

mijskom pogledu bizmut ima od elemenata dušikove grupe u najvećoj mjeri svojstva metalnog elementa: njegov najstabilniji oksid  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ima karakter baze te daje soli s kiselinama, a viši oksid  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  manje je kiseo nego  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Od anorganskih spojeva bizmuta tehničko značenje imaju u prvom redu nitrati, oksidi i oksidhidrati, u manjoj mjeri halogenidi i karbonati; od organskih spojeva upotrebljavaju se (u medicini) bizmutove soli nekih organskih kiselina.

**Bizmutovi oksidi i oksidhidrati.** Opisano je više oksida bizmuta, ali jedini koji ima tehničku važnost je *bizmutov (tri-) oksid*,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , kao mineral: bizmit, poput limuna žut prah (na povišenoj temperaturi crvenkastožut), topljiv u kiselinama,  $d$  8,9. Na  $817^\circ\text{C}$  se tali dajući crveno-smeđu tekućinu koja pri ohlađenju očvrstne u kristalnu masu. Nastaje pri gorenju metalnog bizmuta, a dobiva se žarenjem bizmutova karbonata ili nitrata, također taloženjem otopine bizmuta u dušičnoj kiselini natrijskom lužinom uz grijanje, ili grijanjem bizmutova subnitrata s razrijeđenom natrijskom lužinom. Služi za proizvodnju stakla velikog indeksa loma (mjesto  $\text{PbO}$ ), za crvene emalje (naročito na lijevanom željezu), u proizvodnji irizirajućih glazura i pozlata na porculanu, kao katalizator u proizvodnji cijanovodika, sa željeznim oksidom kao katalizator za oksidaciju amonijaka. *Bizmutov hidroksid*,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , dobiva se kao bijel talog kad se otopina bizmutova nitrata u vrlo razrijeđenoj dušičnoj kiselini ulije u suvišak vodenog amonijaka. Pri sušenju na  $30^\circ\text{C}$  prelazi u bizmutov metahidroksid (bizmutilhidroksid),  $\text{BiO}\cdot\text{OH}$ , također bijeli amorfnu prah. Bizmutovi hidroksidi otapaju se u kiselinama dajući odgovarajuće soli, pa se i upotrebljavaju za pripravu raznih organskih i anorganskih bizmutovih preparata (npr. borata, tanata, salicilata). Oksidacijom bizmutova trioksida ili hidroksida (npr. natrijevim persulfatom  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) u vrućoj koncentriranoj natrijevoj lužini dobiva se *natrijev bizmutat*,  $\text{NaBiO}_3$ , žut ili smeđ amorfan prah, sol metabizmutove kiseline  $\text{HBiO}_3$  ili  $\text{Bi}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ , služi u laboratoriju kao jak oksidant.

**Halogenidi bizmuta.** *Bizmutov triklorid*,  $\text{BiCl}_3$ , tvori poput bisera bijelu kristalnu higroskopnu masu t. t.  $232^\circ\text{C}$ , t. k.  $447^\circ\text{C}$ ,  $d$  4,75, topljiv u alkoholu i acetonu. Dobiva se tako da se suhi klor vodi preko bizmuta u prahu ili da se upari dosuha otopina metalnog bizmuta u zlatotopci, ili bizmutova oksida u solnoj kiselini, i nastali klorid predestilira u struji ugljičnog dioksida. S malo vode on tvori kristalizirani hidrat  $\text{BiCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , mnogo vode ga hidrolizira u netopljivi bizmutov oksiklorid,  $\text{BiOCl}$ . Ovaj se može dobiti i ukapavanjem otopine bizmutova nitrata u razrijeđenu solnu kiselinu ili otopinu kuhinjske soli. Sušen na  $45^\circ\text{C}$  tvori bijel amorfan prah,  $d^{15}$  7,717, koji se pri grijanju bojadžiše žuto do smeđe. Služi u medicini, u kozmetici kao puder i sredstvo protiv sunčanih pjega, kao pigment, za poliranje sintetskih bisera da bi dobili sedefast sjaj. Analogni *bizmutov oksibromid*  $\text{BiOBr}$  služi u veterinarskoj medicini. *Bizmutov trijodid*,  $\text{BiI}_3$ , tvori, očišćen sublimacijom, crno-sive romboedrijsko-heksagonalne kristale metalnog sjaja,  $d$  5,7, a dobiven taloženjem, smeđ prah koji se tali na  $408^\circ\text{C}$  i u hladnoj vodi slabo se otapa. Dobiva se grijanjem bizmuta s jodom u struji ugljičnog dioksida i sublimacijom produkta ili taloženjem koncentrirane otopine bizmutova nitrata u vrlo razrijeđenoj dušičnoj kiselini otopinom kalijeva jodida. Lako tvori dvostruke soli koje sadržavaju anione  $[\text{BiI}_6]^{3-}$ ,  $[\text{BiI}_4]^{2-}$ ,  $[\text{BiI}_2]^-$ . Upotrebljava se u analitičkoj kemiji. *Bizmutov oksijodid*,  $\text{BiOJ}$ , poput cigle crven težak prah ili poput bakra crveni prozirni kristali,  $d$  7,92, dobiva se ulijevanjem otopine bizmutova nitrata u ledenoj octenoj kiselini u razrijeđenu vodenu otopinu kalijeva jodida i natrijeva acetata. Služi sam ili u smjesi s bizmutovim galatom mjesto jodoforma kao posip za gnojne rane.

**Bizmutovi nitrati.** *Normalni bizmutov nitrat*,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , najvažniji spoj bizmuta, tvori velike prozirne bezbojne trikline prizme,  $d$  2,83, koje već na običnoj temperaturi otpuštaju dušičnu kiselinu, na  $\sim 78^\circ\text{C}$  se tale uz raspad i žarenjem daju bizmutov oksid. U razrijeđenoj kiselini bizmutov nitrat se otapa dajući bistru otopinu, sa mnogo vode se raspada dajući netopljive bazne nitrati. U prisutnosti šećera ili glicerola daje i sa mnogo vode bistre otopine. Dobiva se otapanjem bizmuta u dušičnoj kiselini i kristalizacijom iz otopine uparene do t. k.  $125^\circ\text{C}$ . Služi za dobivanje većine drugih bizmutovih soli i preparata. Tzv.

*bizmutov subnitrat*, »magisterium bismuti«, bijel je, prhak kristalan prah bez mirisa i gotovo bez okusa, netopljiv u vodi, alkoholu i glicerolu. Dobiva se tako da se bizmutov nitrat, razmuljen sa malo vode, polako ulijeva u mnogo vruće vode uz miješanje, ili tako da se otopina bizmuta u dušičnoj kiselini razrijedi vrućom vodom i neutralizira otopinom sode. Pri hidrolizi bizmutova nitrata nastaju, prema temperaturi, bazni nitrati s različitim odnosima  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  i  $\text{H}_2\text{O}$  u molekuli; kupovni »subnitrat« sastoji se pretežno od spojeva  $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 5\text{N}_2\text{O}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  i  $10\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 9\text{N}_2\text{O}_5\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Služi u medicini kao adstringens (sredstvo za stezanje tkiva) interno i izvana; uz to također dezinficira i dezodorizira. Upotrebljava se također, kao i oksiklorid, pri proizvodnji umjetnih bisera.

**Bizmutov oksikarbonat**,  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ , kao mineral: bizmutisferit, bijel amorfan prah bez mirisa, netopljiv u vodi i alkoholu,  $d$  7,3...7,6. Dobiva se tako da se bizmutov nitrat razmuljen u malo vode (ili otopina bizmuta u dušičnoj kiselini) postepeno ulije u vruću razrijeđenu otopinu sode, ili da se bistra otopina bizmutova nitrata i manitola taloži koncentriranom otopinom potaše. Upotrebljava se terapijski (i pod imenom »subkarbonat«) jednako kao bizmutov nitrat, s time da uzet interno također neutralizira suvišnu kiselinu u želucu.

**Bizmutov sulfid**, bijel kristalan prah, dobiven djelovanjem sumpornog dioksida na bizmutov karbonat ili taloženjem iz otopine bizmutovih soli alkalnim sulfidom, služi u medicini da se spriječe fermentacije u crijevima i protiv glista.

**Organske soli bizmuta.** U istu svrhu kao subnitrat i oksikarbonat, tj. kao posipi ili masti za rane i/ili prašci protiv katara crijeva i sl., a osim toga za zaštitu sluznice kod probavnog vrieda (čira) želuca i dvanaesnika, upotrebljavaju se i neke bazne soli organskih kiselina i fenola. To su lagani prašci bez mirisa i okusa, netopljivi u vodi, alkoholu i eteru, boje bijele ili žute. Takve su soli: bizmutov subsalicilat,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}\cdot\text{BiO}$  (bijel); subgalat (Dermatol),  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOBi}(\text{OH})_2$  (žut); tanat (žučkast ili slabo smeđast); tetrabrompirokatehinat (Noviform),  $\text{C}_6\text{HBr}(\text{OH})\text{O}\cdot\text{BiO}$  (žut); tribromfenolat (Xeroform),  $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{O})_2\text{Bi}(\text{OH})\cdot\text{BiO}_3$  (žut).

Od 1921 (Levaditi i suradnici) upotrebljavaju se neke bizmutove soli (kao suspenzije u maslinovu ulju, parenteralno u obliku intramuskularnih injekcija) pri liječenju sifilisa. Najvažniji takvi preparati jesu: bizmutov subsalicilat, bizmutov hidroksid (Casbis), bizmutova sol heptadienkarbonske kiseline (Medobis i Novobi).

LIT.: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 19: Wismut, Berlin 1927.

R. Podhorsky

**BJELANČEVINE (proteini)**, prirodne organske visokomolekularne koloidne tvari koje sadrže dušik; one su najvažniji sastojci svih životinjskih i biljnih organizama jer su uz njih vezane pojave života uopće (odatle im drugo ime *proteini*, od grč.  $\pi\rho\tau\omega\varsigma$ , protos, *prvotni*). Naziv su dobile prema bjelanjku kokošjeg jajeta. Danas se ovim nazivom obuhvaća veoma velik broj raznovrsnih tvari (preko 50 000), koje su sve pretežno izgrađene od aminokiselina, imaju sličan elementarni sastav, pokazuju neke zajedničke kemijske reakcije i podudaraju se u osnovnim oblicima strukture i u fizikalno-kemijskim svojstvima, mada se među sobom znatno razlikuju izgledom, fizikalnim svojstvima i funkcijom u organizmu.

Velik broj raznih bjelančevina nalazi se u svakoj živoj stanici životinjskih i biljnih organizama, kao i u njihovim tvorbama. Međutim, životni se procesi odvijaju samo u sistemima koji sadrže, uz bjelančevine, i mnoge druge sastojine, kao ugljikohidrate, masti, nukleinske kiseline, organske kiseline, mineralne soli i brojne druge tvari uz veću količinu vode.

Pojedini organi životinjskih i biljnih organizama, kao i njihove izlučevine, sadrže razne vrste i količine bjelančevina. Sadržaj bjelančevina u postocima tvari s prirodnim količinom vlage iznosi npr. u mesu 13...21%, ribljem mesu 7...18%, kostima 23...26%, krvi 19...22%, mlijeku 2...3,4%, jajima 12...13%, koži 30...35%, rožnatim tvorbama (dlaci, papcima i sl.) 90...95%, sjemenju biljaka 2...36%, voću 0,1...1% i povrću 1...5%. U odnosu na postotak u suhoj supstanciji, sadržaj bjelančevina je mnogo viši, jer ove tvari u prirodnom stanju sadrže veoma velike količine vode (60...90%).

Gotovo sve sirovine organskog porijekla sadrže b., pa je poznavanje njihove građe i njihovih svojstava neophodno potrebno, osim za većinu prirodnih znanosti, i za različite grane proizvodnje. To u prvom redu vrijedi za prehrambenu industriju, tekstilnu industriju (vuna, svila), industriju kože, proizvodnju želatine i tutkala, preradu klaoičkih otpadaka (krvi, kosti, papaka, rogova, dlake), preradu mlijeka (mljekarstvo, sirarstvo, proizvodnju kazeina) i preradu jaja (proizvodnju albumina, žumanjka). Nadalje, b. su vrlo značajne za proizvodnju krmiva i gnojiva, preradu žitarica (mlinarstvo i pekarstvo), industriju vrenja, farmaceutsku industriju, proizvodnju kozmetičkih sredstava, fotografskih materijala, ljepila, apretura i plastičnih masa. Poznavanje bjelančevina potrebno je i svim ostalim granama proizvodnje koje prerađuju sirovine prirodnog organskog porijekla, jer ove uvijek sadrže i b., makar i u manjoj količini (ulje, masti, drvo, kaučuk itd.).

Bjelančevine su najvažnije sastojine živežnih namirnica, neophodne za prehranu ljudi i životinja. Organizam može neko vrijeme nadoknaditi nedostatak masti i ugljikohidrata, ukoliko se poveća ishrana bjelančevinama. Međutim, kad bi se iz hrane sasvim izostavile bjelančevine, organizam bi ubrzo bio potpuno iscrpen. Dnevna minimalna potreba odraslog čovjeka za bjelančevinama praktično iznosi ~ 70...80 g. O metabolizmu bjelančevina v. *Aminokiseline*.

Noviya istraživanja pokazuju da su i mnoge tvari s izrazito biološkim djelovanjem po svom kemijskom sastavu veoma srodne bjelančevinama. Među njih se ubrajaju svi enzimi, mnogi hormoni (insulin, tiroksin, prolaktin), antibiotici (gramacidin, tirocidin), antitijela, virusi, melanini i neki zmijski otrovi.

**Opće karakteristike bjelančevina.** Elementarni sastav bjelančevina iznosi približno 52...55% ugljika, 6,5...7,5% vodika, 21...24% kisika i 15...19% dušika, računato na suhu tvar. B. većinom sadrže i 0,5...4,0% sumpora, u manjim količinama fosfora, a ponekad i željeza, bakra, joda, broma ili klora. Budući da sve b. imaju podjednak elementarni sastav, ne mogu se njime razlikovati međusobno, već samo od drugih grupa organskih spojeva.

Čiste b. u suhom stanju većinom su bijeli amorfni veoma higroskopi prah, bez mirisa i okusa. Samo pojedine složene b. (npr. hemoglobin) su obojene, jer sadrže u svojoj molekuli neku obojenu tvar. Obično nemaju sposobnost da kristaliziraju, osim u obliku soli. Neke su b. topljive u čistoj vodi (albumini, protamini), druge samo u otopinama neutralnih soli (globulini) ili u otopinama kiselina i lužina (glutelini). Tehnički najvažnije b. (kolagen, keratin itd.) netopljive su u vodi, otopinama soli i razrijeđenim kiselinama ili lužinama; pojedine od njih mogu samo donekle bubriti u vodi. U nepolarnim organskim otapalima b. su netopljive, te se njima mogu taložiti iz svojih vodenih otopina. Otopljene b. ne difundiraju kroz životinjske polupropusne opne, jer su im čestice veće od 1nm. Drugim riječima, b. su koloidi, i to liofilni koloidi. Stoga se u prirodi obično pojavljuju u obliku sola ili gela u kojemu je disperzno sredstvo voda. Koloidni karakter bjelančevina uvjetuje i pojavu bubrenja, način njihova reagiranja, učinak neutralnih soli itd.

Bjelančevine koje izolirane imaju ista karakteristična svojstva kao u živom organizmu nazivaju se *nativnim* bjelančevinama. Takve su npr. bjelančevine koje se neutralnim solima talože (isoljuju) iz koloidnih otopina. Stoga je njihovo taloženje reverzibilno, tj. one se u čistom otapalu mogu ponovo otopiti. Djelovanjem različnih vanjskih utjecaja mnoge bjelančevine lako gube svoja prirodna svojstva, pa se tada nazivaju *denaturiranim* bjelančevinama. B. denaturiraju naročito uslijed djelovanja topline, jakih kiselina i lužina, nekih organskih otapala i soli teških metala, a i uslijed gubitka hidratacione vode pri sušenju. Iz otopina se denaturirane b. talože ireverzibilno (tj. ne mogu se ponovo otopiti), obično potpuno gube sposobnost kristalizacije i lakše podliježu razgradnji enzimima i kemikalijama.

Kao i aminokiseline, od kojih su izgrađene, tako su i b. amfoternog karaktera (amfoliti), pa se u kiseljoj otopini ponašaju kao slabe baze, a u lužnatoj otopini kao slabe kiseline. Zbog toga b. mogu i s kiselinama i s lužinama tvoriti soli, acidalbumine i alkalialbuminate. Amfoterni karakter bjelančevina uvjetovan je prisutnošću više slobodnih bazičnih aminogrupa i slobodnih kiselih karboksilnih grupa u njihovoj molekuli. Prevladati može kisel

ili bazični karakter, već prema broju slobodnih karboksilnih grupa i aminogrupa. Zbog toga topljivost bjelančevina ovisi o koncentraciji vodikovih iona u otapalu, a najmanja je na njihovoj izoelektričnoj tački (v. *Aminokiseline*). Izoelektrična tačka je karakteristična konstanta pojedinih vrsta bjelančevina.

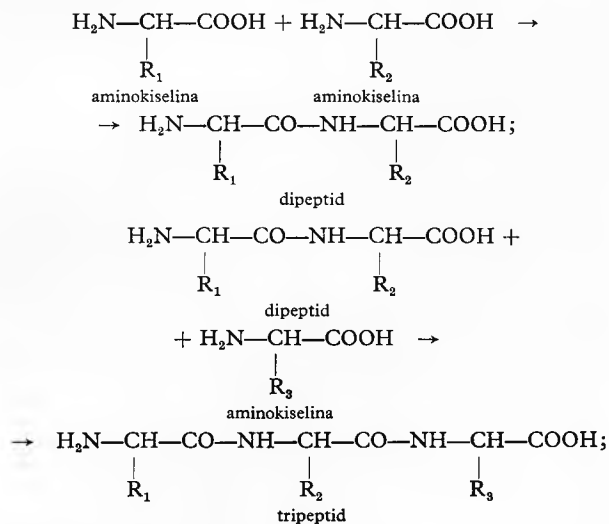
Sve b. su optički aktivne i ravninu polariziranog svjetla zakreću većinom nalijevo. Samo neke složene b. (hemoglobin, nukleoproteini) zakreću ravninu polariziranog svjetla nadesno. Imaju visok koeficijent loma svjetlosti, te on, mjerem refraktometrom, može poslužiti i za njihovo kvantitativno određivanje.

**Priprema bjelančevina u čistom stanju.** B. se veoma teško pripravlja u čistom i nativnom stanju, s razloga što su one veoma složeni spojevi, a u prirodi dolaze u smjesama kojima sastojine imaju vrlo slična svojstva. Osim toga, b. veoma lako reagiraju s mnogim tvarima (kiselinama, lužinama, solima itd.), adsorbiraju mnoge tvari iz otopina i denaturiraju djelovanjem raznih vanjskih utjecaja.

Za izdvajanje bjelančevina najčešće se primjenjuju klasične metode frakcioniranog taloženja i otapanja (pomoću soli, alkohola i acetona), kao i fizikalne metode odjeljivanja (dijaliza, ultrafiltriranje, ultracentrifugiranje, elektroforeza i kromatografija). Poslije toga izolirane se bjelančevine čiste posebno razrađenim postupcima.

**Struktura bjelančevina.** Hidrolitskom razgradnjom prirodnih bjelančevina dobiva se uvijek u pretežnoj količini izvjestan broj *α*-aminokiselina (F. Schützenberger 1875). B. se znatno razlikuju po vrsti, a naročito po količini aminokiselina koje sadrže.

Osnovni način povezivanja aminokiselina u bjelančevine ustanovili su (1902) nezavisno E. Fischer i F. Hofmeister. Prema njihovoj teoriji, u molekuli bjelančevina povezano je mnogo aminokiselina u obliku lanca tako da se jedna aminokiselina svojom karboksilnom grupom veže glavnim valencijama na aminogrupu druge aminokiseline uz odvajanje vode (kondenzacija). Nastala amidna veza (—CO—NH—) naziva se *peptidna veza*, a dobiveni spoj, *peptid*. Ako su na taj način povezane dvije aminokiseline, dobiveni se spoj naziva dipeptid; kada su povezane tri aminokiseline, tripeptid, a kad je povezan veći broj, polipeptid:



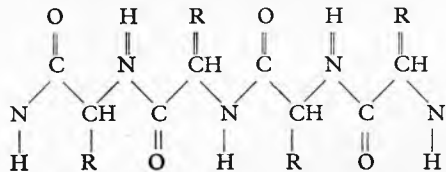
tripeptid + daljnje aminokiseline → polipeptid.

Prema tome, osnovni lanci polipeptida sastoje se od aminokiselina povezanih peptidnom vezom, a organski ostaci (radikali R<sub>i</sub>) aminokiselina pružaju se sa strane molekule i tvore kraće bočne lance. Bočni lanci imaju polarni karakter ako završavaju polarnim grupama kao što su —OH, —COOH, —NH<sub>2</sub>, —NH i —SH. Nepolarni bočni lanci sadrže samo atome ugljika i vodika. Polarni bočni lanci mogu stvarati soli, a i poprečne veze s polarnim bočnim lancima susjednih osnovnih polipeptidnih lanaca.

Teorijom o peptidnoj izgradnji objašnjava se pojava da se pri hidrolitskoj razgradnji bjelančevina oslobađa mnogo karboksilnih i aminogrupa u približno ekvivalentnim količinama. Tako se objašnjava i dobivanje aminokiselina pri kraju ove razgradnje.

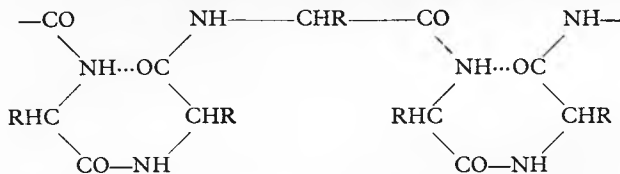
Osim neutralnih (monoamino-monokarbonskih) kiselina prirodne bjelančevine sadrže kisele i bazične aminokiseline, koje imaju u molekuli dvije karboksilne grupe ili dvije aminogrupe. Nakon ugradnje ovih aminokiselina u polipeptidne lance, ostaje slobodna još jedna njihova karboksilna grupa ili jedna aminogrupa. Stoga postoji mogućnost da bjelančevine sadrže i razgranate osnovne polipeptidne lance. Dosađajna ispitivanja pokazala su, međutim, da polipeptidni lanci nisu razgranati već jednostavni i opruženi u jednom smjeru, iz čega proizlazi da peptidne veze tvore isključivo karboksilne grupe i aminogrupe koje se nalaze na  $\alpha$ -ugljikovu atomu.

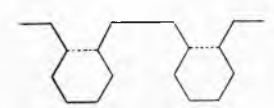
S obzirom na promjer i kutove valencija atoma ugljika i dušika, moguća su dva osnovna oblika polipeptidnih lanaca bjelančevina. Prvi je opruženi ili istegnuti lanac u cik-cak-crti:



ili shematski: 

Drugi mogući oblik je nabrani ili skupljeni lanac, koji tvori očiće u obliku otvorenih benzolovih prstena:

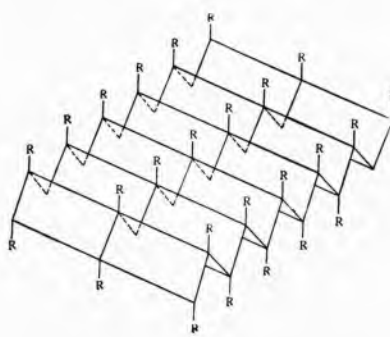


ili shematski: 

Ograničenje na nerazgranate lance smanjuje broj mogućih strukturnoizomernih bjelančevina, ali on još uvijek ostaje veoma velik. Kad bi aminokiseline bile povezane bez određenog rasporeda, moglo bi se već od 20 različitih aminokiselina pripraviti preko  $24 \cdot 10^{18}$  osnovnih polipeptidnih lanaca. Međutim, molekule bjelančevina mogu se razlikovati ne samo po broju, vrsti i redosljedu aminokiselina u osnovnim polipeptidnim lancima već i po načinu kako su ti lanci nabrani i među sobom povezani, zatim po broju i rasporedu električnih naboja, i konačno po načinu na koji vežu razne druge tvari. Stoga je broj bjelančevina i njihovih strukturnih izomera praktično neizmerno velik. Ova mnogostranost odgovara položaju bjelančevina u biološkom procesu i daje podlogu za fiziološku raznolikost organizama. Na taj način postoji mogućnost da ne samo pojedine vrste već i svaki živi organizam unutar te vrste ima svoje različite individualne bjelančevine i njihove kombinacije, kako su to neki autori i pretpostavljali.

M. Bergmann pretpostavio je da se u polipeptidnom lancu razmjerno mali broj aminokiselina periodski ponavlja. Novija istraživanja nisu potvrdila tu hipotezu o pravilnosti u primarnoj strukturi unutar molekule bjelančevine, ali se smatra da sve molekule određene bjelančevine imaju identičnu sekvenciju aminokiselinskih ostataka. U novije vrijeme je za mnoge b. upotrebom novih metoda (među ostalim i upotrebom izotopa) djelomično utvrđena sekvencija aminokiselina, a Sanger je 1958 nagrađen Nobelovom nagradom za prvo potpuno objašnjenje primarne strukture jedne bjelančevine, proteinskog hormona insulina.

Kemijska i fiziološka svojstva bjelančevina ne mogu se objasniti samo povezanošću aminokiselina peptidnim vezama u duge polipeptidne lance, tzv. *primarnom strukturom* bjelančevina. Pokazalo se da su sintetski dobiveni polipeptidi razmjerno stabilni spojevi, a prirodne bjelančevine su reaktivne, labilne i fiziološki aktivne. Ova svojstva bjelančevina objašnjavaju se pretpostavkom da u njima nisu samo aminokiseline povezane peptidnim vezama u duge lančane molekule, već da su ti osnovni po-

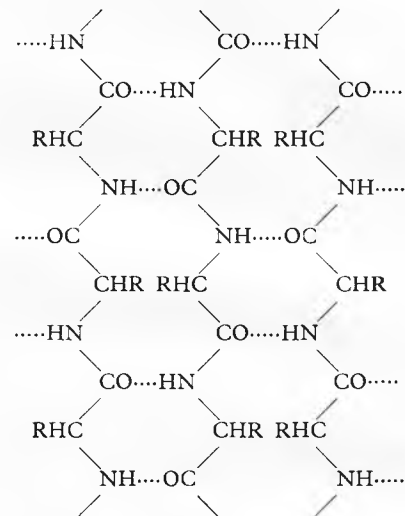


Sl. 1. Primjer strukture kristalita bjelančevine (shematski)

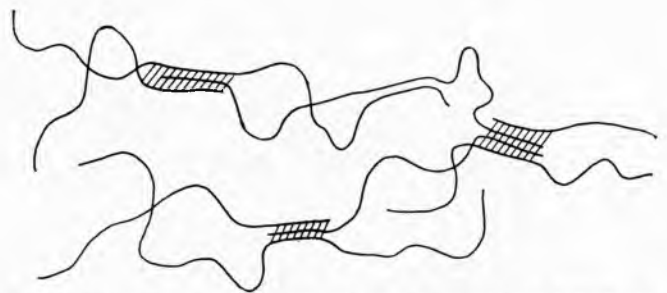
vezane lančaste molekule tvore *sekundarnu strukturu* proteina.

Teorijom o sekundarnoj strukturi bjelančevina mogu se objasniti mnoga njihova svojstva, kao postanak rendgenskog dijagrama, mogućnost razgradnje bjelančevine bez cijepanja glavnih valencija, pojava da ni nakon višekratnog prekrizaliziranja ne pokazuju postojanu topljivost itd. Međusobnim poretkom supermicele objašnjava se i razlika između linearnih (fibrilarnih ili vlaknatih) i globularnih (nestrukturiranih) bjelančevina. Pretpostavlja se da su supermicele linearnih bjelančevina pretežno položene u jednom smjeru, paralelno s osi vlakna što ga izgrađuju, a supermicele globularnih bjelančevina da nemaju u čestici određenu orijentaciju.

Povezanost polipeptidnih lanaca bjelančevina poprečnim vezama može biti neposredna i posredna. Neposredna povezanost omogućena je sporednim valencijama preko njihovih peptidnih grupa:

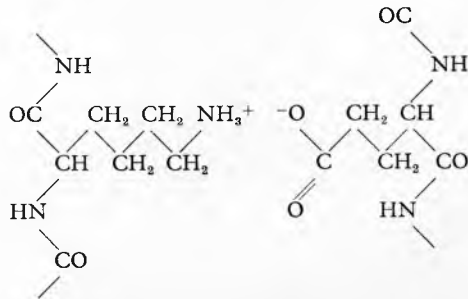


Povezanost polipeptidnih lanaca ostvaruje se ovim načinom preko vodikova atoma peptidne grupe, pa se i naziva *vodikova veza*. Kako se pri tom povezuje karbonilna ( $\text{---CO---}$ ) grupa jedne peptidne veze s iminoskupinom ( $\text{---NH---}$ ) druge peptidne veze, ovakva vrsta poprečne veze naziva se još i *karbiminovom vezom*.

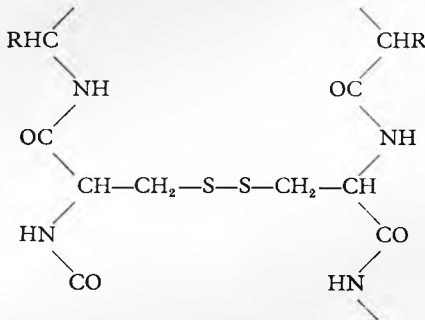


Sl. 2. Kristalita (šrafirano) i amorfnu područja u koloidnoj čestici bjelančevine

Posredna povezanost osnovnih polipeptidnih lanaca bjelančevina postiže se putem njihovih bočnih lanaca (organskih ostataka  $R_i$ ), koji potječu od ugrađenih aminokiselina. Ova povezanost ostvaruje se tako da se bočni lanac jednog polipeptidnog lanca poveže s bočnim lancem drugog polipeptidnog lanca. Od veza koje mogu nastati na ovaj način najvažnije su solna i disulfidna veza. *Solnu* ili *elektrovalentnu vezu* uzrokuje elektrostatička privlačnost između slobodnih polarnih grupa u bočnim lancima susjednih osnovnih polipeptidnih lanaca bjelančevina. Prelaskom vodikova atoma u prisustvu vode, grupe postaju električki nabijene. Slobodne polarne grupe u bjelančevinama većinom su aminogrupe i karboksilne grupe koje potječu od diaminomonokarbonskih, odnosno monoamino-dikarbonskih kiselina ugrađenih u osnovne polipeptidne lance, npr. od lizina i glutaminske kiseline:



U izgradnji bjelančevina veću važnost ima *disulfidna veza*. To je veza glavnih valencija, a tvori je aminokiselina cistin, kad je svojim dvostrukim karboksilnim i aminogrupama ugrađena u dva susjedna osnovna polipeptidna lanca bjelančevina:



Disulfidna veza je razmjerno čvrsta, a osobito je karakteristična za bjelančevinu keratin.

Na osnovu rendgenografskih nalaza pretpostavlja se u najnovije vrijeme da su polipeptidni lanci u nativnim bjelančevinama upređeni u obliku lijevovojnog vijka. Prema toj teoriji (L. Pauling i R. Corey) na jedan navoj otpada  $\sim 3,6$  aminokiselina, odnosno 18 aminokiselina tvori pet navoja. Aminokiseline su povezane peptidnom vezom; osim toga, svaka je spojena vodikovom vezom s najbližom aminokiselinom prethodnog i idućeg navoja (sl. 3). Bočni lanci aminokiselina pružaju se okomito na os vijka, pri čemu ima dovoljno prostora, tako da redosljed aminokiselina ne podliježe nikakvim prostornim ograničenjima. Ovakva spiralna konfiguracija polipeptidnih lanaca naziva se  $\alpha$ -heliksi.

Ova teorija pretpostavlja, nadalje, da spirale ( $\alpha$ -heliksi) polipeptidnih lanaca većine (vlaknatih) bjelančevina leže paralelno u smjeru vlakna ili su međusobno usukane kao struke užeta (*tercijarna struktura*). Pri istezanju vlakna vodikove veze pucaju pa se polipeptidni lanci opruže. Smatra se da i mnoge globularne bjelančevine imaju konfiguraciju  $\alpha$ -heliksa, ali im je tercijarna struktura takva da spirale u čestici nemaju određene orijentacije.

**Molekularna težina bjelančevina.** U određivanju molekularne težine bjelančevina ima poteškoća koje proizlaze odatle što se čak ni topljive bjelančevine ne sastoje od molekula u onom smislu koji se podrazumijeva kad je riječ o jednostavnim organskim spojevima. U tom klasičnom smislu trebalo bi molekula bjelančevina smatrati osnovne polipeptidne lance, kao najmanje čestice bjelančevina u kojima su atomi vezani glavnim valencijama. Pokazalo se, međutim, da polipeptidni lanci

sami za sebe još nemaju svojstva bjelančevina. Još je teže odrediti pojam molekule netopljivih bjelančevina čije su super-micelle povezane u vlakna. Zbog tih razloga redovito bi bilo u takvim slučajevima ispravnije govoriti o veličini čestica bjelančevina nego o njihovoj molekularnoj težini.

Veličina čestica bjelančevina kreće se od  $\sim 3000$  do više stotina milijuna jedinica skale molekularnih težina. Pri tom se pokazalo da se veličina čestica mijenja djelovanjem raznih vanjskih utjecaja ( $pH$ -vrijednosti otopine, prisutnosti neutralnih soli, temperature itd.). Veličina ili molekularna težina samih osnovnih polipeptidnih lanaca znatno je manja: pretpostavlja se da se kreće od 2000 do 10 000.

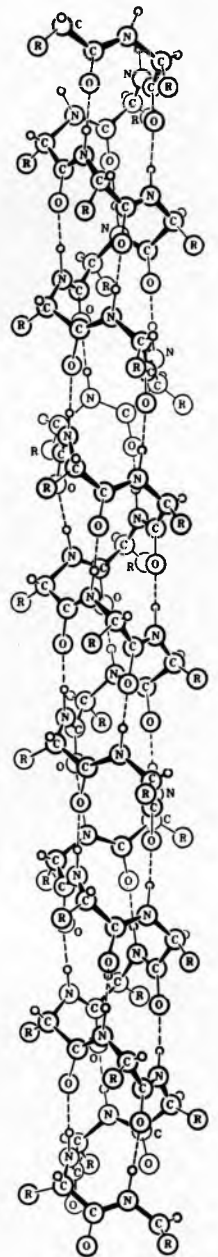
Molekularna težina bjelančevina određuje se različitim metodama: ultracentrifugiranjem, mjerenjem osmotskog tlaka, određivanjem konstante difuzije itd.

**Fizikalno-kemijska svojstva bjelančevina.** B. su makromolekularni asocirani koloidni polielektroliti, i to amfoliti. To znači da su njihove molekule, tj. skupovi koordinacijski vezanih atoma, i same po veličini koloidne čestice (makromolekule), ali su pored toga još među sobom povezane (asocirane) kohezivnim silama i sekundarnim vezama u kompleksnije jedinice, a sadržavaju polarne grupe koje nose velik broj i pozitivnih i negativnih naboj. Po obliku koloidnih čestica b. mogu biti i linearni (vlaknasti, fibrilarni) i globularni (sfero-) koloidi. Sve karakteristike izražene tim nazivima, tj. veličina, oblik, kemijski sastav, struktura i električni naboj čestica, utječu na zamršen i ne uvijek objašnjen način na svojstva bjelančevina i na njihovo ponašanje pod djelovanjem različitih fizikalno-kemijskih utjecaja.

*Opća koloidna svojstva*, ukoliko su ujevotovana samo veličinom čestice, b. dijele sa svim ostalim koloidima; npr. ne difundiraju kroz životinjske membrane, pokazuju malen osmotski pritisak itd. (v. *Koloidi*).

*Amfoterna svojstva* bjelančevina, uzrokovana u manjoj mjeri slobodnim karboksilnim i aminskim grupama na krajevima polipeptidnih lanaca — njihov je broj razmjerno malen zbog velike duljine lanaca — a više slobodnim grupama na mjestima gdje su ugrađene amino-dikarbonske ili diamino-karbonske kiseline, analogna su uglavnom amfoternim svojstvima aminokiselina (v. *Aminokiseline*). Izoelektrične tačke prirodnih bjelančevina različite su prema relativnom prevladavanju pozitivnih ili negativnih naboja mnogostruko ionizirane makromolekule i karakteristične su za pojedine njihove vrste. Bjelančevine s izoelektričnom tačkom manjom od 7 su kisele (npr. albumin krvnog seruma 4,9; albumin mlijeka 5,1; hemoglobin 6,9); alkalne b. imaju izoelektričnu tačku iznad 7 (npr. ribonukleaza 7,8; citohrom kravliji 9,5; lisozim 10,5). Mioglobin mišića je neutralan: ima izoelektričnu tačku 7,0.

Budući da b., kao koloidi, mogu (za razliku od aminokiselina) vezati na površini svojih čestica i druge ione osim protona te se i na taj način električki nabiti, treba kod njih razlikovati izoelektričnu tačku (tačku neutralnosti u električnom polju) od *izoionske tačke* (Sørensen), tj.  $pH$ -vrijednosti na kojoj je broj pozitivnih i negativnih naboja jednak uz pretpostavku da se vežu i oslobadaju samo protoni. Utjecaj vezanja drugih iona važan je pri djelovanju elektrolita na bjelančevine.



Sl. 3.  $\alpha$ -heliksi

Kao amfoliti, b. mogu davati s kiselinama i s lužinama soli (*acidalbumine* i *alkalialbuminate*).

Pri djelovanju kemijskih i fizikalnih utjecaja na b. razlikuju se: a) pojave koje ne mijenjaju u biti strukturu proteinskih asocijacija, b) pojave pri kojima se mijenja sekundarna struktura asocijacije, ali ne primarna struktura polipeptidnih lanaca, i c) pojave pri kojima se mijenjaju molekule polipeptida, i to bilo tako da se polipeptidne veze prekidaju, ili tako da one ostaju sačuvane. Od pojava pod a) važne su naročito hidratacija, bubrenje, flokulacija i peptizacija; pojave pod b) po svojoj prilici glavni su uzrok denaturacije bjelančevina, a od reakcije pod c) osobito je važna hidroliza polipeptida.

*Hidratacija i bubrenje bjelančevina u čistoj vodi.* Velik broj polarnih grupa u osnovnim česticama bjelančevina daje im afinitet prema polarnim otapalima, u prvom redu prema vodi (čini ih liofilnim, specijalno hidrofilnim, koloidima).

Hidratacija bjelančevina nastaje kad njihove slobodne hidrofilne polarne grupe djeluju na molekule vode, koje tvore permanentne električne dipole. Pri tom, uslijed djelovanja elektrostatskih sila, veći broj molekula vode okružuje električki nabijeni kraj polarnih grupa, zauzimajući odgovarajući položaj. Na taj način dolazi do kemijskog vezanja vode, odnosno do stvaranja tzv. hidratnih ovoja, čija veličina nije tačno određena. Peptidne grupe bjelančevina mogu se također hidratizirati, ukoliko nisu spojene vodikovim vezama.

Bjelančevine su u prirodnom stanju obično potpuno hidratizirane, pa sadrže ~ 20-40% hidratacije vode na suhu tvar bjelančevine. Hidratacija bjelančevina može se potisnuti dodatkom većih količina neutralnih soli.

Bubrenje bjelančevina nastaje kad one u doticaju s vodom primaju veću količinu vode nego što je potrebno za stvaranje hidratnih ovoja. Dio vode izvan hidratnih ovoja vezan je kapilarno i može se iz bjelančevina ukloniti lakše nego kemijski vezana voda hidratnih ovoja. Bubrenjem se obično povećava obujam bjelančevina, pri čemu globularne bjelančevine ne mijenjaju svoj oblik, jer bubre u svim smjerovima podjednako, a vlaknastim bjelančevinama, koje sadrže super-micele položene pretežno paralelno s osi vlakna, povećava se uglavnom samo debljina.

Bubrenje bjelančevina je teorijski potpuno povratna (reverzibilna) pojava, jer nije vezana za promjenu njihove unutrašnje strukture. Međutim, obično uz bubrenje bjelančevina nastaje i denaturacija kao nepovratni proces cijepanja poprečnih veza među polipeptidnim lancima. Zbog toga se smanjuje veličina čestica bjelančevina i na kraju se one mogu i potpuno razgraditi na osnovne polipeptidne lance. Hidroliza bjelančevina, kojom se cijepaju peptidne veze osnovnih polipeptidnih lanaca, pri bubrenju bjelančevina ne nastaje u većoj mjeri.

*Bubrenje bjelančevina u kiselinama i lužinama.* U kiselinama ili lužinama bjelančevine bubre mnogo više nego u čistoj vodi. Danas se ova pojava najbolje objašnjava elektrostatskom teorijom maksimalnog bubrenja (A. Kuntzel). Prema toj teoriji, bjelančevine primaju iz kisele otopine pretežno vodikove ione, pa dobivaju pozitivne naboje, između kojih na nekim mjestima susjednih polipeptidnih lanaca dolazi do elektrostatskog odbijanja. Zato se na tim mjestima osnovni polipeptidni lanci razmaknu, a u nastale prostore prodiru molekule vode. Na isti način djeluju lužine svojim hidroksidnim ionima.

Bubrenje bjelančevina u kiselinama i lužinama ponajviše zavisi od pH-vrijednosti otopine. Stoga je stupanj nabubrenosti bjelančevina u ekvimolekularnim otopinama kiselina ili lužina razmjern njihovim konstantama disocijacije. Bubrenje je najmanje u izoelektričnoj tački, a za većinu bjelančevina dostiže maksimum pri pH-vrijednostima od 1,8 i 11,7.

Pri bubrenju u kiselinama, a naročito u lužinama, nastaju istodobno u znatnoj mjeri također denaturacija i hidrolitsko cijepanje bjelančevina.

*Bjelančevine i neutralne soli.* Djelovanje otopina neutralnih soli na liofilne koloidne uvjetovano je njihovim utjecajem na električni naboj i na hidrataciju koloidnih čestica. U otopinama niskih koncentracija prevladava redovito utjecaj na električni naboj čestica: adsorpcijom iona čestice se nabijaju istoimenim elektricitetom i uslijed toga se među sobom odbijaju, nastaje bu-

brenje ili otapanje (*peptizacija*) koloida. Koncentriranije otopine većinom oduzimaju bjelančevinama hidratacijsku vodu, uslijed čega se bubrenje u vodi smanjuje, a koloidne otopine postaju manje stabilne, te se čestice mogu skupiti u veće agregate (*flokulirati*) i taložiti iz otopine. Ta se pojava naziva *isoljavanje*. Netopljivi koloid može obrazovati i više ili manje krutu suvislu prostornu mrežu u kojoj se nalaze uklopljene velike količine tekućine (gel). Sličan je i učinak dodatka neutralnih soli kiselinama i lužinama. Tako se npr. već 5%-tnim otopinama soli može ponekad potpuno spriječiti bubrenje bjelančevina u kiselinama.

Učinak neutralnih soli na bubrenje i isoljavanje zavisi od valencije i prirode njihovih kationa i aniona. Hofmeister je porredao ione u tzv. *liotropne (hidrotropne) serije* prema rastućem djelovanju isoljavanja, odn. opadajućem djelovanju na bubrenje i peptizaciju. Kationska je serija:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , a anionska:  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_2\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Pri tom se pretpostavlja u kationskoj seriji uvijek isti anion, a u anionskoj seriji uvijek isti kation.

*Denaturacija* je definirana kao smanjenje sredenosti u konfiguraciji makromolekula bjelančevina. Njezina priroda nije ni izdaleka u cjelini objašnjena, ali izgleda da nastaje kad se vodikove i druge sekundarne veze među polipeptidnim lancima — a ponekad i sumporni mostovi — prekinu, te se nabrani i spiralno upređeni lanci ispruže. Posljedica toga može biti da se izolirani lanci među sobom spleću, te bjelančevine ireverzibilno koaguliraju i postaju netopljive. Otopljeni bjelančevina može denaturirati a da ne koagulira; u tom se slučaju denaturacija ispoljava promjenama svojstava: viskozitet otopine redovito naraste uslijed ispruženosti i ispreplitanja oslobođenih lanaca; atomske grupe koje su bile u nativnoj bjelančevini maskirane ili vezane oslobađaju se, te denaturirana bjelančevina postaje reaktivnija i lakše je napadaju proteolitički enzimi; optička aktivnost raste jer se denaturacijom spirale makromolekula odmotavaju, te dolazi do punog izražaja optička aktivnost uzrokovana asimetričnim ugljikom peptidne veze, koju aktivnost u nativnoj bjelančevini smanjuje dodatna suprotna aktivnost uslijed spiralne upređenosti makromolekula. Neke netopljive bjelančevine, npr. kolagen, pri denaturaciji (toplinom) mežuraju se; cijepanjem sekundarnih veza opruženi lanci ne mogu se ispreplesti kao u topljivih bjelančevina, već se samo nabiru i izazivaju mežuranje. Pri dugotrajnom kuhanju kolagena sa mnogo vode, uslijed denaturacije oslobođeni polipeptidi idu u otopinu, iz koje pri ohlađivanju ispadaju u obliku isprepletene prostorne mreže, gela (tutkalo, želatina). Temperatura na kojoj dolazi do mežuranja zavisi od vrste bjelančevine, od pH-vrijednosti i od prisustva elektrolita.

Denaturaciju bjelančevina može izazvati povišenje temperature, izlaganje radijacijama, ultrazvuk, visok pritisak, djelovanje kemikalija, ponekad čak i intenzivno mućkanje koloidne otopine. Poznat primjer za denaturaciju toplinom je koagulacija bjelanjka pri grijanju. Nije još jasno na koji način različite kemikalije (organska otapala, detergenti, mokračevina, neki od aniona sa početka liotropne serije itd.) izazivaju denaturaciju, a i njihovo je djelovanje na različite bjelančevine različito. Albumin krvnog seruma taloži se otopinom karbamida; otopina jajnog albumina se naoko ne mijenja pri dodatku karbamida ali koagulira ako se karbamid dijalizom ukloni, na neke netopljive b. karbamid (i druge gore spomenute kemikalije) djeluju tako da im se topljivost u vodi povećava (*hidrotropija*).

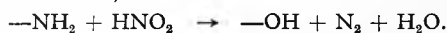
*Hidrolitskom razgradnjom bjelančevina* razdvajaju se poprečne veze između osnovnih polipeptidnih lanaca i same peptidne veze se cijepaju. Stoga se stupanj hidrolize bjelančevina može odrediti ne samo mjerenjem smanjenja molekularne težine već i mjerenjem prirasta slobodnih karboksilnih grupa i aminogrupa hidrolizata.

Hidroliza bjelančevina kemijskim sredstvima provodi se obično zagrijavanjem s jakim mineralnim kiselinama (solnom ili sumpornom kiselinom). Dobivene aminokiseline postojeane su prema djelovanju kiselina, osim triptofana, koji se potpuno razgrađuje. Lužine se obično za hidrolizu ne primjenjuju jer razgrađuju mnoge aminokiseline. Primjenjuju se, npr., pri određivanju količine triptofana.

Hidrolitska razgradnja bjelančevina enzimima odvija se na razmjerno niskim temperaturama (optimum 37°C) u neutralnoj otopini. Enzimi koji hidrolitski cijepaju bjelančevine nazivaju se proteolitski enzimi ili proteaze. Proteolitske enzime (pepsin, tripsin, erepsin) izlučuju organi životinja i brojni mikroorganizmi, a razgrađuju bjelančevine pri probavi i raznim procesima gnjiljenja. Razgradnja bjelančevina enzimima vrši se pod veoma blagim uvjetima, pa je isključena mogućnost drugih vrsta razgradnje. Osim toga, pojedini enzimi mogu cijepati peptidne veze samo na određenim mjestima osnovnih polipeptidnih lanaca, dok kiseline i lužine napadaju sve peptidne veze. Takvim specifičnim djelovanjem enzimi razgrađuju bjelančevine do određenih definiranih proizvoda. Nakon toga prestaje njihova djelatnost, a daljnju razgradnju nastavljaju drugi enzimi. Proteolitski enzimi u prirodi obično su smjese različitih srodnih enzima s još specifičnijim djelovanjem. I pored prednosti hidrolitske razgradnje bjelančevina enzimima, ona se obično ne primjenjuje u svrhu ispitivanja jer traje razmjerno dugo, pa uslijed toga obično dolazi do nekontroliranog djelovanja raznih vrsta bakterija.

Radi određivanja kemijskog sastava bjelančevina potrebno je hidrolizom dobivenu smjesu aminokiselina rastaviti, identificirati i kvantitativno odrediti. Zbog toga što su dobiveni spojevi bliskog kemijskog sastava i sličnih svojstava, ovaj se zadatak ubraja među najteže u analitičkoj kemiji, a riješen je u potpunosti tek prije nekoliko godina. Prvu metodu za rastavljanje smjese aminokiselina izradio je E. Fischer: aminokiseline se najprije prevedu u svoje estere i onda destilacijom u vakuumu rastave na pojedine frakcije; zatim se aminokiseline oslobode i dalje odjeljuju podesnim načinima. Kasnije su na osnovu te metode razrađeni brojni poboljšani postupci (H. Dakin, M. Bergmann). Danas se u tu svrhu primjenjuju naročito kromatografska adsorpcijska analiza, kromatografija uz izmjenu iona i mikrobiološki postupci.

*Kemijska modifikacija bjelančevina*, tj. reakcije u kojima učestvuju makromolekule polipeptida bez prekida peptidne veze, samo se rijetko ili samo uz krajnje mjere opreza može provesti bez istovremene denaturacije. Tako se mogu dosta lako bez denaturacije pripremiti diazo-derivati bjelančevina, što je važno u imunološkim istraživanjima. Aminogrupe bjelančevina mogu se metilirati, acilirati itd., a mogu se i zamijeniti hidroksidnom grupom prema reakciji:



Djelomična dezaminacija može se na taj način postići bez denaturacije, potpuna dezaminacija samo uz istovremenu denaturaciju. Reagencije koje aciliraju aminogrupe reagiraju i sa vodikom tiolnih (ili sulfhidrilnih, —SH) i hidroksilnih grupa.

Redukcija karboksilnih grupa sa  $\text{LiAlH}_4$  može se upotrijebiti za određivanje krajnjih karboksilnih grupa polipeptidnih lanaca, redukcija sumpora na mostovima —S—S— između polipeptidnih lanaca (npr. tioglikolnom kiselinom) zbiva se pri hladnoj trajnoj ondulaciji.

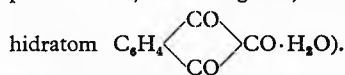
Na koloidna svojstva bjelančevine utječe svaka reakcija koja mijenja nešto na njihovim ionogenim grupama, ali opći karakter bjelančevine može ostati sačuvan. Tako dezaminacija pomiče izoelektričnu tačku prema kiseloj strani, ali ostala koloidno-kemijska svojstva, npr. viskozitet, njome se znatno ne mijenjaju ako nije nastupila istovremeno i denaturacija.

**Dokazivanje bjelančevina.** Dosad je razrađeno mnogo reakcija za dokazivanje bjelančevina, ali još ne postoji neka jednoznačna specifična reakcija koja bi dokazivala prisutnost nativnih bjelančevina, već je za tu svrhu potreban pozitivan rezultat više reakcija. Smatra se da je prisutnost topljivih bjelančevina dokazana ako one zagrijavanjem koaguliraju u neutralnoj otopini i ako pokazuju biuretnu reakciju. Sve se reakcije za dokazivanje bjelančevina mogu podijeliti na obojene reakcije i reakcije taloženja. Obojene reakcije su specifične reakcije određenih atomskih grupa, odnosno pojedinih aminokiselina koje se nalaze u sastavu prirodnih bjelančevina, reakcije taloženja obično su uvjetovane koloidnom prirodom bjelančevina.

*Biuretna reakcija* je karakteristična za peptidnu vezu pa je pokazuju sve bjelančevine i produkti njihove razgradnje do tripeptida. Zagriju li se lužnate otopine bjelančevina uz dodatak nekoliko kapi razrijeđene otopine bakarnog sulfata, one se oboje

modro ili crvenkastoljubičasto. Suvišak bakarnog sulfata mora se izbjeći, jer smeta vlastitom bojom. Pri reakciji se stvara bakarni biuret, po kojem je reakcija i dobila ime. Biuretna reakcija je najvažnija reakcija bjelančevina, a služi za dokazivanje peptidne veze i za razlikovanje nativnih bjelančevina i viših produkata njihove razgradnje od dipeptida i aminokiselina.

*Ninhidrinsku reakciju* daju sve tvari koje sadrže primarnu  $\alpha$ -aminogrupu u neutralnoj vodenoj otopini. Zato je ona karakteristična za sve bjelančevine i njihove produkte razgradnje, uključivši i aminokiseline, osim prolina i oksiprolina. Osniva se na modrom obojenju otopine pri kuhanju bjelančevina ili produkata njihove razgradnje s ninhidrinom (triketohidriden-



*Sakaguchijeva reakcija* je specifična reakcija na aminokiselinu arginin. Budući da gotovo sve bjelančevine sadrže arginin, gotovo sve i pokazuju ovu reakciju. Reakcija se sastoji u crvenom obojenju otopine bjelančevina pri dodatku  $\alpha$ -naftola i natrijeva hipoklorita ili hipobromita.

*Diazo-reakcija* se, prema Paulyju, osniva na ponašanju aminokiselina tirozina i histidina, koje također sadrži većina bjelančevina. Doda li se diazotirana sulfanilna kiselina lužnatoj otopini bjelančevina, nastaje poput trešnje crveno obojenje, koje dodatkom kiseline prelazi u žuto-crveno.

*Ksantoproteinsku reakciju* pokazuju bjelančevine koje sadrže fenilalanin, tirozin ili triptofan. Sastoji se u nitraciji njihove benzenove jezgre dodatkom jake dušične kiseline otopljenoj ili čvrstoj bjelančevini. Pri tom se bjelančevina ili njena otopina oboji tamnožuto (grč. ξανθος ksanthos, žut); dodatkom amonijaka žuta boja prelazi u narančastu, a dodatkom natrijeve lužine u crvenosmeđu. Ostale aminokiseline s aromatskom jezgrom daju mnogo slabiju boju.

*Millonovu reakciju* pokazuju bjelančevine koje sadrže tirozina. Zbog sadržaja joda tiroksin ne pokazuje ovu reakciju. Ona se sastoji u tome da otopine bjelančevina koje sadrže tirozina kuhanjem s Millonovim reagensom (otopinom živinog (II) nitrata uz nešto živinog (I) nitrata u dušičnoj kiselini) daju smeđe-crveni talog.

*Adamkiewicz-Hopkinsovu reakciju* uvjetuje indolov prsten, sadržan u aminokiselini triptofanu. Dodatkom glioksilne kiseline  $\text{CHO} \cdot \text{COOH}$  i nešto koncentrirane  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rastopini odgovarajuće bjelančevine pojavljuje se modroljubičasta boja.

*Reakcija na sumpor* karakteristična je za bjelančevine u čijem sastavu ima aminokiselina koje sadrže sumpora. Pri kuhanju takvih bjelančevina s olovnim acetatom u lužnatoj otopini stvara se talog crnog olovnog sulfida.

*Reakcije taloženja.* Zagrijavanjem se otopine bjelančevina denaturiraju, pa se onda talože (koagulacija, zgrušavanje). Isoljavanjem solima kao što su kuhinjska sol, natrijev sulfat, amonijev sulfat itd. nastaje reverzibilno taloženje. Ovaj postupak može se primijeniti za odvajanje bjelančevina od međuprodukata njihove razgradnje.

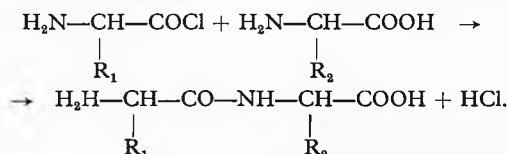
Soli teških metala (npr. acetati željeza, bakra, žive, cinka, olova i dr.) talože bjelančevine skoro potpuno.

Bjelančevine se djelomično talože i jakim mineralnim kiselinama. Znatno djelotvornije su reagencije na alkalioide, kao što su trikloroctena kiselina, sulfosalicilna kiselina, fosforvolframova kiselina, fosformolibdenska kiselina, pikrinska kiselina, tanin i ostale štavne tvari. Taloženje ovim reagensima potpuno je samo u kiselim otopinama, pa se provodi obično uz dodatak otcene kiseline. Kako su bjelančevine netopljive u organskim otapalima, talože se iz svojih vodenih otopina i dodatkom alkohola, acetona, etera itd.

**Određivanje bjelančevina.** Bjelančevine se mogu kvantitativno odrediti gravimetrijski tako da se pripreme u čistom stanju i suše. Ali najčešće se kvantitativno određuju tako da se odredi količina dušika prema Kjeldahlu i ustanovljena količina dušika množi prethodno određenim faktorom, da se dobije sadržaj bjelančevina u tvari koja se ispituje. Kako pojedine vrste bjelančevina sadrže donekle različite količine dušika, one imaju i različite faktore. Prosječni faktor bjelančevine kolagena iznosi, npr., 5,62, a keratina 6,04.

Za pojedine vrste bjelančevina izrađeni su razni postupci kvantitativnog određivanja, kao polarografski, refraktometrijski, nefelometrijski i kolorimetrijski postupak, a u novije vrijeme primjenjuju se također adsorpcijska analiza i biološke metode.

**Sinteza bjelančevina.** Do danas nije uspjelo kemijskim putem od aminokiselina sintetizirati b. kakve se pojavljuju u prirodi; mogu ih izgraditi jedino živi organizmi koji i sami sadrže bjelančevine. Čovjek i životinje moraju hranom primiti već izgrađene b., koje pregrađuju u b. podesne svojem organizmu. Biljke mogu izgraditi b. i od jednostavnih anorganskih spojeva (nitrata, amonijevih spojeva, a neke i od dušika iz uzduha, ugljičnog dioksida i vode). Sintezu polipeptida uspio je kemijskim putem prvi izvršiti E. Fischer. Postupak se sastojao u prevodenju aminokiselina u kiselinske kloride (v. *Aminokiseline*). Dobiveni kloridi mogu se u lužnatoj sredini vezati na molekulu druge aminokiseline ili na neki peptid:



Tim načinom E. Fischer je pripremio oktadekapeptid, tj. polipeptid sa 18 molekula leucina i glicina, a njegov učenik Abderhalden nonadekapeptid (sa 19 molekula istih aminokiselina). M. Bergmann i L. Zervas dotjerali su postupak time što su blokirali krajnju aminogrupu karboksibenzo- (benzilkarbonato-) grupom  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCO}-$ , koja se na koncu može nehidrolitičkim načinom ukloniti. Time je omogućena sinteza mnogih kompleksnih polipeptida, od kojih, međutim, nijedan nije veličinom molekule dostigao klasične Fischerove i Abderhaldenove. Tako su Prelog i Wieland (1946) od dvije molekule glicina i po jedne molekule lizina i glutaminske kiseline sintetizirali tetrapeptid s aminskom i karboksilnom grupom u pobočnim lancima, a Du Vigneaud i suradnici su proveli (1954) potpunu sintezu hormona oksitocina, koji je polipeptid molekularne težine 1007, sastavljen od 8 različitih aminokiselina, od kojih pet tvori velik prsten.

Tvar sličnu bjelančevinama s molekularnom težinom 250 000...500 000 pripremio je H. Tauber (1951) iz enzimatskog hidrolizata prirodnih bjelančevina pomoću jednog drugog enzima u slaboo alkalnoj sredini na 37°C.

Praktičnu važnost već danas ima tzv. *biološka sinteza bjelančevina*, koja se provodi i u industrijskom mjerilu. Vršiti se na taj način da se otopine šećera uz dodatak dušičnih soli prepuste vrenju pomoću nekih divljih kvasnih gljivica (npr. *Torula utilis*). Tako se iz 100 g groždanog šećera dobiva do 210 g kvasnih gljivica, koje sadrže oko 25% suhe tvari, od čega oko 60% visokovrijednih bjelančevina. Na ovaj način mogu se iskorišćivati i otpadni lug od proizvodnje sulfite celuloze, drveni otpaci i sl. U novije vrijeme pokazalo se da ove vrste kvasnih gljivica mogu iskorišćivati kao hranjivo tlo ne samo šećere već i alkohole, acetaldehid i octenu kiselinu. Kako se ovi spojevi mogu pripremiti iz acetilena, a ovaj iz kalcijeva karbida, omogućena je na taj način biološka sinteza bjelančevina iz jednostavnih anorganskih tvari. Bjelančevine kvasnih gljivica sadrže veće količine nukleinskih kiselina i većinu prirodnih aminokiselina, osim onih koje sadrže sumpora. Dodatkom 2% cistina ove bjelančevine mogu dobiti punu hranjivu vrijednost.

Neke vrste zelenih alga također izgrađuju znatnije količine bjelančevina, pa se mogu iskoristiti i u prehrambene svrhe. Uzgajaju se umjetnim putem u vodenim otopinama podesnih mineralnih soli, na svjetlu i uz dovod ugljičnog dioksida.

**Podjela bjelančevina.** Bjelančevina ima velik broj i sve su po kemijskom sastavu i strukturi vrlo složene a među sobom slične; stoga do danas nije pošlo za rukom racionalno ih podijeliti. Najviše se upotrebljava podjela bjelančevina na *jednostavne* (proteine), *složene* ili *konjugirane*, i *izvedene* (proteide). Jednostavne se bjelančevine hidrolitički cijepaju samo na aminokiseline, a složene bjelančevine daju hidrolizom i druge spojeve, kao ugljikohidrate, lipoeide, neke obojene tvari itd. Osim same bjelančevine, složene bjelančevine sadrže, dakle, vezanu još i drugu sastojinu, tzv. *prostetsku grupu*. Pokazalo se, međutim, da i većina »jednostavnih« bjelančevina sadrži vezane druge tvari,

makar i u manjoj količini. U izvedene bjelančevine ubrajaju se razni produkti nastali izmjenom ili razgradnjom nativnih bjelančevina.

U novije vrijeme predložena je (W. T. Astbury), na temelju rendgenografske analize, podjela bjelančevina na *globularne* b. ili *sferoproteine* i *linearne*, *fibrilarne* ili *vlaknate* b. Globularne b. imaju kuglaste ili elipsoidne čestice građene od kristalita koji nisu jedan u odnosu prema drugome pravilno poredani. Fibrilarne b. su netopljive, a pojavljuju se u obliku vlakna. Građene su također od kristalita, ali su oni u njima među sobom povezani tako da su poredani pretežno u smjeru osi vlakna.

Daljnja podjela na jedinstvenoj racionalnoj bazi nije moguća, pa se jednostavne globularne b. dijele redovito prema topljivosti u vodi, elektrolitima i alkoholu i prema ponašanju pri zagrijavanju, linearne prema sastavu, strukturi i fizikalno-kemijskom ponašanju, složene prema prostetskim grupama, a izvedene prema načinu izmjene i stepenu razgradnje prirodnih bjelančevina. Prema tome mogla bi se izvršiti ovakva podjela bjelančevina:

#### I. Globularne bjelančevine:

A. Jednostavne b. (albumini, globulini, prolamini, glutelini, protamini, histoni);

B. Složene b. (kromoproteidi, nukleoproteidi, fosforproteidi, glikoproteidi, lipoproteidi);

#### II. Linearne bjelančevine (keratin, kolagen, elastin, fibroin);

III. Izvedene bjelančevine (acidalbumini i alkalialbuminati, denaturirane bjelančevine, albumoze i peptoni, peptidi).

Svaka navedena skupina obuhvaća velik broj bjelančevina, veoma sličnih po svojim svojstvima i strukturi. U životnim procesima organizama najveće značenje imaju globularne bjelančevine, s tehnološkog gledišta važnije su fibrilarne i iz njih izvedene.

**Jednostavne globularne bjelančevine.** 1. *Protamini* su u vodi topljive bjelančevine koje ne koaguliraju zagrijavanjem, a talože druge bjelančevine iz njihovih otopina. Niske su molekularne težine: 2000...4000, te ih neki i ne računaju u bjelančevine. Građene su razmjerno jednostavno od malog broja bazičnih aminokiselina, naročito arginina; u svom sastavu nemaju kiselih aminokiselina i aminokiselina koje sadrže sumpor. Reagiraju jako lužnato, a nalaze se u spoju s nukleinskim kiselinama pretežno u stanicama nekih životinja. Glavna su sastojina sperme nekih riba (salmin, klupein, ciprinin).

2. *Histoni* su grupa bjelančevina koje tvore prelaz između jednostavnih protamina i visokomolekularnih, zamršeno građanih bjelančevina. U vodi su topljivi, ali se talože dodatkom amonijaka i koaguliraju djelovanjem topline. Imaju bazičan karakter, iako sadrže manje bazičnih aminokiselina od protamina. Histoni se nalaze često povezani s nukleinskim kiselinama u jezgri životinjskih stanica, u sastavu stanica sjemenki, bijelih i crvenih krvnih tjelesaca itd.

3. *Albumini* su uz globuline, s kojima se pojavljuju obično zajedno, najrasprostranjenije globularne bjelančevine, jer ih sadrži svaka živa stanica. Topljivi su u čistoj vodi, ne talože se razrijeđenim kiselinama i lužinama, a tvore soli koje dobro kristaliziraju. Razmjerno se teško isoljavaju, zagrijavanjem koaguliraju, lako podliježu djelovanju enzima. Molekularna težina albumina je razmjerno niska, iznosi 17 000...70 000.

Albumini, za razliku od globulina, ne sadrže aminokiselinu glikokol, a bogati su dikarbonskim aminokiselinama i tioamino-kiselinama. Jajni albumin sadrži npr. 6,1% asparaginske kiseline, 14,0% glutaminske kiseline, 1,4% oksiglutaminske kiseline, 2,3% cistina, 5,2% metionina, 5,0% lizina, 5,6% arginina, 4,2% tirozina, 1,5% histidina i druge aminokiseline.

Albumini se pojavljuju u razmjerno većim količinama u životinjskim nego u biljnim organizmima. Pokazuju neke razlike po porijeklu, pa se dijele na jajne, mliječne, krvne i druge albumine. Bjelančevina globin u sastavu hemoglobina također se ubraja u albumine. Od biljnih albumina poznati su npr. ricin iz sjemenki ricinusa, legumelin iz mahunjača, leukozin iz žitarica itd.

Za tehničke svrhe albumini se dobivaju prvenstveno iz jaja i krvi. Jajni se albumin priređuje tako da se najprije žumanjak odvoji od bjelanjka, koji se onda čisti filtriranjem i taloženjem, a zatim se osuši u vakuumu na temperaturama nižim od 53°C.

U trgovinu dolazi u obliku prozirnih žučkastih listića, potpuno topljivih u vodi. Služi u farmaceutskoj industriji i u tisku tekstila. Žumanjak koji se kao nusproizvod dobiva pri proizvodnji albumina obično se konzervira kuhinjskom soli i bornom kiselinom, a služi pretežno za maštenje koža.

Krvni albumin, koji je znatno jeftiniji od jajnoga, a upotrebljava se kao ovaj u tekstilnoj industriji, dobiva se uglavnom iz krvi goveda i konja.

4. *Globulini* su u neutralnoj vodi netopljive b., ali se lako otapaju u razrijeđenim otopinama neutralnih soli i lužina. Imaju znatno veću molekularnu težinu nego albumini. Sadrže dosta leucina, glutaminske kiseline, glikokola, lizina, arginina i tirozina.

Globulini se, kao i albumini, nalaze u svakoj živoj stanici, zatim u krvi, mlijeku i jajima. Biljke sadrže više globulina nego albumina, naročito u sjemenju (edestin, fazeolin itd.). U globuline se ubraja i bjelančevina krvi, fibrinogen, i bjelančevina mišića, miozinogen, koje pri zgrušavanju prelaze u fibrilarne bjelančevine fibrin i miozin.

5. *Prolamini* su biljne bjelančevine koje se zajedno s glutelinima nalaze u sjemenkama žitarica. Za razliku od ostalih bjelančevina, topljivi su u alkoholu viših koncentracija (50...90%), ali nisu topljivi u apsolutnom alkoholu i u čistoj vodi. Sadrže prolin i mnogo dikarbonskih aminokiselina, naročito glutaminsku kiselinu.

Osim toga sadrže relativno veću količinu leucina, a manje lizina, arginina i histidina, zbog čega im je i biološka vrijednost manja. Predstavnici ove skupine bjelančevina su glijadin pšenice i raži, hordein ječma i zein kukuruza. Glijadin zajedno s glutelinima tvori gluten kao bjelančevinu ljepka pšenice i raži. Gluten služi kao vezivo pri pečenju tijesta od brašna ovih žitarica.

6. *Glutelini* se nalaze zajedno sa srodnim prolaminima u zrnu žitarica, a naročito ih mnogo ima u riži, koja ne sadrži prolamina. Od prolamina se razlikuju po tome što nisu topljivi u alkoholu. Glutelini nisu topljivi ni u čistoj vodi, ali su topljivi u razrijeđenim kiselinama i lužinama.

**Složene bjelančevine.** 1. *Kromoproteidi* su bjelančevine koje kao prostetsku grupu sadrže neku boju. Najvažniji njihov predstavnik je hemoglobin crvenih krvnih tjelešaca. Sastoji se od bjelančevine globina i derivata pirola koji sadrži željeza, a naziva se hemin. Globini su srodni albuminima, a među sobom se razlikuju prema vrsti organizma od kojeg potječu. Hemoglobin služi organizmu za prenošenje kisika, jer ga lako prima prelazeći u oksihemoglobin, a ovaj se opet lako reducira u hemoglobin. Glavnu ulogu u tome ima željezo hemina, koje se nalazi u dvovalentnom obliku. Hemoglobinu je srodna crveno obojena tvar mišića, mioglobin.

2. *Nukleoproteidi* sačinjavaju glavni sastavni dio jezgre svih živih stanica. Sastoje se od bjelančevina i nukleinskih kiselina koje tvore prostetsku grupu. Bjelančevine vezane u nukleoproteidima pripadaju većinom grupi histona i protamina. Nukleoproteidi imaju kiseli karakter.

3. *Fosforproteidi* kao prostetsku grupu sadrže esterski vezanu fosfornu kiselinu, koja se može lako otcijepiti. U životinj-

skom organizmu pojavljuju se većinom u obliku kalcijevih soli. Imaju kiseli karakter, jer sadrže dikarbonske kiseline, a slabo su topljive u vodi neutralne reakcije. Topu se u slabim lužinama, a dodatkom kiselina ponovo se talože iz otopine. Fosforproteidi su naročito važni za ishranu mladih organizama, jer sadrže fosfor, kalcij i nenadoknadive (esencijalne) aminokiseline. Najpoznatiji fosforproteidi su kazein mlijeka i vitelin žumanjka kokošjeg jajeta. Kazein je važan u sirarstvu, a ima i rašireno tehničko značenje u proizvodnji plastičnih masa (galalit), umjetnih vlakna (lanital), ljepila, pokrivnih boja za kožu itd.

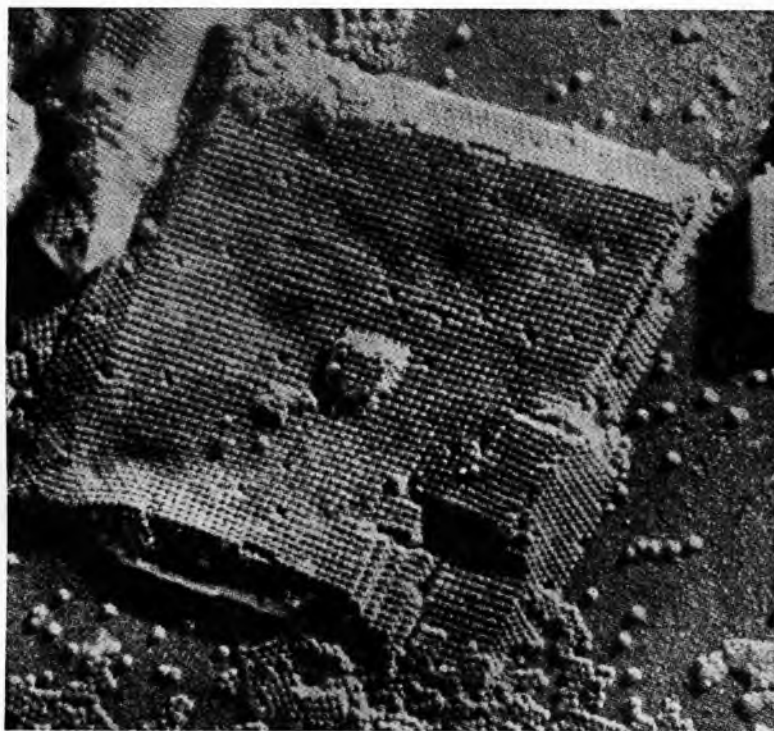
4. *Glikoproteidi* su glavne sastojine sluzastih tvari i hrskavica u organizmima. Sadrže veću količinu labilno vezanih ugljikohidrata, pretežno glukozamin i galaktozu. Stoga njihov elementarni sastav pokazuje razmjerno manju količinu dušika (13...15%), a veći sadržaj kisika (~31%). Kisela su karaktera, a zagrijavanjem ne koaguliraju. Nisu topljivi u vodi ni u otopinama neutralnih soli, ali se lako otapaju u slabim lužinama. Glikoproteidi koji se talože iz svojih lužnatih otopina dodatkom kiselina i ponovo otapaju u suviškom kiselini (osim ocetene) nazivaju se mucini. Glikoproteidi koji se iz svojih lužnatih otopina ne talože kiselinama zovu se mukoidi.

5. *Lipoproteidi* su bjelančevine povezane s lipidima a najčešće s fosfatidima, kao prostetskom grupom. Osnovne bjelančevine su za sebe netopljive, ali u takvom spoju postaju topljive.

Neki vrlo važni *enzimi* (fermenti) — npr. proteolitički enzimi pepsin i tripsin — spadaju u jednostavne b. i za svoje biološko katalitičko djelovanje zahvaljuju određenim grupama u samoj molekuli proteina, ali većina enzima izgleda da su složene bjelančevine u kojima je nosilac biološke aktivnosti razmjerno mala i jednostavno građena prostetska grupa (ovdje zvana koenzim ili koferment), vezana za velik i zamršeno građen protein ili proteid (ovdje zvan i apoenzim ili apoferment). I neki hormoni spadaju u bjelančevine. Jedan od najvažnijih proteinskih hormona je insulin, koji je po topljivosti u vodi i elektrolitima sličan globulinima.

**Linearne bjelančevine** pretežno izgrađuju vezivno i potporno tkivo životinjskih organizama. Odlikuju se vlaknatom strukturom, netopljivošću u vodi i postojanošću prema utjecaju kemijskih sredstava i enzima. U ovu skupinu ubrajaju se tehnički najvažnije bjelančevine (keratin, kolagen, elastin, fibroin). Način na koji su povezani osnovni polipeptidni lanci u kristalite različiti je u pojedinim vrstama fibrilarnih bjelančevina.

1. *Keratin* je naziv za grupu bjelančevina nejedinstvenog kemijskog sastava i različite strukture. Stoga i svojstva keratina mogu biti veoma različita u zavisnosti od vrste životinje i organa iz kojeg potječe, kao i od uvjeta razvoja tog organa. Keratini su sastavni dio svih rožnatih tvari životinjskih organizama; izgrađuju dlake, vunu, pokožicu, perje, ljuske, nokte, kopita, papke, rogove i slične tvorbe. Odlikuju se većim sadržajem sumpora, koji potječe od aminokiseline cistina. Cistin povezuje susjedne osnovne polipeptidne lance keratina svojim disulfidnim poprečnim vezama glavnih valencija. Zbog toga



Sl. 4. Globularna bjelančevina. Elektronska mikrografija kristala virusa nekroze duhana. Promjer molekule ~ 25 nm. Donji desni ugao kristala počeo se otapati



su keratini, u usporedbi s ostalim bjelančevinama, znatno otporniji prema učinku raznih kemikalija i proteolitskih enzima. Pored cistina karakteristična je za keratine aminokiselina tirozin, jer je zapaženo da se orožavanjem odgovarajućih tvorbi životinjskih organizama povećava sadržaj ove aminokiseline.

U vodi, slabim kiselinama i slabim lužinama na sobnoj temperaturi keratini su netopljivi. Kuhanjem s vodom na 150°C pod pritiskom, ili zagrijavanjem s jakim kiselinama i lužinama, keratini se razgrađuju i cijepaju najprije na topljive albumeze, tzv. *keratoze*, a zatim na peptone, peptide i aminokiseline.

S obzirom na količinu pojedinih aminokiselina sastav keratina može biti veoma različan. Tako se sadržaj najvažnijih aminokiselina keratina kreće u slijedećim granicama: cistin 4,7...11,5%, tirozin 2,9...5,2%, lizin 1,0...3,1%, arginin 4,5...10,5%, histidin 0,6...10,2%, glutaminska kiselina 3,0...17,2%, glikokol 0,4...9,1%, prolin 3,4...4,4%, leucin 3,6...18,3% i alanin 1,2...6,8%. Ustanovljeno je da količine bazičnih aminokiselina u raznim vrstama keratina stoje u jednostavnom cjelobrojnom molekularnom odnosu. Keratini se pojavljuju u tri oblika, i to kao  $\alpha$ -keratini,  $\beta$ -keratini i skraćeni (superkontrahirani) keratini. Razlikuju se, prije svega, duljinama osnovnih polipeptidnih lanaca, koje se u njima odnose kao 3 : 6 : 2. Keratin u dlakama, pokožici, papcima itd. nalazi se u  $\alpha$ -obliku. Ako se u prisustvu vode vanjskom silom isteže, prelazi u  $\beta$ -oblik uz produženje polipeptidnih lanaca do 100%. Kad prestane djelovati sila koja ga isteže, vraća se u  $\alpha$ -oblik. Kad se disulfidni vezovi cijepaju kemikalijama,  $\alpha$ -keratin prelazi u skraćeni oblik. Ove promjene objašnjavaju se pretpostavkom da su osnovni polipeptidni lanci keratina nabrani, pa istežanjem prelaze u opruženi oblik. U skraćenom keratinu osnovni polipeptidni lanci zauzimaju još nabraniji oblik.

Rendgenografske studije  $\alpha$ -keratina, koje su pokazale da su aminokiselinski ostaci u molekuli mnogo bliže jedan drugome nego što odgovara cik-cak-strukturi u ravnini, dovele su do hipoteze o spiralnoj strukturi ( $\alpha$ -heliksi) o kojoj je bilo naprijed riječi (sl. 3). Rendgenografija  $\beta$ -keratina dala je za razmak među aminokiselinskim ostacima vrijednost 3,3 Å, što je još uvijek manje nego što odgovara cik-cak-strukturi u ravnini. L. Pauling, R. B. Corey i H. R. Branson objašnjavaju to time da je i ploha u kojoj leži polipeptidni lanac nabrana u cik-caku, kako pokazuje sl. 5. Razmak među polipeptidnim lancima, izmjeren rendgenografski, iznosi 4,65 Å, što se dobro slaže s vrijednošću izračunatom uz pretpostavku da su nabrani lanci spojeni sekundarnim valencijama paralelno, dajući plisiranu strukturu kristalita koju shematski prikazuje sl. 1.

Kako keratini ne podliježu djelovanju enzima čovječjeg organizma, oni nisu probavljivi, pa nemaju hranjive vrijednosti. Budući da sadržavaju veliku količinu nenadoknadivih aminokiselina (do 60%, a meso npr. samo ~ 48%) pokušavaju se iz keratina, djelomičnom hidrolizom kiselinama, pripraviti probavljivi proizvodi. Ličinke moljca posjeduju posebni reducirajući sistem enzima, kojim uz lužnatu reakciju razgrađuju keratine.

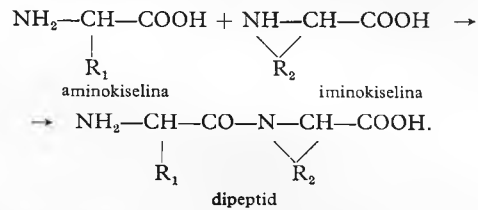
U sastavu različitih tvorbi životinjskih organizama keratini su važna industrijska sirovina. Tako vuna u tekstilnoj industriji služi za proizvodnju toplih, čvrstih tkanina, trikotaže, sagova itd., dlake i čekinje služe za proizvodnju pusta (filca), četaka, kistova i za punjenje podloga, a rogovi, papci i kopita za proizvodnju dugmadi, češljeva i sličnih proizvoda.

2. **Kolagen** tvori u životinjskim organizmima većinu vezivnog i potpornog tkiva, kao što su koža, žile, hrskavica, kosti i neki drugi organi. Postoji u obliku vlakana i ne može se pripremiti u drugom obliku, jer se rušenjem vlaknate strukture kolagen kemijski mijenja. Poput keratina, kolagen nije jedinstvena bjelančevina određenog kemijskog sastava, jer postoje razlike zavisne od vrsti životinje, organa od kojeg potječe i drugih uvjeta.

Čisti i suhi kolagen je tvrda i bezbojna tvar, netopljiva u vodi, slabim kiselinama, slabim lužinama i organskim otapalima. Bubri u hladnoj vodi i slabim kiselinama i lužinama, a razgrađuje se djelovanjem enzima. Karakteristično je svojstvo kolagenskih vlakana da se zagrijavanjem s vodom na 62...64°C skupljaju (mežuraju) na oko trećinu prvobitne dužine. To se objašnjava činjenicom da prvobitno istegnuti osnovni polipeptidni lanci zauzimaju nabrani položaj. Daljnjim zagrijavanjem kolagen hidrolizira i pomalo prelazi u otopinu kao želatina ili tutkalo. Od ovog svojstva i potječe naziv kolagen, koji u doslovnom prijevodu s grčkoga znači »stvra tutkalo«. U koncentriranim kiselinama i lužinama kolagen pomalo hidrolizira već na sobnoj temperaturi. Rezorcin-fuksin boji kolagenska vlakna ružičasto.

Tehnički najvažnije svojstvo kolagena je njegova sposobnost da veže razne štavne tvari (treslovine) i time dobiva nova svojstva, čime se koristi kožarstvo pri štavljenju koža (v. *Kožarstvo*). Tako uštavljena kolagenska vlakna ne bubre u hladnoj vodi, kuhanjem ne prelaze u želatinu i veoma su otporna prema gnjiljenju, pa se dugo ne raspadaju. Vezanje štavinih tvari s kolagenom vrši se na njegovim polarnim i peptidnim grupama.

Osnovna aminokiselina kolagena je glikokol, kojeg sadrži 25,5%. Naročito mjesto u izgradnji osnovnih polipeptidnih lanaca kolagena zauzimaju iminokiseline prolin (19,7%) i oksiprolin (14,1%). Prema M. Bergmannu sekundarna iminogrupa prolina i oksiprolina reagira s karboksilnom grupom drugih aminokiselina kao i primarna aminogrupa, pa tvori peptidni vez prema slijedećoj shemi:



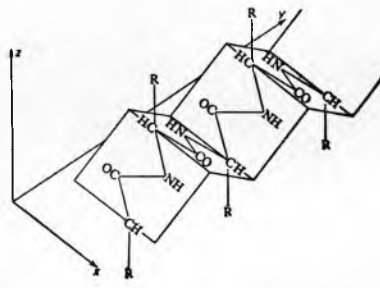
Iminokiseline ugrađene u polipeptidne lance daju kolagenu neka posebna svojstva. Tako se kolagen djelomičnom hidrolizom raspada u manje polipeptidne lance najprije na onim mjestima gdje su te kiseline ugrađene. Pri tom je karakteristično da se ne povećava broj slobodnih aminogruga, jer se oslobađaju samo sekundarne iminogrupe i karboksilne grupe.

Za izgradnju kolagena značajne su i diaminomonokarbonske kiseline lizin (5,9%) i arginin (8,2%), kao i monoamino-dikarbonske kiseline: asparaginska (3,4%) i glutaminska (5,8%) kiselina. Ove aminokiseline, spojene u polipeptidni lanac kolagena, zadržavaju još po jednu slobodnu aminogrupu ili karboksilnu grupu; ove polarne grupe stvaraju poprečne solne (elektrolentne) veze između osnovnih polipeptidnih lanaca kolagena, imaju sposobnost hidratacije, a osim toga reagiraju s kiselinama i lužinama, pa stvaraju jako disociirane soli.

Kolagen pretežnim dijelom izgrađuje kožni sloj sirovih koža, koji se u kožarstvu tokom prerade pretvara u uštavljenu kožu. Osim u kožarskoj industriji, kolagen je važan u proizvodnji želatine i tutkala, umjetnih crijeva i umjetne kože.

3. **Elastin** je bjelančevina od koje su izgrađena elastinska vlakna različitog životinjskog tkiva. To je svijetložuta tvar u obliku tankih vlakana. Elastinska vlakna odlikuju se netopljivošću u vodi i, u poredbi s kolagenom, većom otpornošću prema kiselinama i lužinama, ali mnogo lakše podliježu učinku tripsina i pepsina. Rezorcin-fuksin bojadiše elastinska vlakna tamnomodro. Elastin sadrži veću količinu alifatskih neutralnih aminokiselina, naročito glikokol (29,4%), leucin (26,7%), zatim valin (15,5%) i prolin (15,2%). Osnovni polipeptidni lanci elastinskih vlakana imaju razmjerno malo poprečnih vezova. Sami molekularni lanci skupljeni su u nabore, a mogu se istegnuti vanjskom silom i opet skratiti kad vanjska sila prestane djelovati.

4. **Fibroin.** Niti dudova svilca sastoje se od vlakana fibroina, koja su obavijena ljepljivom masom, zvanom sericin. Fibroin svile netopljiv je i ne bubi u vodi, enzimi ga ne razgrađuju, kao ni kiseline ni lužine na sobnoj temperaturi. Fibroin je građen gotovo isključivo od glikokola (43,8%), alanina (26,4%) i tirozina



Sl. 5. Polipeptidni lanac  $\beta$ -keratina (shematski)

(13,2%). Njihov se sadržaj može izraziti jednostavnim molar-  
nim odnosom 8 : 4 : 1. Fibroin sadrži i manje količine arginina,  
lizina i histidina. Zbog svoga sastava, osnovni polipeptidni lanci  
fibroina ne sadrže dužih pobočnih lanaca, a povezani su pretežno  
samo vodikovim vezama.

**Izvedene bjelančevine.** 1. *Acidalbumini i alkalalbuminati*  
nastaju djelovanjem slabih kiselina i lužina na nativne bjelančevine.  
Obično su netopljivi u vodi i otopinama neutralnih soli, a topljivi  
su u lužinama ili kiselinama.

2. *Koagulirane bjelančevine* nastaju djelovanjem topline na  
prirodne bjelančevine.

3. *Albumoze i peptoni* su prvi proizvodi hidrolitičke razgradnje  
bjelančevina. Albumoze su manje razgrađene pa još imaju spo-  
sobnost koaguliranja i mogu se iz svojih otopina isolirati amonije-  
vim sulfatom; peptoni se više ne mogu isolirati. Peptoni se lakše  
tope u vodi i alkoholu od albumoza. Albumoze imaju veću mo-  
lekularnu težinu od peptona, ali u sastav albumoza i peptona  
uvijek ulaze čestice različitih veličina.

Želatina i tutkalo su najvažniji tehnički proizvodi u sastav  
kojih pretežno ulaze albumoze i peptoni. Dobivaju se zagrija-  
vanjem kolagena s vodom; želatina sadrži razmjerno više albu-  
moza od tutkala.

Želatina i tutkalo tehnički se proizvode iz kostiju, hrskavica,  
a naročito iz otpadaka koji nastaju pri preradi sirovih koža (me-  
sine). Kosti se prethodno obrađuju sumpornom kiselinom, a  
kožni otpaci vapnenim mlijekom. Tako priređeni materijal kuha  
se najprije na nižoj temperaturi, obično 50...55°, a zatim na po-  
višenoj temperaturi. Iskuhavanjem na nižim temperaturama i  
isparivanjem u vakuumu dobivaju se želatine bolje vrste. Kva-  
litetne želatine su bezbojne, a tehničke vrste želatine obojene su  
žutosmeđe. Želatina se često upotrebljava u prehrambene svrhe,  
iako nije punovrijedno hranjivo, jer sadrži manje nenadoknadivih  
aminokiselina. Primjenjuje se u industriji lijekova, filmova i  
plastičnih masa. Iz manje vrijednog materijala dobiva se na višim  
temperaturama tutkalo. Tutkalo je dobro ljepilo za razne svrhe.

4. *Peptidi* se dobivaju daljnjom razgradnjom bjelančevina  
preko peptona. Uglavnom se dobro tope u vodi, ali u apsolutnom  
alkoholu obično nisu topljivi. Nemaju određeno talište i razgra-  
đuju se uglavnom na temperaturama višim od 200°C. Neki peptidi  
su gorki, a drugi bez ukusa. Sposobnost kristalizacije umanjuje  
im se povećanjem molekularne težine, ali na to utječu i amino-  
kislone koje ih izgrađuju. Sintetski priređeni peptidi po svo-  
jim svojstvima odgovaraju produktima razgradnje prirodnih bje-  
lančevina. Peptidi u slobodnom obliku nalaze se u manjoj koli-  
čini i u prirodi.

LIT.: N. Waldschmidt i N. Leitz, *Chemie der Eiweißkörper*, Stuttgart 1950.  
— N. Hellmann, *Eiweiß*, Stuttgart 1951. — H. Staudinger, *Organische Kolloid-  
chemie*, Braunschweig 1950. — D. M. Greenberg (ed.), *Amino acids and pro-  
teins*, Springfield, Ill., 1951. — A. Г. Пасынский, *Белки в промышленности и в  
сельском хозяйстве*, Москва 1952. — H. Neurath i K. Bailey, *The proteins*,  
New York 1953/54. — H. D. Springall, *The structural chemistry of proteins*,  
New York-London 1954. — S. W. Fox i J. F. Foster, *Introduction to protein  
chemistry*, New York 1957. — B. Jirgensons, *Organic colloids*, Amsterdam 1958.  
— F. Haurowitz, *The chemistry and function of proteins*, New York 1963.

**B. Gložić**

**BOJA**, u užem, strogom smislu, osjet vida što ga izaziva na-  
dražaj mrežnice oka zrakama (vidljivog) svjetla, tj. elektromagnet-  
skim zračenjem valne dužine između 380 i 760 nm. Prema toj  
definiciji boja nije svojstvo svjetla koje izaziva nadražaj ni predmeta  
sa kojeg svjetlo dolazi u oko, nije dakle svojstvo fizičkog svijeta,  
nego psihički doživljaj izazvan fizičkim uzrokom (stimulusom) i  
zavisan od fizioloških procesa u organizmu, a osim toga i od razli-  
čitih psiholoških faktora. S time je u skladu činjenica da vid-  
ljivo svjetlo istog spektarnog sastava (isti stimulus) može izazvati  
različite doživljaje boje u različitim ljudi, pa i u istog čovjeka (npr.  
uz različitu prilagođenost oka), a isti predmet prikazuje se u  
različitim bojama prema intenzitetu i spektarnom sastavu svjetla  
koje se od njega odbija ili kroza nj prolazi. Ipak se u tehnici, kao  
i u običnom životu, govori i o boji svjetla, razumijevajući time  
njegov spektarni sastav ili bojeni osjet koji izaziva, i o boji tijela,  
razumijevajući time boju svjetla koje se od njih odražava ili kroz  
njih prolazi kad su osvijetljena danjim ili njemu sličnim svjetlom.

Mnogi se tehnički proizvodi upotrebljavaju zbog svoje boje  
ili se prema svojoj boji ocjenjuju, a u uvjetima moderne masovne  
proizvodnje u mnogim je granama tehnike vrlo važno da se odre-

đena boja jednoznačno definira, kako bi se mogla što tačnije re-  
producirati i specificirati. U ovom će članku biti riječ uglavnom  
o metodama mjerenja i specificiranja boje, ali će pri tom biti po-  
trebno upoznati čitaoca također s nekim fizičkim, fiziološkim i  
psihološkim osnovama bojenog osjeta. O kemijskim aspektima  
boje, tj. o zavisnostima između boje i konstitucije obojene tvari,  
v. *Bojila*.

Riječ »boja« upotrebljava se u običnom životu i u tehnici ta-  
kođer za proizvod ili tvar koja drugim tvarima i predmetima ili  
dijelovima predmeta daje određenu boju; o »bojama« u tom  
smislu v. *Bojila, Premazi, Pigmenti, Prirodne boje i bojila*.

**Fizički stimulus boje.** Elektromagnetsko zračenje koje je  
kadro izazvati osjet boje naziva se, u odnosu na taj osjet, njegovim  
*stimulusom*. Stimulus je u fizičkom pogledu određen ukupnim  
*fluksum* (tokom *zračenja*, tj. ukupnom količinom energije koju  
on prenosi u jedinici vremena na mrežnicu, i raspodjelom te  
energije na različne valne dužine, tj. spektarnom raspodjelom  
stimulusa, koja se zove također *stimulusnom funkcijom*. Postupak  
kojim se određuje spektarna raspodjela stimulusa zove se *spektro-  
fotometrija*. Tipičan postupak spektrofotometrijske analize, npr.  
svjetla reflektiranog s neke obojene površine, sastoji se u tome  
da se bijelo svjetlo pogodnog izvora rastavi na spektar, iz tog  
spektra izolira uska vrpca valova i tako dobiveni snop monokrom-  
atskog svjetla (svjetla jedne boje) razdijeli na dvije zrake: jedna  
se baca na površinu ispitivanog uzorka, a druga na bijelu površinu  
koja reflektira praktično svekoliko svjetlo što na nju pada. Fluksovi  
zračenja reflektiranih s ovih dviju površina bit će različiti (sa uzorka  
bit će dakako manji) i oni se mogu pogodnim fotometrijskim  
postupkom (uz upotrebu oka ili fotografske ploče) uporediti;  
njihov omjer naziva se *spektarna reflektancija* u upotrijebljenom  
dijelu spektra. (Analogno se određuje *spektarna transmittancija*  
obojenog prozirnog tijela za monokromatsko svjetlo koji kroza  
nj prolazi, u odnosu na određeno »bijelo« svjetlo.) Taj se postupak  
provodi redom s monokromatskim svjetlima (uskim vrpčama  
valnih dužina) uzduž cijelog spektra. S dobivenim vrijednostima  
može se nacrtati krivulja spektarne reflektancije (ili transmittancije)  
za određeno složeno svjetlo, tj. krivulja koja prikazuje stimulusnu  
funkciju. Površina ispod te krivulje predstavlja ukupni fluks zra-  
čenja stimulusa. Ako se sa  $\Phi_e$  označi taj fluks, sa  $q(\lambda)$  spektarna  
reflektancija a sa  $E_0(\lambda)$  fluks upadnog svjetla za valnu dužinu  
 $\lambda$ , ta je površina izražena određenim integralom:

$$\Phi_e = \int_{380}^{760} E_0(\lambda) \cdot q(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

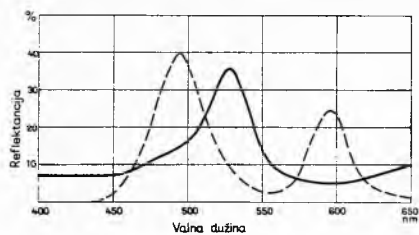
za reflektirano svjetlo; u izrazu za ukupni fluks izvorâ svjetla  
otpada  $q(\lambda)$ , a u izrazu za ukupni fluks propuštenog svjetla na  
mjesto  $q(\lambda)$  dolazi  $\tau(\lambda)$ , spektarna transmittancija. Sl. 1 prikazuje,  
primjera radi, krivulje spektarne reflektancije dvaju stimulusa koji  
izazivaju osjet zelene boje.

Samo metalne površine svjetlo u pravom smislu riječi reflektiraju; u druge  
površine svjetlo prodire i ispod površine se može na česticama tijela reflektirati  
i većim ili manjim dijelom apsorbirati. Za svjetlo koje nakon toga kroz površinu  
opet izađe iz tijela kaže se da je remitirano i u takvim slučajevima se govori  
o *spektarnoj remitanciji* mjesto o reflektanciji. To se podrazumijeva uvijek kad  
se u ovom članku govori o refleksiji i reflektanciji.

Stimulusna funkcija je najvažniji podatak kolorimetrije (mje-  
renja boje). Ona boju jednoznačno karakterizira u tom smislu

da dvije boje jedna-  
ke stimulusne funkci-  
je, pod jednakim uv-  
jetima promatranja,  
doživljava kao jedna-  
ke svaki promatrač,  
ma kakve bile okol-  
nosti pod kojima se  
boje upoređuju i bez  
obzira na to da li je  
vid promatrača nor-  
malan ili anomalan.

(Time nije rečeno da  
među subjektivnim doživljajima promatrača nema razlike.) Zato se dvije takve boje nazivaju *bezu svjetno jednakima*. Međutim,  
u protivnom smjeru jednoznačnosti stimulusne funkcije nema:  
dvije boje koje neki promatrač (pa imao i normalan vid) pod jedna-



Sl. 1. Stimulusne funkcije dviju uvjetno jednakih boja