

角蛋白的分子构成、提取及应用

贾如琰 何玉凤 王荣民* 李芳蓉 王艳

(甘肃省高分子材料重点实验室 西北师范大学高分子研究所 兰州 730070)

摘要 介绍了角蛋白的来源、分类、化学组成与分子结构,以及毛发的宏观形态、微观结构及组成。目前从毛发和羽毛中提取角蛋白常用机械法、化学法和生物法等,其中化学法又可分为酸碱水解法、还原法、氧化法等,分析了各种提取方法在角蛋白的提取率、分子量等方面的差异。除水解产物用作饲料外,由于自身特殊的结构和性能,使得角蛋白在生物相容材料、纺丝材料等方面的应用受到关注。

关键词 天然高分子 角蛋白 毛发 结构 应用

Advanced in Structure, Extract and Applications of Keratins

Jia Ruyan, He Yufeng, Wang Rongmin*, Li Fangrong, Wang Yan

(Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Institute of Polymer, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract The sources, composition and structures of keratin were introduced. The pattern, macroscopic structures and composition of hairs and feather were discussed too. The methods for extracting keratin from hairs and feather were summarized. The typical chemical methods are acid-base hydrolysis, reduction and oxidation. The molecular weight and yield of keratin were analyzed. The keratin and its derivatives were applied to feed, hairdressing and medicine. Its applications in materials and biomedicine have also been developing.

Keywords Natural Polymer, Keratin, Hair, Structure, Application

人类自古以来就利用天然高分子,但自 19 世纪中叶有目的地进行化学改性和使用天然高分子以后,才开始逐步认识高分子并建立了高分子科学。20 世纪中叶以来,合成高分子被大量生产和广泛应用。这为人类文明的快速进步提供了物质基础,同时给环境造成巨大压力;不可再生资源的迅速减少,也促使人们重视利用可再生的天然高分子。角蛋白广泛存在于生物体中,是一种可再生资源,但通常被作为废物而丢弃。但是,角蛋白是一类材料力学特性良好的生物可降解天然高分子,已经在多个领域表现出良好的应用前景。本文对角蛋白及其提取方法和应用等方面的研究进展进行了综述。

1 角蛋白的来源与组成

角蛋白是外胚层细胞的结构蛋白,广泛存在于生物体的组织结构中。在不同机体组织、不同个体乃至不同物种之间角蛋白含量有较大差异。高等脊椎动物的上皮组织中角蛋白含量较高;而一般植物体内角蛋白的含量较低^[1]。

根据是否纤维化,角蛋白可分为软角蛋白和硬角蛋白两大类。软角蛋白和硬角蛋白的含硫氨基酸含量有所不同,软角蛋白存在于皮肤和其它一些细胞组织中。纤维化的硬角蛋白,无营养作用,广泛存在于人和动物的表皮及蛋壳的内膜中^[2]。细胞外的硬角蛋白是构成毛发、羽毛、蹄、壳、爪、角、鳞片等的主要成分^[3],是结缔组织及其重要的结构蛋白质,起着保护机体的作用。细胞内的软角蛋白是构成细胞膜、脑灰质、脊髓、视网膜神经等组织的主要成分。

1.1 毛发中的角蛋白

毛发及羽毛是由毛囊长出的纤维化蛋白,其主要成分为角蛋白。毛发及羽毛角蛋白是可以直接使

用或经化学、物理改性后使用的天然生物可降解材料。

角蛋白由 L-氨基酸按一定的次序排列而成^[4]。人和哺乳动物毛发的角蛋白表面被一层脂肪酸覆盖,对毛发有保护和润滑作用^[5, 6]。此外,毛发中含有少量的脂类、核酸、碳水化合物和无机物。

1.2 角蛋白的分子结构

1.2.1 角蛋白分子的一级结构 角蛋白分子链由 19 种 α -氨基酸构成,不同的动植物体、不同组织之间,角蛋白分子中的氨基酸序列和含量有较大差异。因此,不同条件下水解所得的角蛋白分子量亦不同^[7]。Parry 等^[8]发现,动物毛发纤维的氨基酸重复单元中主要有两种基本的五肽环模式的重复单元,即:重复单元 A(C-C-X-P-X)和 B(C-C-X-S/T-S/T),这里 C 代表半胱氨酸(Cys),P 代表脯氨酸(Pro),S 代表丝氨酸(Ser),T 代表苏氨酸(Thr),X 代表除这几种之外的构成蛋白质的任何一种氨基酸。在第一种重复单元 A 中又衍生出两种新的重复结构单元 C-C-Q-P-X(A₁)和 C-C-R-P-X(A₂)。在 A 或 B 重复单元中主要由高硫键和极高硫键维持角蛋白的二级、三级结构,但也完全不是由这两种重复单元很规则排列起来的,这两种基本结构单元之间相互作用,可生成十肽的衍生结构 AB, A₁B 或 A₂B。有时 A 或 B 重复单元以更加复杂的形式形成含有 19 或 20 个氨基酸残基的重复结构单元 BABA₁ 或 BA₁AA,这种重复模式在 α -角蛋白的中间纤维丝中最常见^[9],典型结构如图 1 所示^[10]。

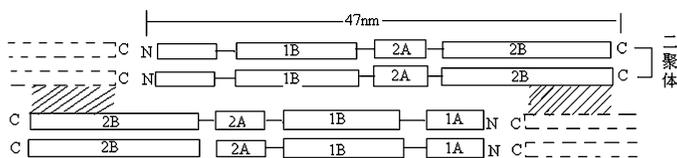


图 1 角蛋白分子中氨基酸重复单元模拟图示

Fig. 1 The scheme of amino acid repeated units in keratin molecules

1.2.2 角蛋白分子的二级结构 角蛋白分子的二级结构主要为 α -螺旋(图 2)或 β 折叠结构(图 3),相应被称为 α -角蛋白和 β -角蛋白。一般人发和羊毛中的角蛋白为 α -螺旋结构,而羽毛及部分鳞片中的角蛋白属 β 折叠结构。蛇的鳞片中所含角蛋白既有 α -角蛋白,也有 β -角蛋白^[11]。

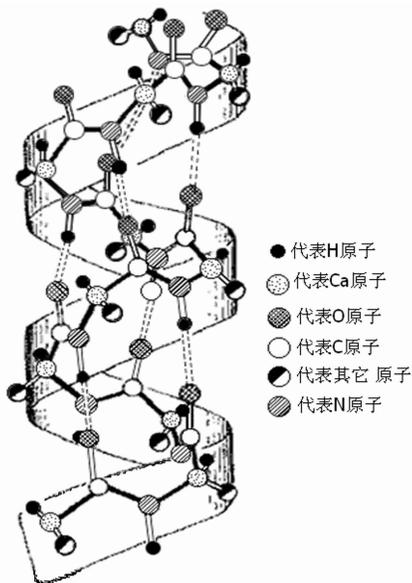


图 2 角蛋白的 α -螺旋结构

Fig. 2 α -spiral structure of keratin

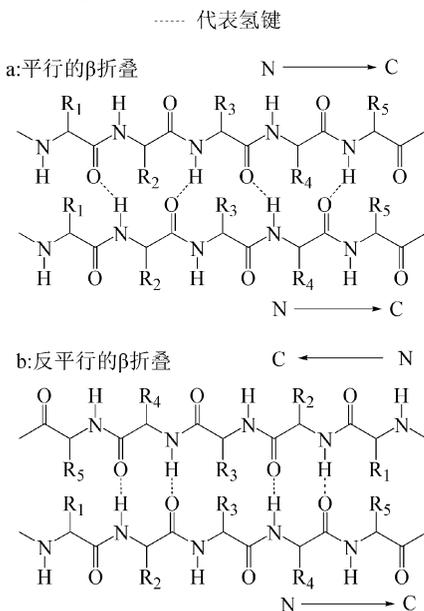


图 3 角蛋白 β 折叠中氢键的排列

Fig. 3 The arrangement of hydrogen bond in β -fold of keratin

β -角蛋白主要存在于鸟类及家禽的羽毛纤维中,又称羽毛角蛋白。羽毛角蛋白分子通过二硫键、氢键和其他交联作用后非常稳定。 β 链在热和其他作用影响下,可转变成 α -螺旋结构^[12]。 β -角蛋白侧链

富含甘氨酸、丝氨酸和丙氨酸残基,其二级结构几乎都呈 β -片层结构, β -折叠片以平行方式堆积的多层结构,抗张性能高。片层间的Gly-Gly和Ser-Ser之间就像拉链的齿一样锁联起来形成锁联结构,后者与共价键共同承担张力,使 β -角蛋白具有很强的抗张性能。 β -折叠接近完全伸展状态,故其延伸性小。

α -角蛋白含有大量的半胱氨酸残基,在二级结构(α -螺旋)之间形成大量的二硫键。 α -角蛋白的二级结构几乎都呈 α -螺旋结构,是由纵向的 α -螺旋并列而成,它的伸缩性能很好,以湿热破坏氢键后,毛发可被拉伸到原有长度的2倍,此时肽链变成了伸展的 β -折叠构象。

1.2.3 角蛋白的三级结构 角蛋白的 α -螺旋轻度卷绕,称为超螺旋,超螺旋形成二聚体^[13],二聚体是微纤维真正的物理结构亚单元,称为“分子对”,如图4所示^[14]。二聚体中,非螺旋化的N端和C端区域位于中间 α -螺旋棒状区域的两侧,两条链相互缠绕成左手超螺旋,形成两条 α -螺旋的卷曲螺旋。 α -角蛋白的单股螺旋之间通过二硫键把它们紧紧维系在一起。中间棒状区域(通过两个L12相连)分为两个螺旋,二者又进一步分别被连接物L1和L2分隔^[15]。毛发纤维中,几百个二聚体相互作用构成微原纤维,几十根微原纤维又相互作用构成毛发的原纤维。

由于 α -角蛋白中的二聚体之间及微原纤维之间甚至原纤维之间都含有很多半胱氨酸,即众多的二硫键,使得 α -角蛋白很稳定^[16]。染发的化学本质就是用能破坏二硫键的还原性物质,使头发表面的二硫键断裂,生成巯基,再用染料进行二次氧化将有色物质固定在头发表面^[17]。

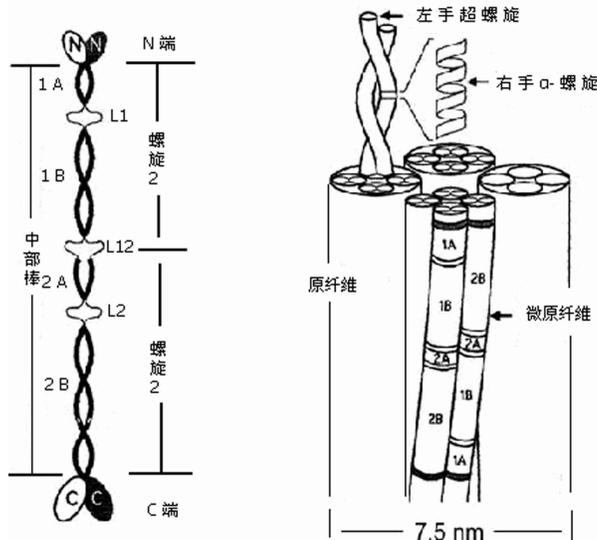


图4 角蛋白中二聚体与毛发纤维的关系

Fig. 4 The relation of dimer in keratin with hair fiber

2 角蛋白的提取与分析

一般情况下,角蛋白分子内的二硫键使肽链内部和肽链之间发生交联,形成立体网状结构,使天然角蛋白难以溶解,给毛发中角蛋白的提取带来困难。普通的溶剂或温和的酸碱都不能溶解毛发纤维中的角蛋白,比较强的酸碱能溶解毛发蛋白,可在破坏分子间作用力及角蛋白二、三级结构的同时使肽链发生断裂,得到的产物往往是分子量较小的蛋白,甚至是多肽,且产率偏低。

要制得分子量较高、溶解性较好的角蛋白,只能通过选择性的打开二硫键、破坏氢键等方法来实现。目前提取角蛋白的方法大致有机械法、化学法和生物法等,其中化学法又可分为酸碱水解法、还原法和氧化法等。其它方法和化学法往往可相互结合应用。

2.1 机械法

机械法提取角蛋白,主要是通过加热、加压,使毛发纤维中的角蛋白分子间甚至分子内的二硫键断裂、水解,从而使毛发中的角蛋白变成可溶性的角蛋白。机械法又可分为高压水解法和高压膨化法,挤

压法和挤出法。水解过程中又可将酸、碱加入反应釜中,分别形成高温加压稀酸水解法和高温加压稀碱水解法^[8],其中膨化法比较优越,因其水解温度比较低,时间比较短,而且产物疏松,易于成粉^[7]。郭素华等^[19]用加热高压膨化方法使角蛋白分子中的二硫键断裂提取角蛋白,工艺简单、效率高、成本低。总体来说,机械提取法通常只能得到分子量较低的蛋白,甚至是多肽混合物。

2.2 化学法

根据所使用的原料和试剂的不同,化学法大体可分为酸碱处理法、还原法、氧化法等。在进行化学法溶解角蛋白时,常加入一定量的变性剂、表面活性剂等,以破坏分子间作用力、氢键等来增大角蛋白分子的溶解性。

2.2.1 酸碱处理法 基本过程是先用酸、碱溶胀毛发,后在一定温度下水解,制得可溶性角蛋白。为提高溶解效率,通常需和还原剂配合使用。在此过程中,酸碱的浓度、反应的温度会影响角蛋白的分子量和产率。

酸碱溶解过程中存在不可避免的蛋白质大分子肽键水解及二硫键的分解,所以在这种方法中必须解决角蛋白的产率和分子量之间的矛盾,一般溶解时间较短能获得分子量较大的角蛋白,可角蛋白的收率偏低;而较长的时间溶解又容易使角蛋白分子中的肽键发生断裂,获得的产品分子量较低;即制得的可溶性角蛋白产品收率越高,则其分子量越小^[15]。

2.2.2 还原法 利用还原剂将角蛋白分子中二硫键还原成巯基,得到可溶性角蛋白。所用还原剂一般为巯基化合物,如巯基乙酸钠、2-巯基乙醇、巯基乙酸和二硫苏糖醇等^[20]。经还原得到的含有大量巯基的角蛋白,因巯基性质非常活泼,极易被氧化,需要用适当的试剂将其保护起来,从而获得稳定性好的角蛋白溶液^[21];通常用表面活性剂(如十二烷基磺酸钠^[22])或鼠李糖脂来保护巯基。这类物质还可减小角蛋白分子的表面张力,增大角蛋白的溶解性^[23]。此外也可用金属硫化物做还原剂,如硫化钠可还原二硫键使角蛋白溶解;也可用胍或盐酸胍使肽链充分伸展,官能团完全暴露,再用变性剂还原提取。使用组合还原剂^[24]:亚硫酸盐/碳酰胺类化合物/钠盐有机物与原料混合,运用分步还原打开二硫键,再用表面活性剂保护角蛋白,可防止角蛋白的氧化,主要产物的分子量分布在40~80kD。

还原法所使用的试剂比较温和,对肽链的破坏程度较小,获得的角蛋白产品分子量较高,产率也较高;通常是首选的化学提取方法。

2.2.3 氧化法 基本原理是用氧化剂把角蛋白中的二硫键氧化成磺酸基,制得可溶性角蛋白。



氧化法所使用的氧化剂一般为过甲酸^[21]、过乙酸、过氧化氢等过氧化物。凯利等^[2]用 Na_2SO_3 磺化和氢氧化铜铵氧化,使胱氨酸基转化为S-硫代半胱氨酸,同时采用温和的重力进料过滤系统离心分离凝胶状角蛋白。分离凝胶状高度S-磺化的角蛋白衍生物溶液,加入螯合剂后再用等电点法沉淀分离中间丝状蛋白和S-磺化的角蛋白高硫蛋白,但在氧化过程中,不可避免地会出现肽链氧化断裂现象,因此氧化法所获得的角蛋白平均分子量不高。

2.2.4 电化学还原法^[25] 是一种比较新颖的蛋白质溶解法,该法通过使用电解槽氧化还原而有效的拆开角蛋白分子中的二硫键,再配合其它物质的氧化还原从而防止产物中巯基被二次氧化。阴极槽一般采用含有巯基化合物的还原反应体系,阳极槽通常是电解质溶液和稀硫酸,隔栅通常用离子交换树脂膜材料。通过电化学还原后,再经反渗透、甲酸溶液透析,即可获得角蛋白溶液。此法操作过程复杂,且电解所得产物成分也较复杂。

2.2.5 铜氨溶液法 铜氨溶液、铜乙二胺溶液等除具有很强的碱性外,还对分子间的氢键有很好的分解能力,所以对蛋白质有明显的溶解作用^[31]。为进一步提高羊毛角蛋白的溶解能力,还需添加一定浓度的还原剂,否则只能得到低浓度的角蛋白溶液,且获得的角蛋白分子量较低。此法最令人感兴趣的是铜氨溶液同时也是纤维素的良溶剂,所以可直接用于羊毛与纤维素纤维维纺材料资源的再生利用。但是这种方法同样对肽链的破坏程度较大;获得的角蛋白产品分子量不高。

2.2.6 金属盐法 该法溶剂选用具有拆开氢键能力的金属盐^[32],如氯化锌、溴化锌、氯化锂等,通常该法用于由其它方法制得的羊毛角蛋白质粉末的再溶解或接枝共聚物的溶解。但是这种方法存在溶解效

率低、角蛋白分子量低及不易控制等缺陷。

2.3 生物法

主要是利用角蛋白酶对角蛋白的降解作用,将难溶性角蛋白分解为可溶性角蛋白的方法。由于角蛋白酶具有专一降解天然角蛋白的功能,可以显著提高角蛋白的溶解性^[29]。可是,这种方法一般耗时较长,且产物多为分子量较低的多肽。

2.4 角蛋白电泳模式分析

不同角蛋白分子的电泳模式不同,因此可借助对毛发电泳模式的分析进行物种鉴别和个体识别。Folin 等^[27]对灵长类动物的毛发电泳分析发现,不同种类动物之间毛发电泳模式差别较大,而同一种类动物之间毛发电泳模式差别不大,主要在低分子量区。徐俊杰等^[28]对人体毛发的电泳模式分析发现,毛发的蛋白是受人体基因的遗传物质控制,不受外界环境等因素影响,采用电泳分析模式可在生物学上进行种属鉴别和个人识别。

此外,通过对角蛋白分子的电泳分析也可进行病理诊断^[29]。

3 角蛋白及其衍生物的应用

通常对角蛋白材料的应用主要包括对毛发及羽毛装饰品的应用;对分子内角蛋白片断进行分析可以进行病理诊断^[30]。此外,角蛋白在如下几个方面得到应用。

3.1 角蛋白水解产物

由于角蛋白特殊的分子结构使角蛋白难以消化分解,因此角蛋白的营养价值不高。当把角蛋白水解为多肽或氨基酸^[31]时方可消化吸收。如:鸡毛^[32]、牛毛^[33]等在 150 °C 或 100 °C 下用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水解得到各种氨基酸和多肽混合物,可被用来作为动物饲料的添加剂。硫化变性的角蛋白用盐酸中和除硫,制得可消化的动物饲料蛋白^[34],这已经不是真正意义上的角蛋白了。

水解产物除用作饲料外,还可用作改性剂。李闻欣等^[35]在铬复鞣后加入角蛋白水解液,可起到复鞣填充效果,使铬复鞣革明显地增厚,废液的铬含量降低。用丙烯酸对羽毛水解物进行接枝改性,制备出了一种改性羽毛蛋白填充剂,用该产物对铬鞣革进行填充,可明显提高坯革的柔软度、丰满度、厚度和伸长率,而对坯革的抗张强度、撕裂强度以及染料的吸收率不产生明显影响。

3.2 角蛋白的改性及在材料中的应用

角蛋白纤维的改性,是基于对其部分二硫键的破坏而改变角蛋白分子的溶解性,也可在角蛋白分子的侧链上进行接枝聚合,得到不同种类的角蛋白衍生物;或用物理机械的方法使角蛋白的晶体结构变得疏松,从而改变角蛋白纤维材料的各种机械性能和物理化学性质。

3.2.1 角蛋白生物相容材料 角蛋白有很好的组织相容性,可作为伤口缝合线和其它治疗皮肤病的药物使用^[36],它与壳聚糖的复合材料也具有比较优异的生物相容性能。角蛋白纤维可用于制作人工腱^[37]。角蛋白复合聚乳酸棒,是一种具有较高的初始力学强度和早期降解速度缓慢^[38]的能用于承重骨内固定的材料。陈华艳等^[39]在人发角蛋白中添加戊二醛后,制备出一种新型的生物医学材料和质子导电膜,膜的交联程度提高,强度增强,但是伸长率降低。将头发氧化后得到的角蛋白粉末用模压的方法制备的角蛋白塑料,有很好的力学性能。

3.2.2 角蛋白纺丝纤维材料 角蛋白原液与纳米银系抗菌材料混合,然后以适当的比例与纤维素接枝,共混制得纤维纺丝液,可用来生产纤维长丝或短丝^[40]。再生角蛋白纤维是纤维素和蛋白质混合的一种复合纤维,蛋白质包覆在纤维的外层^[41]。

北条博史等^[42]把羊毛角蛋白纤维加入过渡金属水溶液中,对角蛋白纤维施加机械作用,对羊毛鳞片上的角质层及层下部分进行破坏,以使过渡金属离子渗入角蛋白层下部,并达到较高的浓度;然后把角蛋白纤维浸泡于含有氧化剂的溶液中,过渡金属分解氧化剂,产生的氧气将羊毛角质层剥离,得到不含滞留金属的改性纤维,再和其它纤维材料相混合,可制得新型纺丝纤维材料。

3.2.3 角蛋白膜材料 马塞尔等^[43]在碱性条件下通过生产部分修饰且部分降解的角蛋白,制得水不溶

性膜,可用于涂层材料,特别是那些需要角蛋白具有疏水特性和更低表面张力的应用,比如包装材料、控释系统的配方、诸如除草剂、杀虫剂等以及药物的活性物质;用作或用于乳浊液、分散系或其它多相含水系统的配方等。

3.2.4 角蛋白减摩材料 将羽毛角蛋白与传统的减摩擦材料(如聚四氟乙烯、超高分子量聚乙烯等)复合得到角蛋白复合材料,是一类新型的耐高温固体减摩擦材料^[44]。

3.2.5 离子交换材料 用原羽毛及水解羽毛对各种不同重金属离子溶液进行吸附,采用柱上淋洗的方式研究重金属离子溶液流经时的动态吸附过程,发现角蛋白对重金属离子有良好的吸附效果。王宇新等^[45]以还原法制得的角蛋白经氧化交联得到角蛋白阳离子交换材料,电导率达 $0.001 \sim 0.025 \text{ S/cm}$,离子交换容量达 $1.4 \sim 1.9 \text{ mmol/g}$ 。

3.2.6 多功能材料 梅田主司等^[46]将家禽羽毛经碱处理及形状变换处理后,得到具有吸收高能波性、耐水解性、耐蛋白酶分解性、两亲性、重金属捕捉性等多种功能的材料,可作为高能波吸收剂、发光基材、材料的耐候性改善剂、憎水剂、发泡剂等材料使用。

角蛋白作为生物高分子,经化学物理改性后得到的新型材料具有环境友好及可降解性,因此,角蛋白改性产品将在材料学领域得到更加广阔的发展。

3.3 角蛋白离子液体

离子液体被认为是一种潜在的绿色溶剂。谢海波等^[47]用氯化咪唑盐离子液体溶解角蛋白,在一定温度下,将离子液和原料毛混合搅拌,制得各种浓度的角蛋白离子液体,可作为有机改性微粒的混悬液应用于染色。

角蛋白离子液体作为一类新型的离子液体,具有很好的生物可降解性。目前对它们的研究还处在初步阶段,但是由于离子液体自身的优良性能及其与角蛋白特性的相互补充,相信其应用会在化学、生物学及现代工业中发挥重要的作用。

4 结语

由于角蛋白具有优异的生物学特性和良好的材料力学性能,通过对它检测分析及其物理化学改性,已经在材料、生物、医学等方面得到广泛的应用。但是,目前对角蛋白的应用较多侧重于细胞内角蛋白的研究,而对毛发及动物体表覆盖物的研究较少;特别对于其晶体结构的研究尚有许多空白。此外,在自然界中占绝大部分的角蛋白资源(羽毛、毛发、蹄、角、壳等),并未得到很好的利用。

由于角蛋白独特的分子结构,使得角蛋白材料有独特的力学和材料学特性,因此,角蛋白及其改性后的产品,在材料等领域有良好的应用前景。随着人们对角蛋白晶体结构的进一步认识,通过适当的混合、交联等加工,必将研制出性能更加卓越的生物可降解材料。此外,对细胞内角蛋白的进一步研究,将促进其在病理诊断、遗传学等方面的应用和发展。当然,由于角蛋白离子液体兼具离子液体和生物可降解材料的双重优良性能,角蛋白离子液体在化学研究中的应用也具有很大的潜力。

参 考 文 献

- [1] 陈丹英,赵允,赵大中. 植物学报,1998,40(9): 790~795.
- [2] R J 凯利, G H 沃斯, A D 罗迪克-兰齐洛塔等. 中国专利 CN: 1535280A, 2004.
- [3] T C O Cornell, R E M Hedges. J. Archaeol. Sci., 2001, 28: 1247~1255.
- [4] 孙崇荣,李玉民. 蛋白质化学导论. 上海: 复旦大学出版社,1991: 4~5.
- [5] J M Maxwell, M G. Huson. Micon, 2005, (36): 127~136.
- [6] S Breakspear, J R Smith, G Luengo. J. Struct. Biol., 2005, 149: 235~242.
- [7] 陈莹,王宇新. 材料导报,2002, 16(12): 65~67.
- [8] D A D Pany, T A. Smith, M A Rogers et al. J. Struct. Biol., 2006, 155 (2): 361~369.
- [9] R D B Fraser, D A D Pany. J. Struct. Biol., 2006, 4(24): 4~8.
- [10] J W Hearle. Int. J. Biol. Macromol., 2000, 27 (2): 123~138.
- [11] M Toni, L Alibardi. Zoology, 2007, (110): 41~47.
- [12] J N Cao. J. Mol. Struct., 2002, 607(1): 69~75.

- [13] C Danculescu, B Nick, F Wortmann. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 2165~2175.
- [14] P A Coulombe, M B Oary. *Cell Biology*, 2002, 14(1): 110~122.
- [15] L H Gu, P A Coulombe. *Cell Biology*, 2007, 19(1): 13~23.
- [16] K Štarić, A M Kamala, Y Nomura et al. *西北轻工业学院学报*, 1994, (12): 127~130.
- [17] M Yoshida. *Organic Coatings*, 1997, 31(1-2): 63~72.
- [18] 邵靖宇, 徐二云. 中国专利 CN: 1057377A, 1992.
- [19] 郭素华. 中国专利 CN: 1056986 A, 1991.
- [20] 周海梦, 王洪睿. *蛋白质化学修饰*. 北京: 清华大学出版社, 1998: 20.
- [21] 朱磊, 朱赛, 陈维国. *丝绸*, 2005, (2): 26~27.
- [22] P M M Schroyen, P J Dijkstra, R C Oberthur et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 240(1): 30~39.
- [23] G. Ozdemir, O E Sezgin. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2006, 52(1): 1~7.
- [24] 王开利, 陈洪章, 任玉枝 等. 中国专利 CN: 1680476A, 2005
- [25] 姚金波. 天津大学博士论文, 2003.
- [26] 许波, 黄遵锡, 钟巧芳. *饲料研究*, 2005, (11): 47~48.
- [27] M Folin, E Cortieroguo. *Forensic Science*, 1996, 83(3): 191~199.
- [28] 徐俊杰, 严品华. *生命的化学*, 1991, 11(2): 21~24.
- [29] N Mirancea, I Hausser, D Metz et al. *Dermatological Sci.*, 2007, 45(3): 175~185.
- [30] 杨青, 杨森, 张学军. *国外医学(遗传学分册)*, 2003, 26(6): 364~366.
- [31] 彭丽, 丁彦滨. *化学工程师*, 2003, (5): 36~37.
- [32] G Coward-Kelly, V S Chang, F K Aghogbo et al. *Bioresour. Techn.*, 2006, 97(11): 1337~1343.
- [33] G Coward-Kelly, F K Aghogbo, M T Holtzapfle. *Bioresour. Techn.*, 2006, 97(11): 1344~1352.
- [34] 邵靖宇, 徐二云. 中国专利 CN: 1057377A, 1992.
- [35] 李闻欣, 谷永鹏, 朱连斐 等. *皮革化工*, 2005, 22(4): 22~25, 41.
- [36] 刘梅, 于伟东. *材料导报*, 2005, 19(9): 111~113.
- [37] 肖应庆, 董为人. *中国临床康复*, 2004, 8(23): 4805~4807.
- [38] 尹东, 靳安民, 赵卫东 等. *中国临床康复*, 2006, 10(1): 174~176.
- [39] 陈华艳, 黄绵延, 王宇新. *中国塑料*, 2006, 20(10): 31~35.
- [40] 王开利, 陈洪章, 任玉枝 等. 中国专利 CN: 1680467A, 2005.
- [41] 奚柏君, 钱红飞, 李旭明. *毛纺科技* 2004, (8): 41~43.
- [42] 北条博史. 中国专利 CN: 1119229 A, 1996.
- [43] 彼得·马塞尔·马里亚姆·施罗伊恩, 杜拉尔夫·奥贝迪尔. 中国专利 CN: 1555393A, 2004.
- [44] 王君, 郑元锁. *功能高分子学报*, 2002, 15(3): 341~346.
- [45] 王宇新, 许莉, 陈华艳. 中国专利 CN: 1736609 A, 2006.
- [46] 梅田主司, 名达义刚, 坂井胜信 等. 中国专利 CN: 1671740A, 2005.
- [47] 谢海波, 张所波. 中国专利 CN: 1660901A, 2005.

贾如琰

1978 年 6 月生于甘肃陇南
现系西北师大高分子研究所硕士生
从事环境友好高分子研究
Email: jygfz@163.com



王荣民

1966 年 10 月生于甘肃临潭
1998 年获中国科学院兰州化物所博士学位
现系西北师范大学教授、日本早稻田大学客座教授
从事环境友好高分子研究
Email: wangrm@nwnu.edu.cn

