

氨基酸的应用

蒋 漾 主编



世界图书出版公司

氨基酸的应用

第三章

氨基酸的工业应用

氨基酸的应用

主编 蒋 澄

编者 于 嘉 刘永玉 朱慶伯
黃美英 蒋 澄

世界图书出版公司

北京·广州·上海·西安

图书在版编目 (CIP) 数据

氨基酸的应用 / 蒋澄主编 . - 北京：世界图书出版公司
北京公司，1996.6

ISBN 7-5062-2124-1

I . 氨 … II . 蒋 … III . 氨基酸 – 应用 IV . Q517

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 22719 号

内 容 简 介

氨基酸的应用研究进展非常迅速，其应用开发前景十分诱人。为适应经济发展的需要，苏州医学院氨基酸研究组总结20年来的研究成果，并参考国外研究进展写成本书。书中对氨基酸的应用原理及在临床医药、工农业、食品及日用工业上的应用现状作了较为全面的介绍。既有理论研究进展，又有实际应用，适用范围较为广泛，可供临床、医药、食品、日用工业品等领域的市场开发人员及医学院校有关专业师生参考。

氨基酸的应用

蒋 澄 主编

责任编辑 西世良

世界图书出版公司北京公司出版

北京朝阳门内大街 137 号

北京昌平百善印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1996 年 12 月第 1 版 开本： 787 × 1092 1/32

1996 年 12 月第 1 次印刷 印张： 7.125

印数： 0001-1,000 字数： 140 千字

ISBN： 7-5062-2124-1/O · 170

定价： 12.50 元

前　　言

近三十年来，氨基酸的应用研究，进展非常迅速，其应用开发前景十分可观。为适应社会需要，进一步开发氨基酸在临床、医药、食品业以及日用工业等方面的应用，苏州医学院生物化学教研室氨基酸研究组，总结了 20 年来在研究工作中积累的成果和经验，并参阅了部分国内外资料，共同编写了这本书。书中内容有理论、有研究进展，但更着眼于实用，因而对氨基酸应用的开发具有一定的意义。

本书共分五部分，第Ⅰ部分为氨基酸的分类、命名及其理化性质；第Ⅱ部分为氨基酸的生物合成及其工业生产；第Ⅲ部分为氨基酸的分解代谢及其临床应用；第Ⅳ部分为氨基酸在工业（医药、食品、日用工业等）上的应用；第Ⅴ部分为氨基酸的定量分析方法。

由于编写时间仓促，不足之处，在所难免，请读者提出宝贵意见，以便今后不断地修改、更新，使其更适合于读者的需要。

目 录

I.	氨基酸的分类、命名及其理化性质	(1)
1.1	氨基酸的分类及命名	(1)
1.2	蛋白质氨基酸	(2)
1.2.1	非极性氨基酸	(3)
1.2.2	不带电荷的极性氨基酸	(3)
1.2.3	带电荷的极性氨基酸	(4)
1.3	氨基酸的主要理化性质	(12)
1.3.1	氨基酸的两性解离和等电点	(12)
1.3.2	氨基酸的紫外吸收光谱	(14)
1.3.3	氨基酸的化学反应	(15)
1.3.3.1	氨基的反应	(15)
1.3.3.2	羧基的反应	(18)
1.3.3.3	R基的反应	(19)
1.4	氨基酸的化学合成	(21)
1.4.1	α -卤代酸与氨的反应	(21)
1.4.2	Strecker 合成	(22)
1.5	氨基酸的分离	(22)
1.5.1	电泳	(23)
1.5.2	离子交换层析	(24)
1.6	游离氨基酸	(25)
II.	氨基酸的生物合成及其生产	(28)
2.1	氨基酸的生物合成	(28)
2.1.1	非必需氨基酸的生物合成	(29)
2.1.1.1	谷氨酸生物合成	(29)

	河南农大0254831	
2.2.3.5 L-天门冬氨酸发酵生产	(60)	
2.2.3.6 酪氨酸发酵生产	(61)	
2.2.3.7 苯丙氨酸发酵生产	(61)	
2.2.3.8 色氨酸发酵生产	(61)	
2.2.3.9 鸟氨酸和瓜氨酸发酵生产	(62)	
2.2.3.10 精氨酸发酵生产	(62)	
2.2.3.11 异亮氨酸发酵生产	(63)	
2.2.3.12 亮氨酸发酵生产	(64)	
2.2.3.13 缬氨酸发酵生产	(65)	
III. 氨基酸的分解代谢及临床应用	(66)	
3.1 血液游离氨基酸的来源与去路	(66)	
3.1.1 血液氨基酸的来源	(66)	
3.1.2 血液氨基酸的去路	(66)	
3.2 血液氨基酸的含量	(67)	
3.3 氨基酸的分解代谢	(68)	
3.3.1 氨基酸氮的分解	(68)	
3.3.1.1 转氨作用	(69)	
3.3.1.2 氧化脱氨作用	(70)	
3.3.1.3 氨的转运	(72)	
3.3.1.4 尿素的生物合成	(74)	
3.3.2 氨基酸碳骨架的分解	(76)	
3.3.2.1 氨基酸形成草酰乙酸	(77)	
3.3.2.2 氨基酸形成 α -酮戊二酸	(78)	
3.3.2.3 氨基酸形成丙酮酸	(79)	
3.3.2.4 氨基酸形成乙酰 CoA	(84)	
3.4 氨基酸转变成重要功能的物质	(95)	
3.4.1 肌肽的生物合成及其功能	(95)	
3.4.2 多胺的分子结构及其功能	(96)	
3.4.3 褪黑素的生物合成及其功能	(96)	
3.4.4 黑色素的生物合成及白化病	(97)	
3.4.5 γ -NH ₂ 丁酸 (GABA) 的形成及其代谢紊乱	(98)	

3.5 氨基酸的器官代谢	(98)
3.5.1 血浆氨基酸与器官之间交换	(98)
3.5.1.1 血浆氨基酸与肠道的交换	(98)
3.5.1.2 血浆氨基酸与肝脏的交换	(99)
3.5.1.3 血浆氨基酸与肌肉组织的交换	(99)
3.5.1.4 血浆氨基酸与肾脏的交换	(100)
3.5.1.5 血浆氨基酸与脑组织的交换	(100)
3.5.1.6 血浆氨基酸与红细胞的交换	(100)
3.5.2 肌肉组织的氨基酸代谢	(101)
3.5.3 肝脏的氨基酸代谢	(101)
3.5.4 肾脏的氨基酸代谢	(106)
3.5.5 大脑的氨基酸代谢	(109)
3.6 体液氨基酸失衡	(113)
3.6.1 氨基酸失衡的原因及后果	(113)
3.6.2 肝脏疾病体液氨基酸平衡失调	(114)
3.6.3 内分泌疾病体液氨基酸平衡失调	(114)
3.6.4 脑病及脑组织损伤体液氨基酸平衡失调	(115)
3.6.5 呼吸系统疾病体液氨基酸平衡失调	(117)
3.6.6 肾脏疾病体液氨基酸平衡失调	(118)
3.6.7 白血病体液氨基酸平衡失调	(119)
3.6.8 喉癌 Hep II 细胞氨基酸代谢特点	(121)
3.6.9 冠心病体液氨基酸平衡失调	(122)
3.6.10 苯酮尿症体液氨基酸平衡失调	(123)
3.6.11 其他疾病体液氨基酸平衡失调	(124)
3.7 混合氨基酸的补充	(125)
IV. 氨基酸及其衍生物的应用	(129)
4.1 氨基酸在医药工业上的应用	(129)
4.1.1 复方氨基酸输液	(130)
4.1.2 口服氨基酸制剂	(132)
4.1.3 作为某些药物的合成原料	(134)

4.1.4 在医药上其他方面的应用	(134)
4.2 氨基酸在食品工业上的应用	(134)
4.2.1 食品调味剂	(134)
4.2.2 食品营养强化剂	(136)
4.2.3 食品除臭剂	(138)
4.2.4 食品增香剂与发色剂	(140)
4.2.5 油脂抗氧化剂和食品保护剂	(141)
4.2.6 防止食品褐变	(142)
4.2.7 面包速成剂	(143)
4.2.8 食品抗菌剂	(144)
4.2.9 抑制食品中有害物质生成	(144)
4.3 氨基酸在日用化工中的应用	(145)
4.3.1 洗涤剂	(145)
4.3.2 人造皮革	(145)
4.3.3 化妆品	(146)
4.4 氨基酸在农牧业上的应用	(146)
4.4.1 氨基酸强化饲料	(147)
4.4.2 氨基酸农药	(148)
4.5 主要氨基酸应用概况	(150)
4.5.1 赖氨酸	(150)
4.5.2 色氨酸	(151)
4.5.3 苏氨酸	(151)
4.5.4 缬氨酸	(152)
4.5.5 亮氨酸	(152)
4.5.6 苯丙氨酸	(152)
4.5.7 甲硫氨酸	(153)
4.5.8 甘氨酸	(153)
4.5.9 精氨酸	(153)
4.5.10 组氨酸	(154)
4.5.11 丙氨酸	(154)

4.5.12	脯氨酸	(154)
4.5.13	丝氨酸	(155)
4.5.14	谷氨酸	(155)
4.5.15	天冬氨酸	(155)
4.5.16	胱氨酸	(156)
4.5.17	酪氨酸	(156)
4.5.18	γ -氨基丁酸和羟丁氨酸	(157)
4.5.19	ϵ -氨基己酸	(157)
4.5.20	半胱氨酸	(157)
4.6	氨基酸的营养作用	(157)
4.6.1	人体需要的氨基酸	(157)
4.6.2	某些氨基酸对人体的作用	(160)
4.6.2.1	赖氨酸	(160)
4.6.2.2	甲硫氨酸	(160)
4.6.2.3	苯丙氨酸	(161)
4.6.2.4	色氨酸	(161)
4.6.2.5	苏氨酸	(161)
4.6.2.6	异亮氨酸、亮氨酸、缬氨酸	(161)
4.6.2.7	组氨酸	(162)
4.6.2.8	精氨酸	(162)
4.6.2.9	牛磺酸	(163)
4.6.3	食品中的氨基酸评价	(163)
4.6.3.1	比较四种食物蛋白质中EAA及其之间比值	(163)
4.6.3.2	比较动物性食物中EAA含量	(164)
4.6.3.3	比较谷物、豆类、根茎及块茎食物中EAA含量	(165)
4.6.3.4	比较蔬菜、水果及微生物食物中EAA含量	(166)
V.	氨基酸的分析方法	(168)
5.1	氨基酸总量的测定	(168)
5.1.1	甲醛滴定法	(168)

5.1.2 苛三酮比色法	(169)
5.2 氨基酸的仪器分析	(172)
5.2.1 氨基酸自动分析仪法	(172)
5.2.2 高压液相色谱法	(175)
5.2.3 气相色谱法	(177)
5.3 DNS - 氨基酸聚酰胺薄膜层析	(182)
5.4 个别氨基酸的定量测定	(187)
5.4.1 赖氨酸的测定	(187)
5.4.1.1 三硝基苯磺酸法	(187)
5.4.1.2 苛三酮法	(189)
5.4.2 色氨酸的测定	(190)
5.4.2.1 对二甲基氨基苯甲醛法	(190)
5.4.2.2 N - 溴代琥珀酰亚胺滴定法	(192)
5.4.2.3 荧光法	(193)
5.4.3 亮氨酸、异亮氨酸和缬氨酸的联合测定	(195)
5.4.4 苯丙氨酸的测定	(200)
5.4.5 酪氨酸的测定	(202)
5.4.6 脯氨酸的测定	(204)
5.4.7 羟脯氨酸的测定	(205)
5.4.8 胱氨酸的测定	(208)
5.4.9 半胱氨酸的测定	(209)
5.4.10 谷氨酰胺的测定	(211)
5.4.11 两种羟基氨基酸特异的颜色反应	(213)
5.4.12 L - 天冬氨酸、L - 天冬酰胺的酶法分析	(215)
主要参考书目	(215)

I. 氨基酸的分类、命名及其理化性质

氨基酸是广泛存在于自然界中含有氨基的有机酸，是组成蛋白质的基本单位，而生物的肌肉、皮肤、头发及身体其他各种组织都是由蛋白质组成。蛋白质还有一系列其他功能，它们作为酶，催化形形色色的生物化学反应；作为激素，调节机体中不同器官的功能；作为抗原，侵入异体机体，令其致病甚至引起死亡；作为抗体，可以对抗入侵抗原的不良作用。以游离型式存在于体内的氨基酸，对调节机体机能具有重要作用。

1.1 氨基酸的分类及其命名

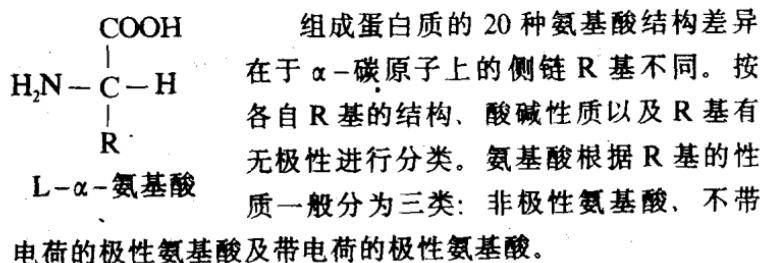
目前发现自然界至少存在 300 多种氨基酸。所有氨基酸可以分为两大类：蛋白质氨基酸与非蛋白质氨基酸。前者是蛋白质的组成成分。尽管其种类只有 20 种，但在自然界中含量丰富，绝大多数氨基酸都是非蛋白质氨基酸。不参与蛋白质构成的氨基酸，属于非蛋白质氨基酸，这一类氨基酸种类繁多，结构不一，但其量却甚少。这两类氨基酸将在下面章节中详细讨论。

氨基酸是由氨基 ($-\text{NH}_2$)、羧基 ($-\text{COOH}$) 与其他

基团所组成的一类化合物。虽然可以用系统命名原则命名，但通常都用普通名称（即俗名）来命名氨基酸。俗名反映了物质的来源或性质。例如，天冬酰氨是因为它首先从天门冬属植物汁中分离出来而得此名，甘氨酸则因其味甜。为简便起见，常用三字母来代表一种氨基酸，如丙氨酸 (alanine) 用 Ala, 亮氨酸 (leucine) 用 Leu, 色氨酸 (tryptophane) 用 Trp 来表示。在表示肽链时也常用单字或单字母，如丙氨酸用丙或 A, 亮氨酸用亮或 L, 色氨酸用色或 W 来表示。

1.2 蛋白质氨基酸

在蛋白质中发现的氨基酸有 20 多种。各种实验表明，其中 20 种氨基酸是组成蛋白质的基本单位。不管来源于动物、植物或微生物的蛋白质，其 20 种均为 α -氨基酸。 α -氨基酸的氨基 ($-\text{NH}_2$) 都连接在羧基 ($-\text{COOH}$) 的 α -碳原子上。除甘氨酸外，其它氨基酸的 α -碳原子都是手性碳原子，有旋光性。组成蛋白质的氨基酸均为 L-型，L- α -氨基酸可用下列通式表示：



1.2.1 非极性氨基酸

8种非极性氨基酸的R基均无极性，其中丙氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、缬氨酸、甲硫氨酸都带有脂肪烃基侧链；苯丙氨酸带有芳香族烃基侧链；色氨酸的R基为氮杂环；脯氨酸的R基为环状亚氨基酸。这一类氨基酸的R基都具有疏水性，其中以丙氨酸的R基疏水性最小，它介于非极性R基与不带电荷的极性R基之间。这些氨基酸的等电点接近中性，故属中性氨基酸 (neutral amino acid)。氨基酸在水中的溶解度随着侧链的增大而迅速下降，甘氨酸易溶，而色氨酸及苯丙氨酸溶解度有限。

1.2.2 不带电荷的极性氨基酸

7种不带电荷的极性氨基酸比非极性氨基酸易溶于水。它们的R基为不解离（前五种）或弱解离（后二种）的极性基团，能与水形成氢键，即它们的侧链（R基）具有亲水性。这些极性基团包括丝氨酸和苏氨酸的羟基（-OH）；酪氨酸的酚羟基（-OH）；天冬酰胺和谷氨酰胺的酰胺基

（ $\text{--C}(=\text{O})\text{--NH}_2$ ）；半胱氨酸的巯基（-SH）。甘氨酸的R基氢（-H）有极性，但它与羧基、氨基以及 α -碳的氢同处在 α -碳原子上，由于羧基和氨基的极性强，同时又受 α -碳原子上氢的干扰，极性很弱。因此甘氨酸的侧链介于极性与非极性之间。在这一组氨基酸中，以半胱氨酸和酪氨酸的R基极性最强，甘氨酸的最弱。极性R基虽然可以解离，但其等电点均接近中性，故仍属中性氨基酸。

1.2.3 带电荷的极性氨基酸

5种带电荷的极性氨基酸有极性且易解离，亲水性强。在生理 pH 范围时，R 基带有正电荷，具有较强的碱性，其等电点大于 7.0，称为碱性氨基酸，如赖氨酸、精氨酸、组氨酸。在生理 pH 范围时，侧链带负电荷，具有较强的酸性，等电点小于 7.0，称为酸性氨基酸，如天冬氨酸、谷氨酸。

以上 20 种氨基酸都有各自的遗传密码，是蛋白质生物合成的基本单位，在合成蛋白质后其结构也没有改变，称为编码氨基酸 (code amino acid) 或始级氨基酸 (primary amino acid)。20 种编码氨基酸的分类及其结构见表 1-1，表 1-2 及表 1-3。

有些蛋白质分子中还含有其它氨基酸，如羟脯氨酸和羟赖氨酸、胱氨酸、磷酸丝氨酸、磷酸苏氨酸等。这些氨基酸都是在肽链合成后由相应的氨基酸修饰生成的，称为修饰氨基酸 (modified amino acids) 或次级氨基酸 (secondary amino acids)。肽链合成后的氨基酸的化学修饰方式主要有乙酰化、酰胺化、甲基化、羧化、羟化、磷酸化等。这些修饰作用对维护蛋白质结构及其功能具有重要作用，如胶原蛋白分子中的脯氨酸和赖氨酸羟化成羟脯氨酸和羟赖氨酸，凝血因子 II、VII、IX、X 中谷氨酸 γ -羧基化为 γ -羟基谷氨酸，蛋白激酶中丝氨酸、酪氨酸磷酸化为磷酸丝氨酸和磷酸酪氨酸。表 1-4、表 1-5、表 1-6、表 1-7 列出一些较为常见的修饰氨基酸。

表 1-1 蛋白质氨基酸 — 编码氨基酸的结构及分类

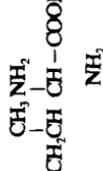
分 类	名 称	缩 写	结 构 式	$pK_a - COO^-$	$pK_a - NH_3^+$	$pK_a - R$	pI	分子量
非极性氨基酸(中性氨基酸)	丙氨酸 (alanine)	丙 (Ala, A)	$\begin{array}{c} NH_2 \\ \\ CH_3CH - COOH \end{array}$	2.34	9.69		6.00	89
	缬氨酸 (valine)	缬 (Val, V)	$\begin{array}{c} NH_2 \\ \\ CH_3 > CHCH - COOH \\ \\ CH_3 \end{array}$	2.32	9.62		5.96	117
	亮氨酸 (leucine)	亮 (Leu, L)	$\begin{array}{c} NH_2 \\ \\ CH_3 > CH_2CH - COOH \\ \\ CH_3 \end{array}$	2.36	9.60		5.98	131
	异亮氨酸 (isoleucine)	异 (Ile, I)	$\begin{array}{c} NH_2 \\ \\ CH_3 > CH_2CH_2CH - COOH \\ \\ CH_3 \end{array}$	2.36	9.69		6.02	131
脂肪族基侧链	甲硫氨酸 (methionine)	甲硫 (Met, M)	$\begin{array}{c} NH_2 \\ \\ CH_3S(CH_3)_2CH - COOH \end{array}$	2.28	9.21		5.74	149
环亚氨基	脯氨酸 (proline)	脯 (Pro, P)		1.99	10.60		6.30	115
芳香烃	苯丙氨酸 (phenylalanine)	苯 (Phe, F)	$\begin{array}{c} NH_2 \\ \\ C_6H_5 - CH_2CH - COOH \end{array}$	1.83	9.13		5.48	165
氮杂环	色氨酸 (tryptophan)	色 (Trp, W)	$\begin{array}{c} NH_2 \\ \\ C_6H_5 - CH_2 - CH(NH_2) - COOH \end{array}$	2.83	9.39		5.89	204

表 1-2 蛋白质氨基酸——编码氨基酸的结构及分类

分 类	名 称	缩 写	结 构 式	$pK_a - COO^-$	$pK_a - NH_3^+$	$pK - R$	pI	分 子 量
不 带 电 荷 极 性 氨 基 酸	甘氨酸 (glycine)	甘 (Gly, G)	$\begin{matrix} NH_2 \\ \\ CH_2 - COOH \end{matrix}$	2.34	9.60		5.97	75
	丝氨酸 (serine)	丝 (Ser, S)	$\begin{matrix} NH_2 \\ \\ HOCH_2CH - COOH \end{matrix}$	2.21	9.15		5.68	105
	苏氨酸 (threonine)	苏 (Thr, T)	$\begin{matrix} NH_2 \\ \\ CH_3CH(OH)CH - COOH \end{matrix}$	2.09	9.10		5.60	119
天冬酰胺 (asparagine)	天 腺 (Asn, N)		$\begin{matrix} NH_2 \\ \\ H_2NOC(CH_2)_2CH - COOH \end{matrix}$	2.02	8.80		5.41	132
谷氨酰胺 (glutamine)	谷 腺 (Gln, Q)		$\begin{matrix} NH_2 \\ \\ H_2NOC(CH_2)_2NH - COOH \end{matrix}$	2.17	9.13		5.65	146
酪氨酸 (tyrosine)	酪 (Tyr, Y)		$\begin{matrix} NH_2 \\ \\ HO - \text{C}_6\text{H}_4 - CH_2CH - COOH \end{matrix}$	2.20	9.00	10.07	5.66	131
半胱氨酸 (cysteine)	半胱 (Cys, C)		$\begin{matrix} NH_2 \\ \\ HSCH_2CHCOOH \end{matrix}$	1.96	8.18	10.23	5.07	121