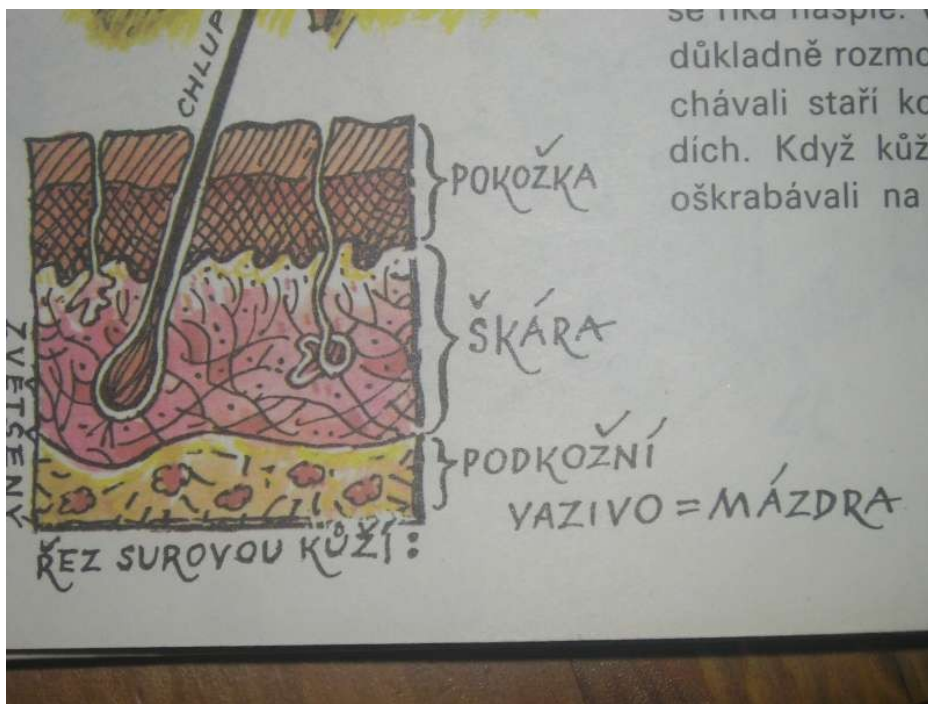
3. Koželužství

3.1 Kůže versus useň

3.2 Postup činění kůží

3. 1 Kůže versus useň

Kůže versus useň



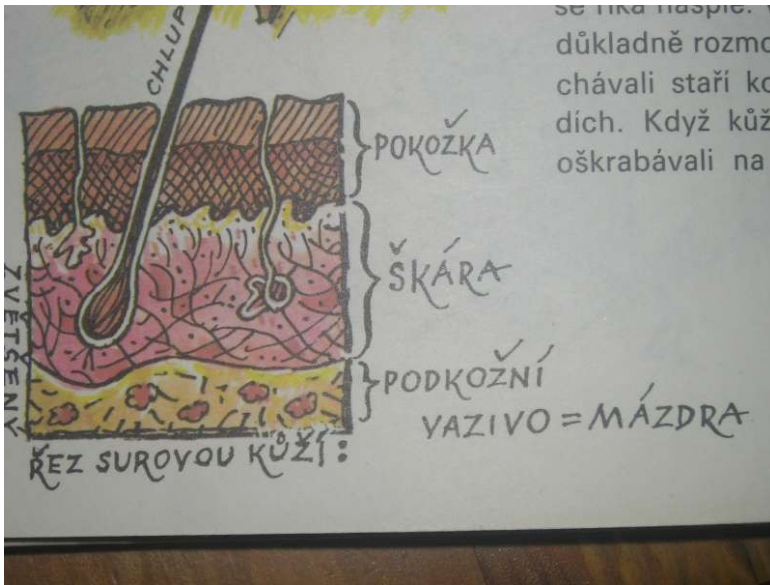
KŮŽE = TO CO SE ZÍSKÁ PO USMRCENÍ ZVÍŘETE

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

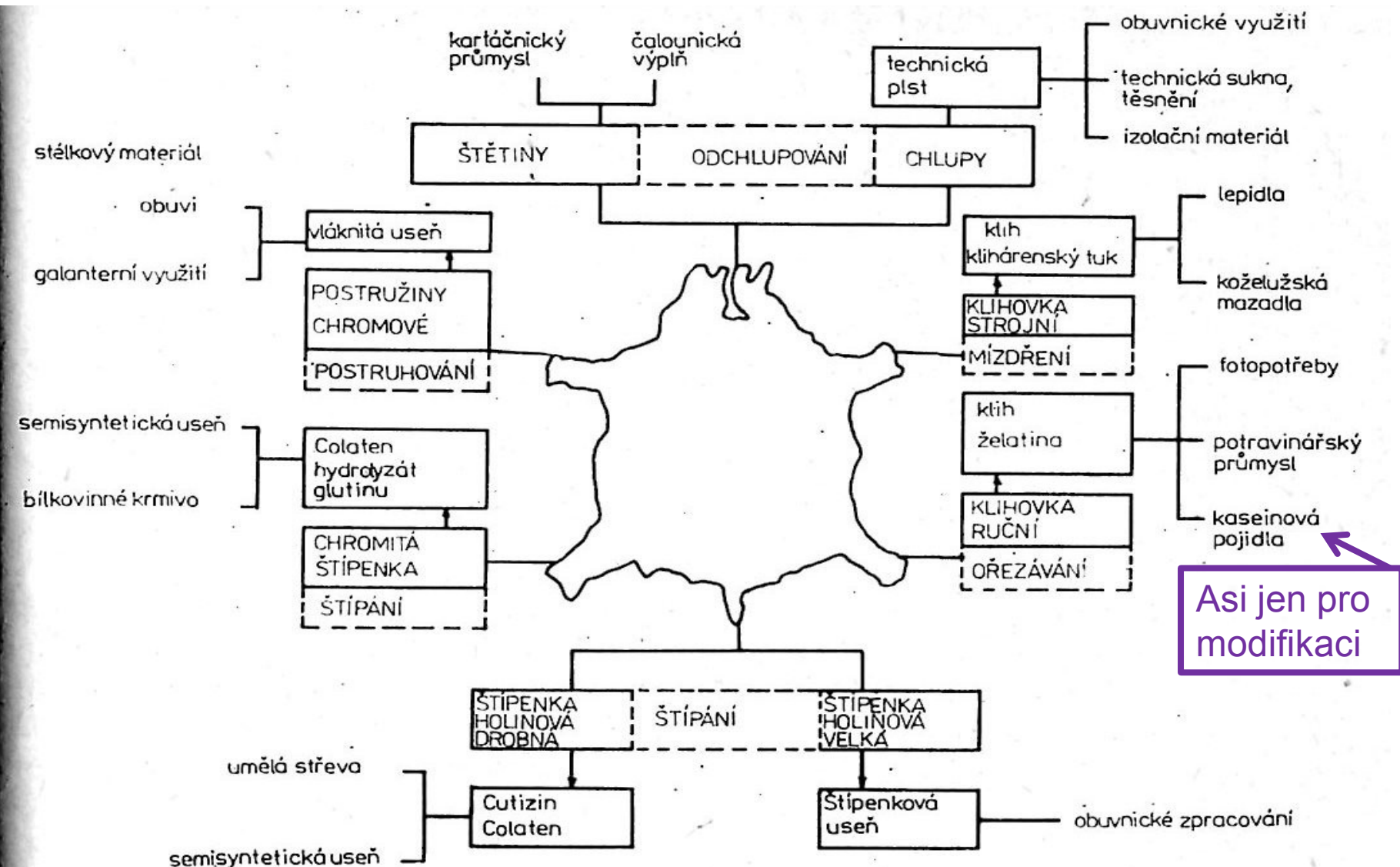
**Uvolnění vodíkových vazeb mezi vlákny kolagenu
vlivem zvýšené teploty a smrštění takto
uvolněných vláken**

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



Asi jen pro modifikaci

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** v roztoku sulfidu sodného a vápna (dnes) kvůli odstranění srsti a vznikne holina.

4. Odchlupování

5. **Mízdření** - odřeže se vazivo a zbytky svalů

6. **Odvápňování** – viz 3, odstranění Ca solí

7. **Moření** – příprava na **ČINĚNÍ**

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 zušľachtovaní 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)** > **BYLO V
PŘEDNÁŠCE Č. 5**

2. KAMENCE (SÍRANY HLINITO-DRASELNÉ)

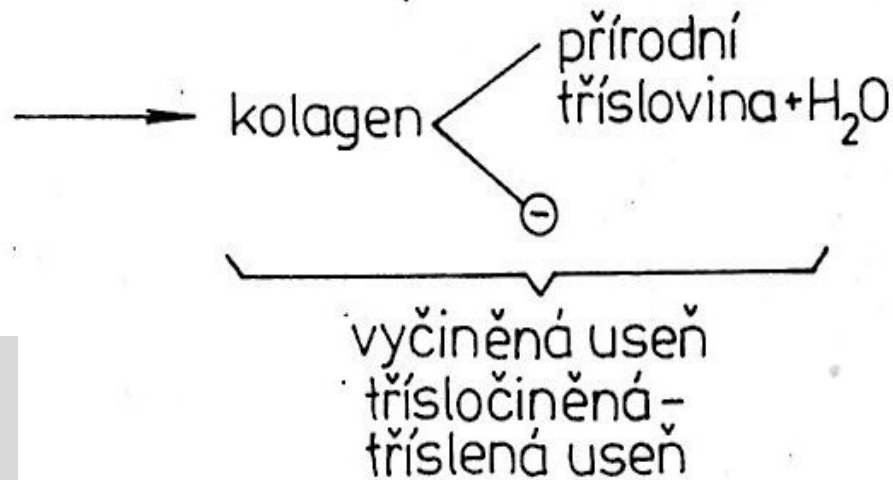
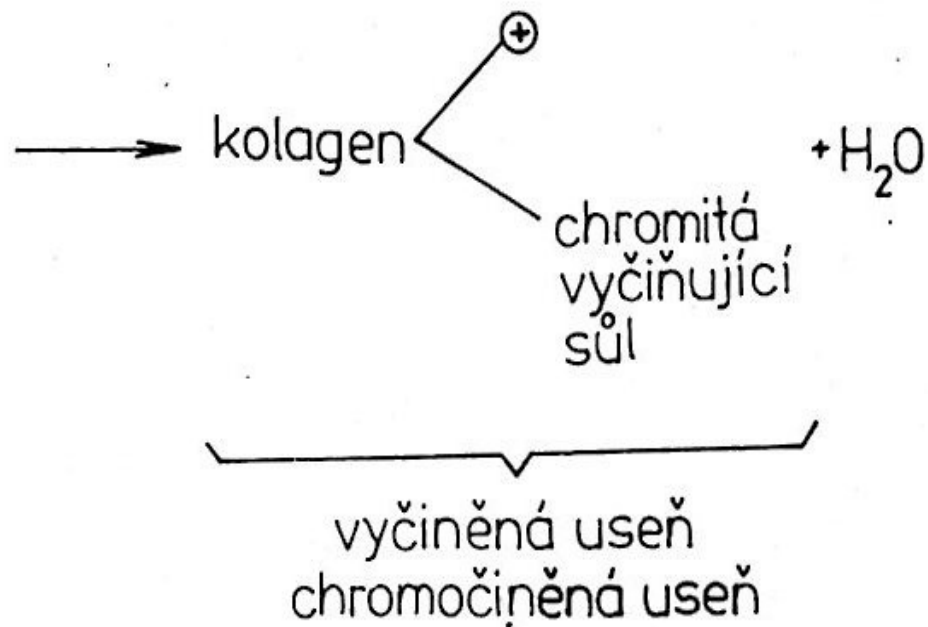
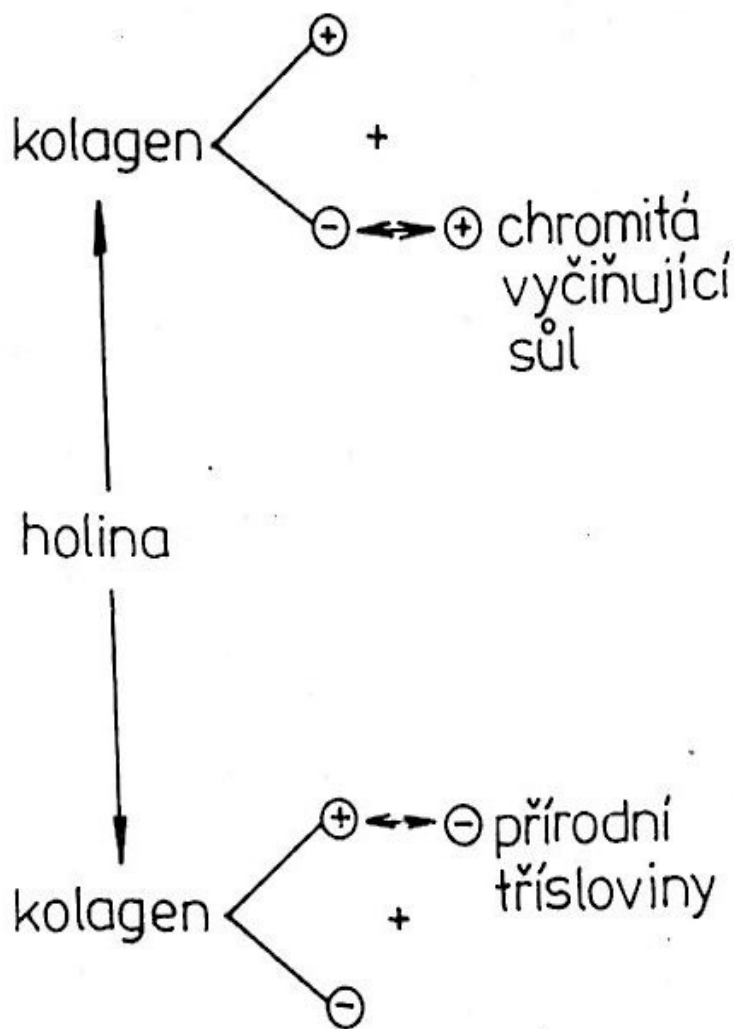
3. CHROMITÉ SLOUČENINY

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

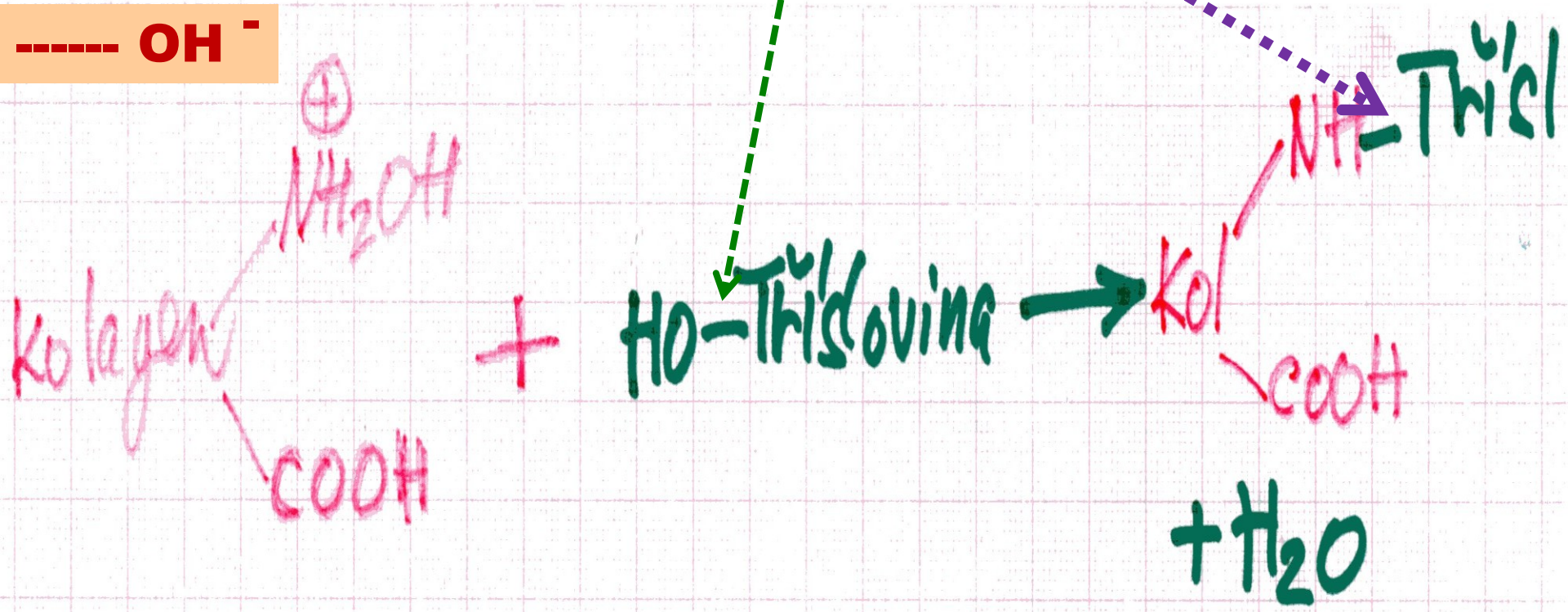


**POZOR! Tady zanedbali
ELEKTRONEUTRALITU!**

TŘÍSLOČINĚNÍ kůže na USEŇ 1 A

PODSTATOU je interakce -OH nebo SO_3^{-2} skupin třísloviny s postranními skupinami v řetězci **KOLAGENU** za vytvoření **KOVALENTNÍCH** nebo **VODÍKOVÝCH VAZEB**

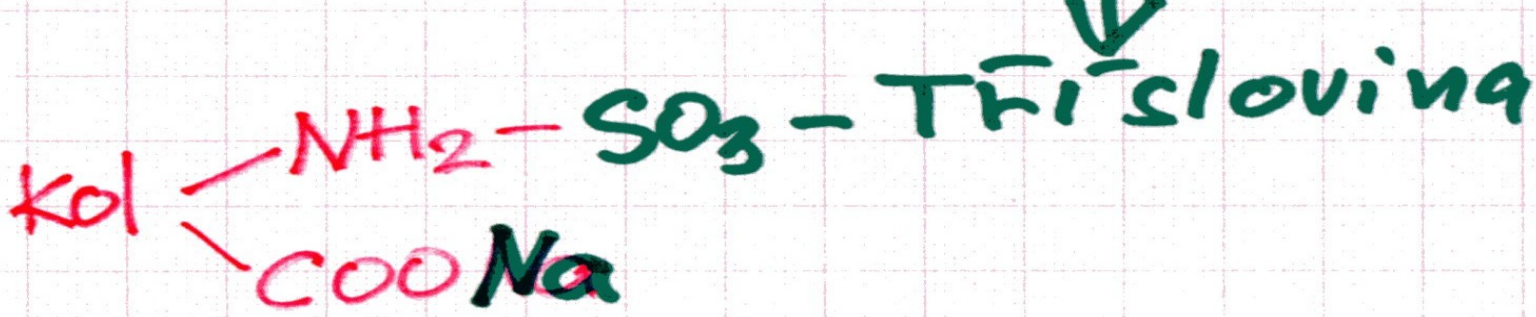
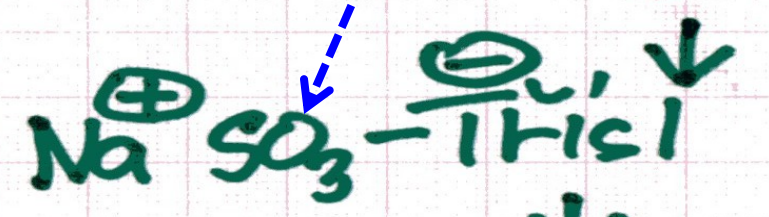
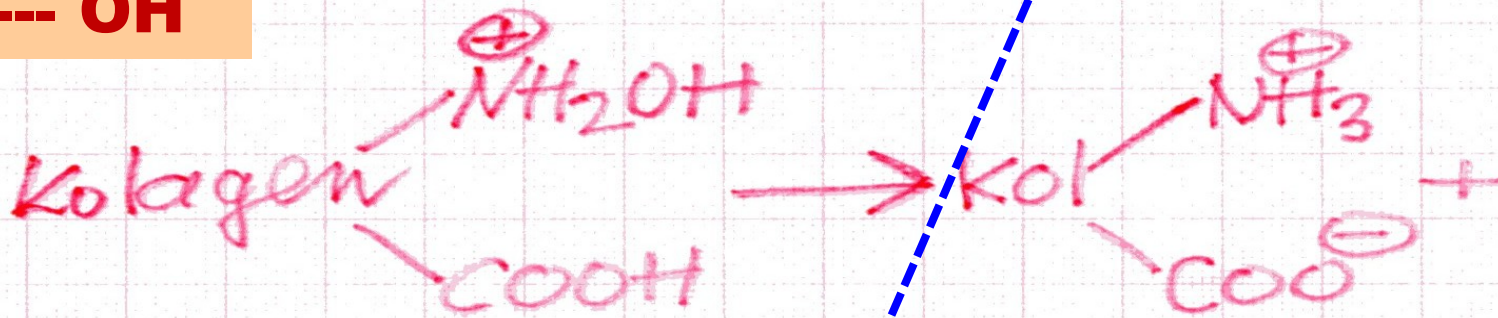
----- OH^-



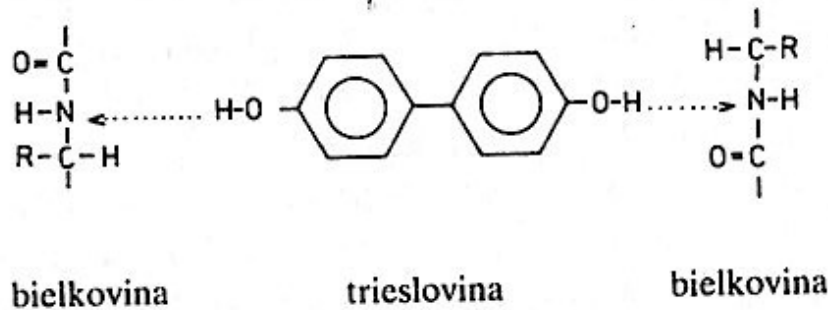
TŘÍSLOČINĚNÍ kůže na USEŇ 1 B

PODSTATOU je interakce -OH nebo SO_3^{-2} skupin
třísloviny s postranními skupinami v řetězci
KOLAGENU

----- OH^-

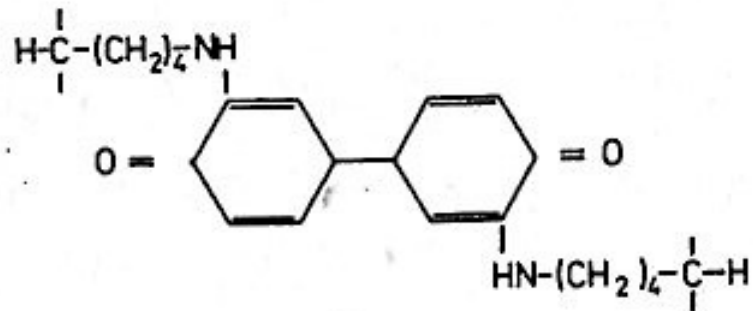


TŘÍSLOČINĚNÍ kůže na USEŇ 2

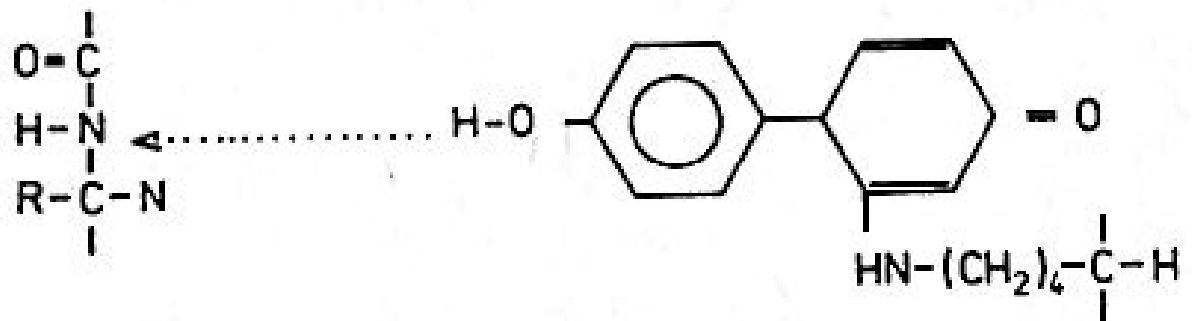


Vazba VODÍKOVÁ s
IMIDOSKUPINAMI

Vazba kovalentní
CHINONU s
AMINOSKUPINAMI

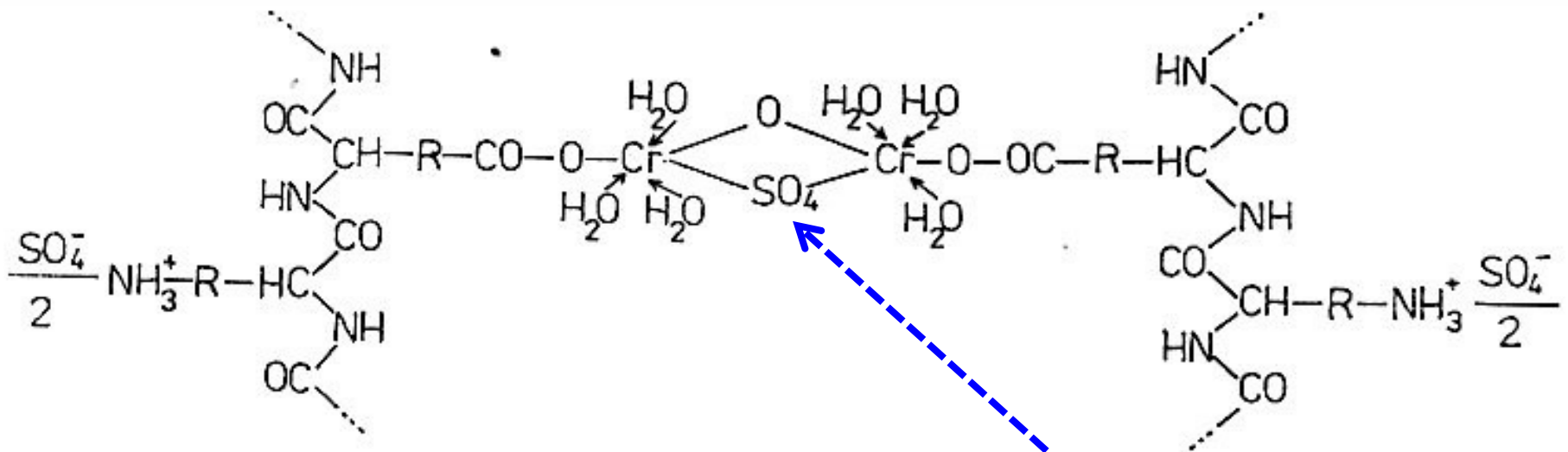


Vazba kovalentní
CHINONU s
AMINOSKUPINAMI
+ Vazba
VODÍKOVÁ s
IMIDOSKUPINAMI

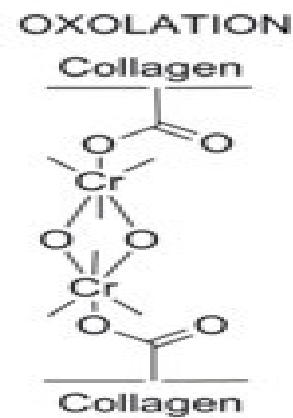
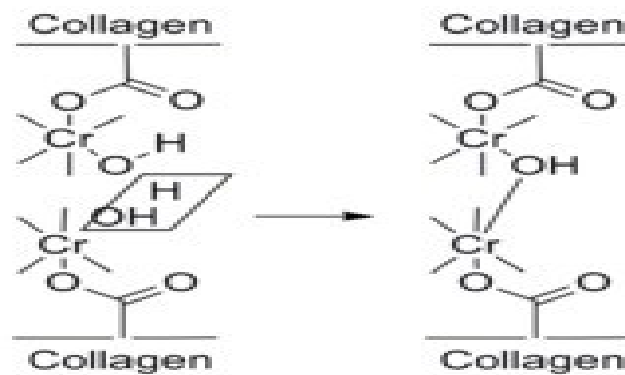
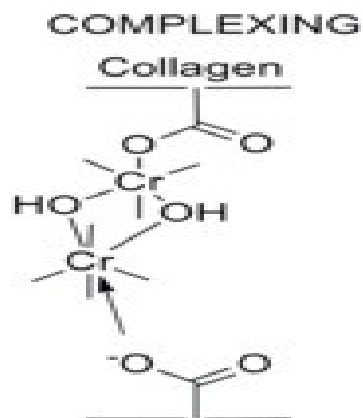
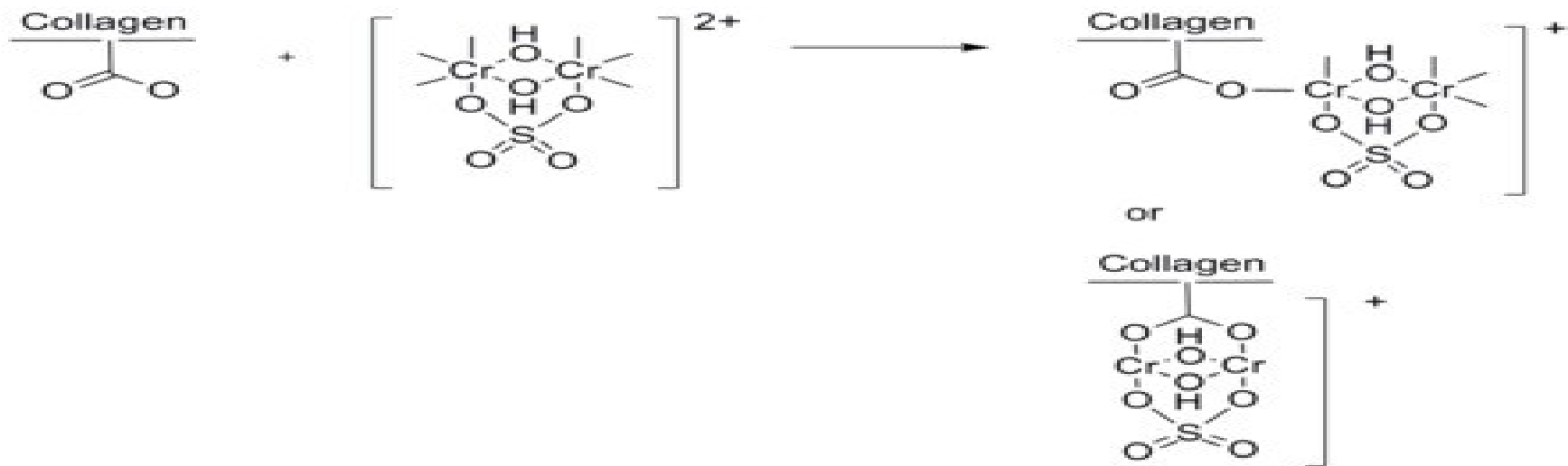


CHROMOČINĚNÍ kůže na USEŇ 1

PODSTATOU je interakce $-\text{COOH}$ KOLAGENU za vytvoření NA KOMPLEXNÍ SLOUČENINU CHRÓMU

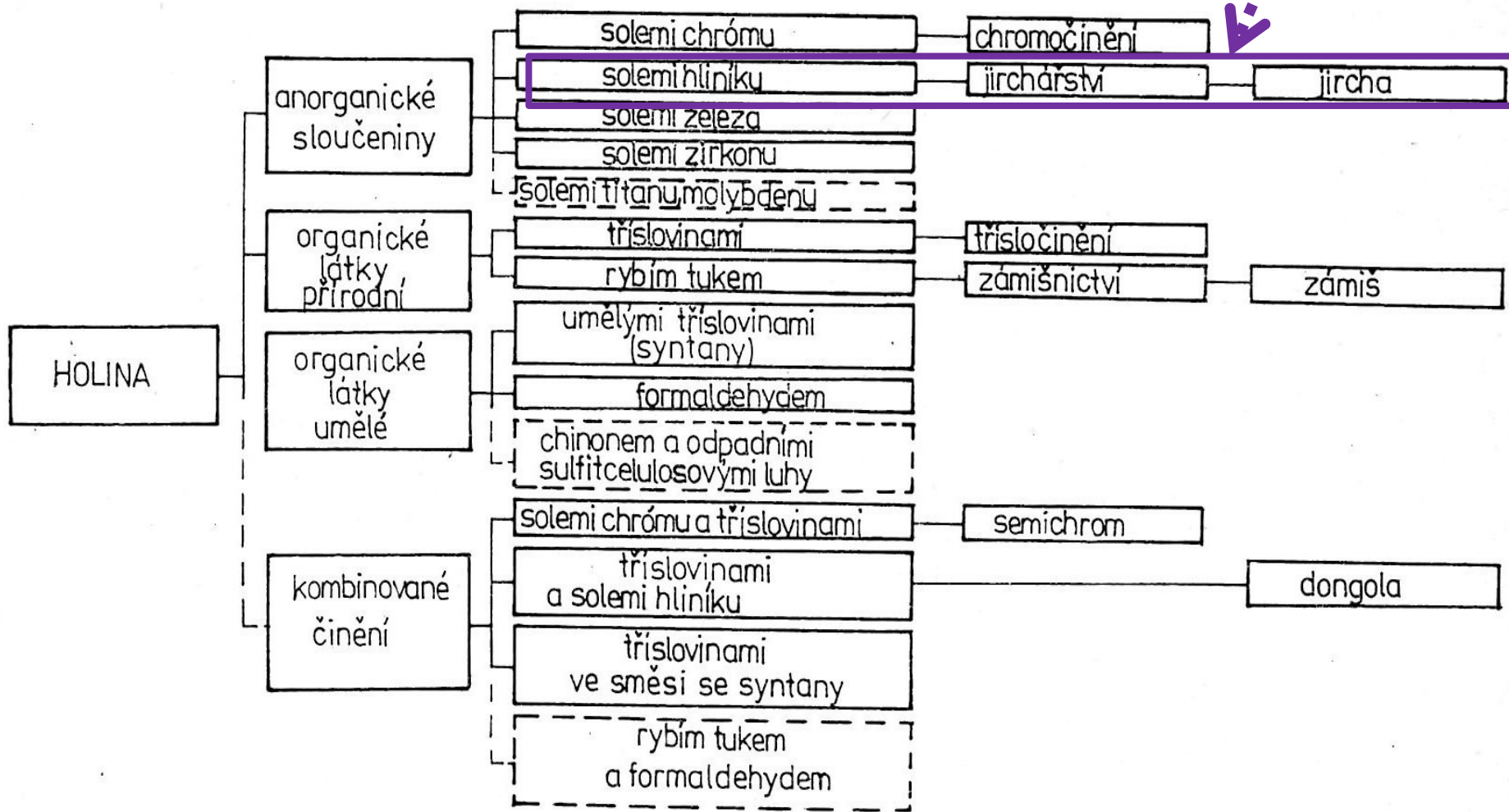


Chromium(III) sulfate ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$) has long been regarded as the most efficient and effective tanning agent.



KAMENCOVÉ ČINĚNÍ kůže na USEŇ

V Brně je ulice JIRCHÁŘSKÁ!



Obr. 56. Přehled vyčiňujících látek a způsobů vyčiňování