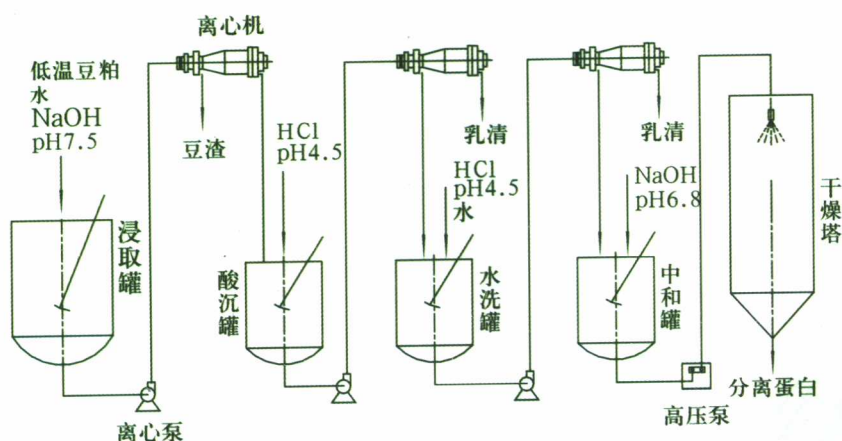


高等学校教材

蛋白质化学与工艺学

莫重文 主编

马宇翔 杨国龙 副主编



化学工业出版社

高等学校教材

蛋白质化学与工艺学

莫重文 主编

马宇翔 杨国龙 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统地介绍了蛋白质化学基础知识和植物蛋白生产工艺及设备,反映了最新的工艺技术。内容分为上篇和下篇两部分,上篇“蛋白质化学”由六章组成,比较详细的讲述了氨基酸、肽、蛋白质的分子结构以及它们的理化性质,阐述了蛋白质的功能特性、改性技术基本原理和方法,对于蛋白质种类和质量评价也作了一些介绍。下篇“植物蛋白工艺学”也由六章组成,讲述了植物蛋白制取的一般方法、主要生产设备及装置;重点介绍大豆、花生、油菜籽、小麦等植物种子中蛋白质的提取,国内外生产浓缩蛋白、分离蛋白和组织蛋白的工艺以及各种蛋白制品的深加工等内容,对叶蛋白、藻蛋白等新型蛋白质也作了简要介绍。

本书可作为油脂与植物蛋白专业方向本科生教材;也可作为食品类硕士研究生学习的参考书,还可作为油脂与植物蛋白工程技术人员的学习与参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

蛋白质化学与工艺学/莫重文主编. —北京:化学工业出版社, 2007.6
高等学校教材
ISBN 978-7-122-00207-5

I. 蛋… II. 莫… III. ①蛋白质-生物化学-高等学校-教材②蛋白质-生产工艺-高等学校-教材 IV. Q51 TQ936

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 045570 号

责任编辑:何丽

文字编辑:朱恺

责任校对:凌亚男

装帧设计:潘峰

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张19¼ 字数541千字 2007年6月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:38.00元

版权所有 违者必究

前 言

蛋白质是生物体最重要的物质之一,从最简单的病毒到最复杂的人体,哪里有生命,哪里就存在着蛋白质,蛋白质存在于生物体的各种不同部位,行使着生命过程中的各种重要机能。

微生物的鞭毛与纤毛全部是由蛋白质所构成的,蛋白质是细胞膜和细胞壁的重要成分,也是线粒体和质体的主要成分;细胞质和液胞更是蛋白质存在的部位,在细胞核中,构成染色体的外壳也是由蛋白质所组成的。动物的表皮结构(如毛、发、羽毛、蹄、爪等),内分泌物(如胰岛素、甲状腺素等),外分泌物(消化液、脑脊髓液、眼球与关节的滑液)以及生殖系统分泌的一系列的物质中,都含有大量的各种各样的蛋白质。尤其是植物种子中的蛋白质含量就更高,特别是内胚乳中,更是如此;而在植物的叶片中,大部分蛋白质处于不溶状态。这些丰富的蛋白质资源,如何加以开发和利用,满足人们对蛋白质和热能日益越来越高的营养要求是非常必要的,也是符合我国国情的。因此,本书比较系统地介绍有关蛋白质基础理论方面的知识,各种植物蛋白的特点、功能以及生产工艺和装备等方面的知识,希望能为发展我国的食品蛋白质工业,尤其是植物蛋白工业尽一点点微薄的力量。

本书分为“蛋白质化学”和“植物蛋白工艺学”上下两篇。

上篇由六章组成,主要内容有氨基酸、肽、蛋白质的分子结构以及他们的理化性质、功能特性及改性、蛋白质营养评价等基础理论知识,还有实际应用中所涉及的理论问题。下篇也由六章组成,内容则着重于植物蛋白制取的一般方法、主要生产设备及装置。重点是大豆、花生、油菜籽、小麦等植物种子中蛋白质的提取,国内外生产浓缩蛋白和分离蛋白的工艺以及蛋白制品的深加工等,对叶蛋白、藻蛋白等新型蛋白质也作了简要介绍。

本书由莫重文编写第1章、第2章、第11章;杨国龙编写第3章、第4章;胡静波编写第5章、第6章、第8章(8.1);张国治编写第7章、第9章;于殿宇编写第8章(8.2~8.3)、魏安池编写第8章(8.4~8.7);马宇翔编写第10章、第12章。莫重文任主编,负责全书内容的定稿,杨国龙和马宇翔分别审阅了上篇和下篇的各章内容的初稿,李丹谊负责部分计算机文字处理工作及整体编排。

本书的特点是涉及蛋白质基础理论知识和植物蛋白质的制取、应用及设备等方面的知识,积淀了《蛋白质化学》与《植物蛋白工艺学》两方面的知识内容,使理论更好地与实践结合起来。本书可作为食品工程、油脂与植物蛋白专业本科生教材用书外;也可作为食品类硕士研究生学习的参考书,还可作为食品、油脂与植物蛋白工程技术人员的学习与参考用书。

由于编写者的知识和经验有限,书中不妥之处,诚恳地希望同行学者和读者提出宝贵的批评意见和建议。

编者

2007年1月

目 录

上篇 蛋白质化学

第1章 蛋白质的基本结构单位——氨基酸

.....	3	顺序	42
1.1 天然氨基酸的结构特点	3	2.3.3 蛋白质分子中氨基酸顺序的测定	42
1.1.1 结构通式	3	2.3.4 几种蛋白质的一级结构	46
1.1.2 氨基酸的元素组成及主要的氨基酸	3	2.3.5 多肽和蛋白质的人工合成	48
1.1.3 氨基酸的构型	6	2.4 蛋白质分子的高级结构	50
1.2 氨基酸的分类	7	2.4.1 研究蛋白质分子结构的方法	51
1.2.1 按照侧链基团的化学结构分类	7	2.4.2 蛋白质分子中的重要化学键	51
1.2.2 按照 α -氨基酸中侧链基团的极性性质分类	9	2.4.3 蛋白质分子立体结构的原则	53
1.2.3 按照羧基和氨基数目分类	10	2.4.4 蛋白质分子的二级结构	55
1.2.4 按照营养学分类	10	2.4.5 蛋白质分子中的超二级结构	60
1.3 氨基酸的物理性质和化学性质	10	2.4.6 蛋白质分子的三级结构	61
1.3.1 物理性质	10	2.4.7 蛋白质分子中的结构域	62
1.3.2 化学性质	13	2.4.8 蛋白质分子的四级结构	63
1.4 氨基酸的制备、分离及分析	20	2.5 蛋白质的结构与功能	65
1.4.1 氨基酸的制备	20	2.5.1 酶的结构与催化功能的关系	65
1.4.2 氨基酸的分离	22	2.5.2 同源蛋白质中氨基酸顺序的种属差异	69
1.4.3 氨基酸的测定	28	2.5.3 同种蛋白质中氨基酸顺序的个体差异	70
1.5 氨基酸与生物活性物质	32	第3章 蛋白质的物理和化学性质	71
1.5.1 谷胱甘肽	32	3.1 蛋白质的分子质量及测定	71
1.5.2 肌酸	32	3.1.1 化学分析法	71
1.5.3 组胺	33	3.1.2 渗透压法	72
1.5.4 肾上腺素, 去甲肾上腺素, 多巴和多巴胺	33	3.1.3 超速离心法	73
1.6 氨基酸在食品加工中的应用	33	3.1.4 凝胶过滤法	76
1.6.1 氨基酸用作调味剂	33	3.1.5 凝胶电泳法	77
1.6.2 氨基酸用作食品香料	34	3.1.6 质谱法	77
1.6.3 氨基酸用作食品抗氧化剂	34	3.2 蛋白质的两性解离及等电点	78
1.6.4 氨基酸用作食品强化剂	35	3.2.1 蛋白质分子中可解离基团与pK 值	78
第2章 肽、蛋白质及分子结构	36	3.2.2 成盐反应(两性反应)和等电点	79
2.1 蛋白质的化学组成	36	3.2.3 蛋白质的pI与酸性和碱性氨基酸的关系	80
2.2 肽的基本概念	36	3.2.4 蛋白质的酸碱滴定	80
2.2.1 肽键学说	36	3.2.5 等电点的测定和利用	80
2.2.2 肽的物理化学性质	37	3.3 蛋白质溶液的胶体性质	80
2.2.3 生物活性肽	38	3.3.1 蛋白质分子-水分子间的水化作用	80
2.3 蛋白质分子的基本化学结构	41	3.3.2 电荷作用	81
2.3.1 氨基酸连接方式和肽链	42	3.4 蛋白质的沉淀作用	81
2.3.2 氨基酸在蛋白质多肽链中的排列,		3.4.1 可逆沉淀作用	81

3.4.2 不可逆沉淀作用	81	4.3.1 加工和储藏过程中蛋白质的营养价值变化和食品安全	102
3.5 蛋白质的变性和复性作用	82	4.3.2 氧化反应	105
3.5.1 蛋白质变性和复性概念	82	4.3.3 赖-丙缩合反应	106
3.5.2 蛋白质变性对蛋白质结构和功能的影响	83	4.3.4 蛋白质交联或聚合	106
3.5.3 影响蛋白质变性的外界因素	83	4.3.5 冻结后加热引起的品质下降	107
3.5.4 蛋白质变性程度的测定	86	第5章 蛋白质的存在与分类	108
3.5.5 蛋白质的变性与凝固作用	86	5.1 蛋白质的存在	108
3.5.6 蛋白质的沉淀、变性和凝固之间的关系	86	5.2 蛋白质的分类	108
3.5.7 蛋白质变性与表面疏水性	86	5.2.1 根据化学组成的分类	108
3.6 蛋白质的颜色反应	86	5.2.2 按照蛋白质分子的形状分类	110
第4章 蛋白质的功能特性、改性及加工变化	87	5.2.3 按照蛋白质的生理功能分类	111
4.1 蛋白质的功能特性	87	5.2.4 几种食用蛋白质	111
4.1.1 溶解性	87	第6章 蛋白质的营养及评价	114
4.1.2 水合能力	89	6.1 蛋白质的营养特性	114
4.1.3 界面性质	90	6.1.1 为机体提供氮源	114
4.1.4 黏度	91	6.1.2 为机体提供部分热量	114
4.1.5 凝胶性	92	6.2 蛋白质的需要量	114
4.1.6 组织形成性	93	6.2.1 氮平衡	115
4.1.7 风味结合性	93	6.2.2 蛋白质需要量	115
4.2 蛋白质改性技术	93	6.3 必需氨基酸的需要量	116
4.2.1 物理改性	94	6.3.1 人体必需氨基酸	116
4.2.2 化学改性	94	6.3.2 必需氨基酸需要量	116
4.2.3 酶法改性	100	6.4 蛋白质和有效氨基酸含量的测定	119
4.2.4 化学-酶改性作用	101	6.4.1 食物蛋白和其他含氮组分	119
4.2.5 化学改性及酶法改性限制因素	101	6.4.2 测定蛋白质含量的方法	120
4.3 加工和储藏过程中蛋白质的变化及食品安全	102	6.4.3 几种有效氨基酸的测定	124
		6.5 蛋白质质量评价	127
		6.5.1 化学法	127
		6.5.2 生物学法	128

下篇 植物蛋白工艺学

第7章 植物蛋白制取工艺及设备	137	第8章 大豆蛋白生产	151
7.1 植物蛋白制取工艺概述	137	8.1 大豆蛋白的组成及理化特性	151
7.1.1 浓缩蛋白工艺	137	8.1.1 大豆组成成分	151
7.1.2 分离蛋白工艺	138	8.1.2 大豆蛋白的分类及组成	153
7.2 主要工序及设备	138	8.1.3 大豆蛋白的理化及功能特性	158
7.2.1 原料的破碎	138	8.1.4 大豆蛋白质的氨基酸组成及营养特性	165
7.2.2 浸取	139	8.2 食用豆粕生产	166
7.2.3 分离	139	8.2.1 生产原理	166
7.2.4 沉淀	143	8.2.2 脱皮工艺及设备	167
7.2.5 浓缩	144	8.2.3 低温脱溶工艺及设备	170
7.2.6 均质	146	8.3 含脂及脱脂大豆粉生产	186
7.2.7 灭菌	146	8.3.1 大豆粉分类	186
7.2.8 干燥	147	8.3.2 全脂大豆粉	186

8.3.3 脱脂大豆粉	187	10.3.1 棉籽蛋白的营养特性	251
8.4 大豆浓缩蛋白生产	188	10.3.2 棉籽蛋白生产	253
8.4.1 基本原理	189	10.3.3 棉籽蛋白的应用	256
8.4.2 生产工艺	189	10.4 芝麻蛋白生产	257
8.4.3 典型工艺	191	10.4.1 芝麻蛋白的营养特性	257
8.4.4 产品质量及技术经济指标	195	10.4.2 芝麻蛋白生产	258
8.5 大豆分离蛋白生产	196	10.4.3 芝麻蛋白的应用	259
8.5.1 碱溶酸沉法	196	第11章 谷物蛋白生产	260
8.5.2 超滤法	205	11.1 小麦蛋白生产	260
8.6 大豆组织蛋白生产	207	11.1.1 小麦蛋白质的性质及其营养 价值	260
8.6.1 挤压膨化法	207	11.1.2 小麦蛋白质分离提取原理	266
8.6.2 水蒸气膨化法	208	11.1.3 小麦蛋白质的分离提取工艺	269
8.6.3 纺丝黏结法	209	11.2 大米和米糠蛋白生产	278
8.6.4 大豆组织蛋白的典型工艺	210	11.2.1 大米蛋白质的组成及其营养 价值	278
8.6.5 主要设备	215	11.2.2 大米及米糠蛋白生产	281
8.6.6 组织蛋白质量指标	217	11.3 玉米蛋白生产	284
8.7 大豆水解蛋白生产	218	11.3.1 玉米蛋白质的性质及其营养 价值	284
8.7.1 大豆蛋白胨	218	11.3.2 玉米蛋白质生产	286
8.7.2 大豆肽	220	11.4 谷物蛋白的利用	289
8.7.3 大豆多肽味素	221	11.4.1 小麦蛋白的利用	289
8.7.4 典型工艺	222	11.4.2 大米蛋白的利用	292
第9章 花生蛋白生产	225	11.4.3 玉米蛋白的利用	294
9.1 花生蛋白的营养特性	225	第12章 新型蛋白生产	296
9.1.1 花生的组成	225	12.1 叶蛋白	296
9.1.2 花生蛋白营养特性	226	12.1.1 叶蛋白的性质及其营养价值	296
9.1.3 影响花生蛋白品质的成分	227	12.1.2 叶蛋白的提取方法	297
9.2 花生蛋白生产	227	12.1.3 叶蛋白的功能特性	299
9.2.1 花生蛋白生产原理	227	12.2 螺旋藻蛋白	300
9.2.2 花生蛋白生产	230	12.2.1 螺旋藻蛋白	300
9.3 花生蛋白的应用	237	12.2.2 螺旋藻蛋白的营养价值	301
9.3.1 花生饮料	237	12.3 食用菌蛋白	301
9.3.2 花生酱	239	12.3.1 食用菌的营养价值	301
9.3.3 花生糖果	240	12.3.2 食用菌的生产	302
9.3.4 复合食品	240	12.4 单细胞蛋白	303
9.3.5 添加于肉制品	240	12.4.1 单细胞蛋白的突出特点	303
第10章 其他油料蛋白生产	241	12.4.2 单细胞蛋白的营养价值	304
10.1 菜籽蛋白生产	241	12.4.3 单细胞蛋白的生产	304
10.1.1 菜籽蛋白营养特性	241	参考文献	307
10.1.2 菜籽蛋白生产	245		
10.2 葵花籽蛋白生产	247		
10.2.1 葵花籽蛋白的营养特性	247		
10.2.2 葵花籽蛋白生产	248		
10.3 棉籽蛋白生产	251		

上 篇

蛋白质化学

第 1 章 蛋白质的基本结构单位——氨基酸

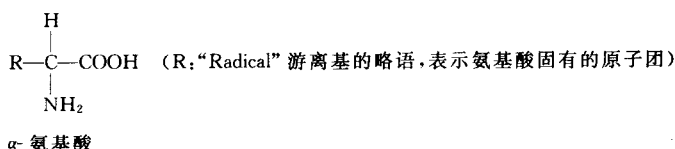
1.1 天然氨基酸的结构特点

氨基酸 (amino acid, AA) 是组成蛋白质 (protein, Pr) 的基本结构单位。通常情况下, 氨基酸通过肽键彼此相连, 并以氢键、静电相互作用和分子间作用力等形成蛋白质分子, 存在于各种生物体及食物中。把参与肽键形成的氨基酸称为蛋白态氨基酸或多肽态氨基酸; 相反, 未参与肽键形成而单独存在的氨基酸称为游离氨基酸。生物体及食物中, 游离氨基酸所占比例非常小, 只占整个体系所含氨基酸的 1%~2% 左右。但在蔬菜、果品和酱油、腐乳中, 游离氨基酸的比例较大, 有的甚至占所含氨基酸的 20%~30%, 并对各种食品的风味或苦味产生影响。

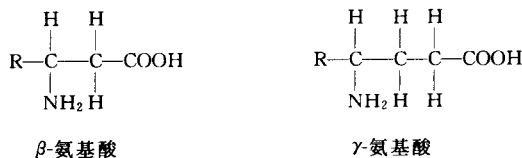
作为蛋白态氨基酸和游离氨基酸的中间形态, 把 2~10 个氨基酸相连的多肽称为低聚肽或寡肽。从数量上讲, 低聚肽比游离氨基酸还少, 但在生物体中往往起着重要的生理作用。

1.1.1 结构通式

从分子组成上看, 氨基酸是分子中含有一个以上氨基 ($-\text{NH}_2$) 和一个以上羧基 ($-\text{COOH}$) 的化合物总称。天然蛋白质经水解得到的氨基酸有 20 余种, 它们的共同特点是羧基邻位 α -碳原子上结合一个氨基, 故称为 α -氨基酸 (α -AA), 结构通式为:



R 中所含碳链上的碳原子, 从 α 起依次为 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 碳原子, 天然蛋白质中氨基酸的氨基均结合在 α -碳原子上, 也有少数游离氨基酸或低聚肽的氨基是结合在 α 以外的碳原子上, 这样的氨基酸分别称为 β -氨基酸、 γ -氨基酸、 δ -氨基酸等。



另外, 当一个分子内含有两个以上氨基或羧基时, 要根据其结合位置分别称为 α -氨基、 ϵ -氨基、 γ -羧基等, 以便进行区别。

1.1.2 氨基酸的元素组成及主要的氨基酸

组成蛋白质的主要氨基酸有 20 余种 (表 1-1), 在元素组成上均含有四种元素, 即碳 (C)、氢 (H)、氧 (O) 和氮 (N)。有两种氨基酸含有硫 (S) 元素, 即含硫氨基酸——半胱氨酸和蛋氨酸。同类氨基酸, 无论在化学方面还是代谢方面, 均具有相同的性质。几种食物蛋白质的氨基酸组成见表 1-2。

除了上述 20 种主要氨基酸外, 还有一类氨基酸的衍生物也是很重要的, 它们分别是

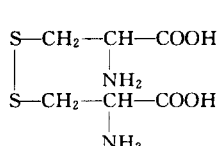
表 1-1 20 种主要氨基酸

分 类	名 称	英文缩写	结 构 式	含量/%	分 布 特 点
脂肪族类	甘氨酸	Gly	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	4~8	丝心蛋白中 40%, 胶原中 27%
	丙氨酸	Ala	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5~9	丝心蛋白中 35%, 胶原 9%
	缬氨酸	Val	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	5~7	畜肉、鱼肉中
	亮氨酸	Leu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	6~11	
	异亮氨酸	Ile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	4~7	
脂肪醇类	丝氨酸	Ser	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	4~8	丝心蛋白中 101%以上
	苏氨酸	Thr	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	3~6	
酸性氨基酸	天冬氨酸	Asp	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	6~11	植物性蛋白质中
	谷氨酸	Glu	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	12~25	小麦蛋白质, 尤 其是麦醇蛋白中 含 43.7%
碱性氨基酸	赖氨酸	Lys	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \quad \quad \text{NH}_2$	3~8	动物蛋白中多 谷物蛋白中少
	精氨酸	Arg	$\text{NH}_2-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \quad $ $\quad \text{NH} \quad \quad \quad \text{NH}_2$	3~7	鱼精中特别多
	组氨酸	His	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{NH} \end{array}$	2~5	鱼精中特别多 血红蛋白中 11%
含硫氨基酸	半胱氨酸	CySH 或 Cys	$\begin{array}{c} \text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0.7~2	蛋类、毛发等角 蛋白质中
	蛋氨酸	Met	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	1~3	动物性蛋白, 豆 类蛋白
芳香氨基酸	苯丙氨酸	Phe	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	3~5	
	酪氨酸	Tyr	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2~5	蔬菜, 丝心蛋白 含 12%
	色氨酸	Trp	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{N} \end{array}$	0.8~1.5	动物性蛋白中特 别多

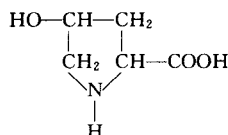
续表

分 类	名 称	英文缩写	结 构 式	含量/%	分 布 特 点
酰胺氨基酸	天冬酰胺	Asn	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \text{NH}_2 \end{array}$	2~5	游离型多存在于豆类、蔬菜中
	谷氨酰胺	Gln	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$	3~6	游离型多存在于豆类、蔬菜中
亚氨基酸	脯氨酸	Pro	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	4~12	胶原中含 14% 游离型,是鱿鱼干、虾等的呈味成分

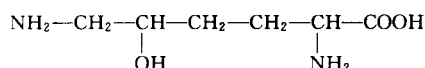
Cys、Hyl 和 Hyp。



胱氨酸 [(Cys)₂]



羟脯氨酸 (Hyp)



羟赖氨酸 (Hyl)

胱氨酸 (cystine) 是这些衍生氨基酸中最重要的一种,它是由氧化同一肽链或不同肽链上的两个半胱氨酸的硫基形成的,把两个半胱氨酸连成胱氨酸后就形成了一个二硫桥。这对维持蛋白质的结构具有重要作用。羟脯氨酸 (Hyp) 和羟赖氨酸 (Hyl) 仅存在于胶原和弹性硬蛋白中。

表 1-2 几种食物蛋白质的氨基酸组成 (g/16g) (以 N 计)

名 称	猪 肉	牛 乳	豆 乳	花 生	面 筋	玉 米	鸡 蛋
甘氨酸	5.34	2.02	4.00	5.60	3.20	3.70	3.05
丙氨酸	6.24	3.52	4.20	3.90	8.50	7.50	6.72
缬氨酸	5.75	7.01	4.70	4.20	4.30	4.80	7.05
亮氨酸	8.90	10.02	8.00	6.40	6.90	12.50	7.00
异亮氨酸	5.28	7.52	4.90	3.40	4.10	3.70	7.00
丝氨酸	4.29	6.02	4.90	4.80	5.00	5.00	8.15
苏氨酸	5.14	4.70	3.7	2.60	2.50	3.60	4.30
天冬氨酸	9.48	7.44	11.20	11.40	3.10	6.30	9.30
谷氨酸	16.05	23.85	17.40	18.30	18.90	20.90	16.50
赖氨酸	9.50	7.94	5.50	3.50	1.40	2.70	6.30
精氨酸	8.24	3.73	7.20	11.20	3.00	4.20	5.72
组氨酸	6.43	2.39	2.40	2.40	2.20	2.70	2.35
半胱氨酸	—	1.82	1.60	1.20	2.10	1.60	1.35
蛋氨酸	3.577	2.50	1.40	1.20	1.60	1.90	5.20
苯丙氨酸	4.62	4.94	5.00	5.00	5.20	4.90	7.66
酪氨酸	3.57	5.20	3.80	3.90	3.70	3.80	3.68
色氨酸	1.30	1.14	1.40	1.00	1.00	0.70	1.20
脯氨酸	4.81	11.34	4.90	4.40	13.20	8.90	3.60

此外,食品中还含有少数特殊氨基酸和低聚肽,大部分以游离态形式存在。除蔬菜和水果外,因含量少,在营养学上几乎没有什么意义。但作为食品的呈味成分,有时是密切相关的,低聚肽在生物体内多作为生理活性物质而存在。

具有代表性的特殊氨基酸有β-丙氨酸(存在于肌肉中)、γ-氨基酪氨酸(存在于茶叶、脑髓中)、高丝氨酸(存在于豌豆中)、高半胱氨酸(存在于肝脏中)、蒜氨酸(胡萝卜的臭味成

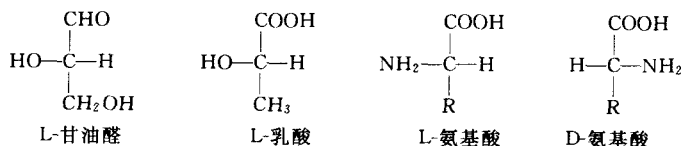
分)、牛磺酸(含硫氨基酸的代谢物,多存在于章鱼、虾等软体动物的肉中,其含量为0.2%~0.5%)等。

具有代表性的低肽:由丙氨酸、组氨酸构成的肌肽(二肽),存在于肌肉中,含量为0.1%~0.5%;由丙氨酸、1-甲基组氨酸构成的鹅肌肽(二肽),存在于肌肉中,含量为0.1%~0.5%;由谷氨酸、半胱氨酸、甘氨酸构成的谷胱甘肽(glutathion)(三肽),多存在于酵母、胚芽、肝脏中。

1.1.3 氨基酸的构型

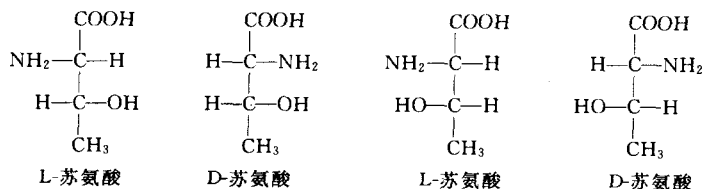
如果 α -碳原子的4个取代基各不相同,那么该原子就叫做不对称碳原子(参照有机化学定义)。天然蛋白质中存在的20种氨基酸,除甘氨酸外(它的R基团是H),都有一个不对称碳原子,即 α -碳原子,这4个不同的取代基有两种不同的排布形式,彼此成镜像的结构。把彼此成镜像的两个结构分别称为D构型和L构型。因此每种氨基酸都有D型和L型之分。

氨基酸的D型或L型的命名是以L-甘油醛或L-乳酸为参考的,凡是氨基酸的分子结构与L-甘油醛相同的氨基酸皆为L型,相反者为D型。



D型氨基酸和L型氨基酸的区别在于它们能使平面偏振光向相反的方向转动,但它们的熔点、溶解度和其他物理性质相同,这种彼此成镜像的化合物(即D型氨基酸和L型氨基酸)称为对映结构体,等量混合D型和L型物质,所得到的混合物为外消旋混合物或DL型物质,它没有旋光性。虽然自然界也有D-氨基酸。但天然蛋白质中的所有氨基酸都是L构型,故天然蛋白质在比较温和的条件下水解所得的氨基酸都具有旋光性。

如果氨基酸分子中有多于1个不对称碳原子的话,则可能存在 2^n 个不同的构型,其中 n 是不对称碳原子的数目。苏氨酸、异亮氨酸、羟脯氨酸和羟赖氨酸都有2个不对称碳原子和4个可能的构型。苏氨酸的4个构型图示如下:



其中,只有L-苏氨酸存在于蛋白质中,自然界也存在D-氨基酸,是由植物、微生物合成的。细菌产生的几种抗菌素,如青霉素里的青霉就含有D-氨基酸。另一个有意义的异构体是内消旋胱氨酸,它是由二硫键将2个镜像异构体连在一起形成的。分子中有补偿的不对称中心,没有净旋光性,因为分子的一半很精确地为另一半所补偿。

各种氨基酸的晶体结构的X光衍射分析结果证明氨基酸有严格的键长和键角。虽然各种氨基酸之间的情况略有差异,但其基本结构的共同性如下(见图1-1):

- ① 羧基上C—O键和C=O键的键长近似相等,约1.26Å(1Å=0.1nm)。
- ② O=C—O⁻与 α -C基本上在一个平面上,羧基碳与 α -C之间的键长平均为1.53Å。
- ③ α -C与N原子之间的键长为1.50Å,C原子与N原子基本上处于羧基平面上。
- ④ α -C和R基团上的碳之间几乎和此平面垂直, α -碳原子的4个键是正四面体构型,角度109°28',羧基(O=C—O⁻)之间的夹角为125°。

需要说明如下几点。

- ① D型和L型只表示氨基酸的构型,通常用正(+)或负(-)表示右旋或左旋的旋光

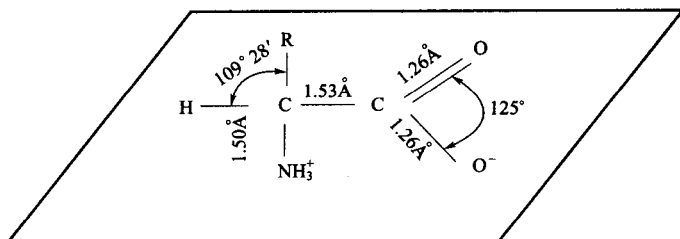


图 1-1 氨基酸键长与键角

1 Å = 0.1 nm

方向，如 L(+)-Ala。氨基酸可能的构型为 2^n (n 为不对称碳原子数目)。

② 所有组成 Pr 的天然氨基酸都是 L 型氨基酸。

③ 各种氨基酸都有 L 型和 D 型，人体只能利用 L-氨基酸。

④ L-氨基酸在人体内吸收是主动吸收（转运），比 D-氨基酸转运得快。

主动转运：逆浓度梯度的传送方式吸收，需要传送蛋白质起主动传送作用。

⑤ 用化学合成法得到的氨基酸，D 型氨基酸和 L 型氨基酸各占一半，成为外消旋体。

⑥ 用酶法水解蛋白质得到的氨基酸都是 L-氨基酸。

⑦ D-氨基酸在转化酶作用下，可以转化为 L-氨基酸。

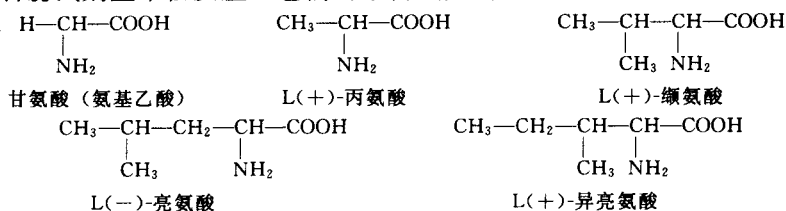
1.2 氨基酸的分类

天然氨基酸有以下几种分类方法：①按照 α -氨基酸中侧链基团的化学结构分类；②按照 α -氨基酸中侧链基团的极性分类；③按照羧基和氨基数目分类；④按营养学分类。

1.2.1 按照侧链基团的化学结构分类

1.2.1.1 脂肪族氨基酸

这类氨基酸的侧链基团是烃基或氢原子，共有 5 种，分别是甘氨酸 (Gly)、丙氨酸 (Ala)、缬氨酸 (Val)、亮氨酸 (Leu) 和异亮氨酸 (Ile)。它们的分子中含有一个氨基和一个羧基，一般对石蕊试剂呈中性反应。它们的结构式分别为：

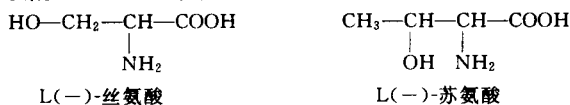


结构最简单的是甘氨酸，它是唯一含有对称碳原子而无旋光性的氨基酸；因其具有甜味，故名为甘氨酸。丙氨酸在自然界中分布很广，它在动物、植物体内的新陈代谢中起着重要作用。

缬氨酸、亮氨酸和异亮氨酸都是支链氨基酸，是酒精发酵时杂醇油的主要来源，它们都是人体必需氨基酸。

1.2.1.2 脂肪醇氨基酸

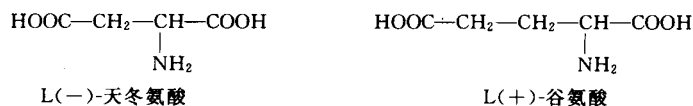
这类氨基酸的侧链基团中含有羟基 (—OH)，常见的 20 种氨基酸中有两种属于此类，它们是丝氨酸 (Ser) 和苏氨酸 (Thr)，其结构式如下。



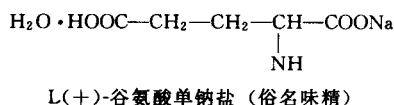
这类氨基酸由于含有亲水基 ($-\text{OH}$), 所以在水中的溶解度较大, 并对石蕊试剂呈中性反应。其中, 苏氨酸是人体 8 种必需氨基酸之一。

1.2.1.3 酸性氨基酸

这类氨基酸有两种——天冬氨酸 (Asp) 和谷氨酸 (Glu), 它们的侧链基团中含有羧基, 对石蕊试剂呈酸性反应, 大量存在于一切植物蛋白质内, 在动植物的新陈代谢上起着重要作用, 其结构分别为:

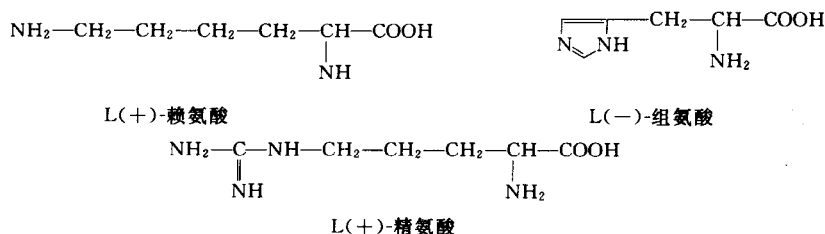


谷氨酸为白色结晶, 其发酵产品 (纯制品) 在医药上也有广泛应用。谷氨酸单钠盐 (含 1 分子结晶水) 又称味精, 具有强烈的鲜味, 是一种重要的调味品, 目前已采用发酵法大量生产。结构式为:



1.2.1.4 碱性氨基酸

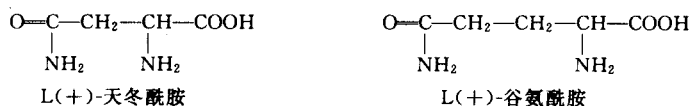
这类氨基酸共有 3 种, 即赖氨酸 (Lys)、精氨酸 (Arg) 和组氨酸 (His), 它们的侧链基团中含有氨基或亚氨基, 氨基数目多于羧基数目, 对石蕊试剂呈碱性反应, 其结构式分别为:



其中, 赖氨酸是人体 8 种必需氨基酸之一, 组氨酸是半必需氨基酸。

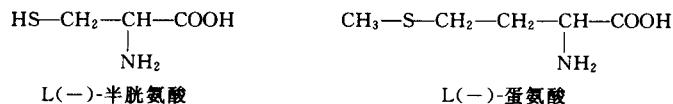
1.2.1.5 酰胺氨基酸

这类氨基酸也有两种, 即天冬酰胺 (Asn) 和谷氨酰胺 (Gln) 它们分别是天冬氨酸和谷氨酸的酰胺化合物, 对石蕊呈中性反应, 这两种酰胺也普遍存在于蛋白质中, 其结构分别为:

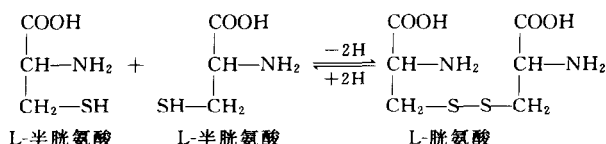


1.2.1.6 含硫氨基酸

这类氨基酸有两种, 即半胱氨酸 (CySH) 和蛋氨酸 (Met), 它们是蛋白质中仅有的含硫元素的氨基酸, 对石蕊呈中性反应, 其结构式为:



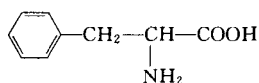
其中, 蛋氨酸是人体 8 种必需氨基酸之一, 蛋氨酸和半胱氨酸在生物体内可以相互转化。半胱氨酸由于含有巯基 ($-\text{SH}$), 因而增加了氨基酸的活性, 在一定条件下, 半胱氨酸易被氧化失去氢原子, 结果两分子半胱氨酸分子由二硫键 ($-\text{S}-\text{S}-$) 相连构成胱氨酸。其反应式如下:



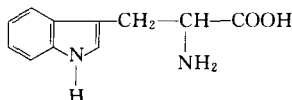
这种二硫键在蛋白质分子结构中也非常多，特别是在角蛋白质（如头发等）中的含量非常高，它可以使蛋白质分子多肽链间或链内不通过肽键而相互交联或环联，这是稳定蛋白质结构的一种方式。

1.2.1.7 芳香氨基酸

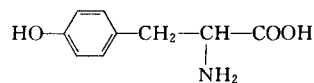
这类氨基酸共有3种，即苯丙氨酸（Phe）、酪氨酸（Tyr）和色氨酸（Trp），对石蕊呈中性反应，其特点是侧链基团中都含有苯环，是芳香族化合物的衍生物，其结构式分别为：



L(-)-苯丙氨酸



L(-)-色氨酸

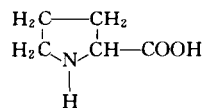


L(-)-酪氨酸

其中，苯丙氨酸、色氨酸是人体必需氨基酸，苯丙氨酸和酪氨酸可以相互转化。这3种氨基酸是形成颜色反应的主要成分。

1.2.1.8 亚氨基酸

亚氨基酸不是真正的氨基酸，分子中没有氨基，而是亚氨基。脯氨酸（Pro）就属于此类，它对石蕊试剂呈中性反应。虽然脯氨酸并不是真正的氨基酸，但由于代谢中亚氨酸与氨基酸之间有密切关系，也存在于天然蛋白质中，因而也把它列入氨基酸中，其结构式如右图。



L(-)-脯氨酸

蛋白质组成中，除了上述20种常见的氨基酸外，还有各种组织和细胞中找到的150多种其他氨基酸。

1.2.2 按照 α -氨基酸中侧链基团的极性性质分类

按氨基酸其侧链基团的物理性质，主要是极性强弱，可将常见的氨基酸分成2个大类4个小类，这样的分类方法对研究蛋白质的空间结构和功能性是十分有用的。

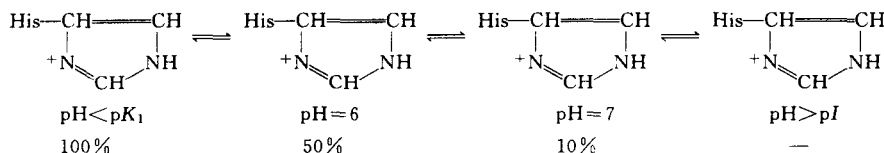
1.2.2.1 侧链基团为非极性或疏水性的氨基酸

这类氨基酸有8种，分别是丙氨酸（Ala）、缬氨酸（Val）、亮氨酸（Leu）、异亮氨酸（Ile）、蛋氨酸（Met）、苯丙氨酸（Phe）、色氨酸（Trp）和脯氨酸（Pro）。其中，Ala和Phe的疏水性相对较低，介于极性和非极性之间，Ala的疏水性最差。非极性氨基酸在水中的溶解度比极性氨基酸小。

1.2.2.2 侧链基团为极性的氨基酸

（1）极性不带电的氨基酸 这类氨基酸有丝氨酸（Ser）、苏氨酸（Thr）、酪氨酸（Tyr）、谷氨酰胺（Gln）、天冬酰胺（Asn）、半胱氨酸（CySH）、甘氨酸（Gly）。水溶液中，极性不带电的氨基酸与水形成氢键，溶解度较大。Ser、Thr、Tyr侧链的极性是由于—OH引起的，Gln、Asn是酰胺基引起的，CySH侧链是—SH引起的，His、CySH和Gln的侧链基团的极性最强，CySH在蛋白质中常以氧化型Cys的形式存在。

（2）极性带正电荷的氨基酸 这类氨基酸有赖氨酸（Lys）、精氨酸（Arg）和组氨酸（His），它们是一类碱性氨基酸，pH7.0时带正电荷。赖氨酸侧链基团 ϵ 位上有一个带正电荷的氨基；精氨酸侧链基团上有个点正电荷的胍基；组氨酸侧链基团上有个弱碱性的咪唑基。常见的氨基酸中，只有His的侧链基团的pK值在7.0附近，因此，组氨酸在某些酶催化活性和人体内血液pH调节中起重要作用。



(3) 极性带负电荷的氨基酸 它们是分子中含有两个羧基荷一个氨基的氨基酸, 即天冬氨酸 (Asp) 和谷氨酸 (Glu)。pH 值呈中性时, 它们侧链基团上的羧基完全解离而带上负电荷。

1.2.3 按照羧基和氨基数目分类

- (1) 碱性氨基酸 (氨基数目 > 羧基数目) 赖氨酸 (Lys)、精氨酸 (Arg) 和组氨酸 (His)。
- (2) 酸性氨基酸 (氨基数目 < 羧基数目) 天冬氨酸 (Asp) 和谷氨酸 (Glu)。
- (3) 中性氨基酸 (氨基数目 = 羧基数目) 余下 15 种氨基酸。

1.2.4 按照营养学分类

- (1) 必需氨基酸 (Essential Amino Acid, EAA) Val、Leu、Ile、Phe、Met、Trp、Lys、Thr[速记: 缬亮异苯蛋色 (的) 赖苏]
- (2) 半必需氨基酸 精氨酸 (Arg) 和组氨酸 (His)(婴儿、生理功能缺陷、病人等)。
- (3) 非必需氨基酸 余下 10 种。

1.3 氨基酸的物理性质和化学性质

组成蛋白质的 20 余种氨基酸, 虽然各有特性, 但是共性也很多。了解氨基酸的这些特性和共性, 对于理解蛋白质食品的制作、利用以及营养方面的问题, 是非常重要的。

1.3.1 物理性质

1.3.1.1 晶形和熔点

α -氨基酸都是无色的结晶体, 各有其特殊的晶形 (如 L-Glu 呈无色四色柱形晶状, 而 D-Glu 则为无色菱形片状结晶), 熔点都很高, 一般在 200~300℃ 之间 (各种 L-氨基酸的晶形与熔点见表 1-3)。在加热至熔点时, 氨基酸溶解的同时分解生成胺, 并放出 CO_2 气体, 这说明氨基酸是以内盐形成存在, 比相应的有机酸熔点更高。例如:

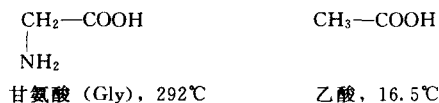


表 1-3 氨基酸的晶形与熔点

氨基酸	晶形	熔点/℃	氨基酸	晶形	熔点/℃
甘氨酸	白色单斜晶	292 ^①	精氨酸	柱状晶·2H ₂ O	105℃脱水, 238℃变黑
丙氨酸	菱形晶, 自水 ^②	297 ^①	组氨酸	叶片状晶, 自水 ^②	277 ^①
缬氨酸	六角形片状晶, 自乙醇 ^③	292~295	半胱氨酸	晶粉	178
亮氨酸	片状晶, 自水 ^②	293 ^①	胱氨酸	六角形晶	258~261 ^①
异亮氨酸	片状晶, 自乙醇 ^③	285~286 ^①	蛋氨酸	六角片状晶	283 ^①
丝氨酸	六角形片状或柱状晶	223~228 ^①	苯丙氨酸	叶片晶状	283~284 ^①
苏氨酸	斜方晶·1/2H ₂ O	253℃即分解	酪氨酸	丝状针晶, 自水 ^②	342.4 ^①
天冬氨酸	菱形叶片状晶	269~271	色氨酸	六角形叶片状晶	281~282
谷氨酸	四角形晶	247~249 ^①	脯氨酸	柱状晶	220~222 ^①
赖氨酸	六角形片状, 自乙醇 ^③	224~225	羟脯氨酸	菱形叶片或细针	270 ^①

① 达到熔点即分解。

② 表示从水中结晶。

③ 表示从乙醇中结晶。