

谷物化学论文选

中国财政经济出版社

谷物化学论文选

内 容 提 要

《谷物化学论文选》收集了美、日等国有关谷物化学的论文四篇，比较详尽地论述了谷物中蛋白质和脂类的基础理论及有关应用的知识，引用的资料较多，可供粮食院校和农业院校师生和有关研究单位的研究人员参考，也可供粮食部门和农业部门具有中专以上文化水平的职工自学。

谷 物 化 学 论 文 选

*

中国财经出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北京印刷二厂印刷

*

787×1092 毫米 32 开本 7.75 印张 180,000 字

1982 年 8 月第 1 版 1982 年 8 月北京第 1 次印刷

印数：1—5,000

统一书号：15166·099 定价：0.75 元

目 录

小麦蛋白质在决定烘焙品质中的作用

..... J. S. 华 尔 著 (1)
 凌庆申·凌家煌 译

玉米和高粱的蛋白质

..... J. S. 沃尔 J. W. 波利斯 著 (38)
 王 朝 章 译

粮食的脂类 (选译)

..... 威廉·R. 莫里森 著 (93)
 凌家煌、曹广文 译

食用油脂的氧化(节译)..... 藤谷健 著 (190)
 张 靖 译

小麦蛋白质在决定烘焙品质中的作用

J·S·华尔

一、前言

小麦一直为人们所重视，是世界上最主要的作物，需求量很大。因为在各种谷物中，唯有它和黑麦制成的面粉在润湿后加以揉合时，才能形成有弹性并能粘合的面团。这种面团可由其内部封存的发酵气体而膨胀成型，并被烤制成柔软的面包。小麦面团独有的粘合性是因含有不溶于水的蛋白质。这个结论可用下述事实来证明：将面粉中的脂肪抽提除掉，用水洗去其中的淀粉、水溶性碳水化合物和其它成分后，就剩下一种水合的胶状物——面筋，其中含有80%的蛋白质。

面包制造主要在于技巧和工艺方面，但是，在现代，特别是当面包制造的过程加快、并且自动化时，科学就起着越来越大的作用。对小麦蛋白质进行研究，就是要解决它的生物学和化学与其功能特性之间的关系。本文将试图阐明这些蛋白质的结构对小麦蛋白质在面团中的功能所起的作用；通过膜的组成成分、亚细胞纤维状结构和储存沉积物就可以有效地反映出蛋白质的结构。小麦育种和用化学的与物理的方法处

理面团，目的是改善蛋白质在制作面包时的性能。

不同品种的小麦粉的蛋白质含量也不同，如表1-1中所表示。通常，适于做面包的较硬的小麦制成的面粉含有较多的蛋白质。但是蛋白质的数量并不是决定小麦烘焙质量的唯一因素。例如，硬粒小麦的蛋白质含量虽高，而其烘焙质量却较差。小麦中所含的蛋白质的种类、数量和性质都是重要的。

在十九世纪，研究者们即已证实小麦的蛋白质可用不同的溶剂进行连续抽提而加以分级分离。Osborne曾将小麦的蛋白质分为以下几类：清蛋白和球蛋白（溶于10%的氯化钠）、麦醇溶蛋白（溶于70%乙醇）、麦谷蛋白（溶于酸溶液）以及未被抽提的剩余蛋白质。由于各类蛋白质的分子量和分子大小不同，所以，小麦的蛋白质也可用凝胶过滤色谱法分离成麦谷蛋白、麦醇溶蛋白和盐溶蛋白。随抽提的条件不同和小麦品种的差异，所得的各种组分的数量也有差别（表1-1）。面粉的蛋白质中大部分是麦醇溶蛋白和麦谷蛋白。不同组分的氨基酸组成是不同的。清蛋白和球蛋白中的赖氨酸、色氨酸和精氨酸含量比麦醇溶蛋白和麦谷蛋白中的多，后者则富含谷氨酰胺、脯氨酸和亮氨酸。

本文将着重介绍近代对麦醇溶蛋白、麦谷蛋白和剩余蛋白质的研究结果，以及它们和另外一些蛋白质之间的关系、它们对面团功能的作用及其遗传控制的研究结果。最近，Kasarda等、Bushuk和Wrigley在关于小麦蛋白质所作的杰出评述中更为详尽地叙述了其它方面的研究内容，并提出了一些不同的见解。

表1-1 不同用途的小麦粉中不同蛋白质组分的相对含量

小麦品种	揉合* 时间	面包 体积	总蛋白 含量 %	各个组分在总蛋白中所占比例, %					
				麦谷蛋白		麦醇溶 蛋白	**	清蛋白 + 球蛋白	不溶性 蛋白
				Gn-I	Gn-II				
硬红冬麦									
Ponca	中长	好	10.5	16.2	22.8	33.3		14.3	15.2
Comanche	长	好	11.0	15.5	18.0	32.0		13.0	21.0
K-14042	很短	很差	11.7	6.8	25.0	38.4		15.4	9.4
K-501099	短	差	13.6	6.6	26.4		50.0		9.6
662558	中长	好	12.3	16.3	17.9	37.4		12.2	13.8
66-2560	中	好	14.0	15.0	19.3	43.6		9.3	12.2
硬红春麦									
“红河”	很长	差	12.7	17.3	13.4	33.0		11.8	22.8
Rescue	长	好	16.5	12.1	18.8	36.4		12.1	18.2
软红春麦									
“中国春”	短	差	21.2	10.5	21.7		42.0		10.9
软红冬麦									
Knox	短	差	8.5	10.6	27.0	33.0		18.7	11.8
软白冬麦									
Brevor	短	差	8.8	14.8	22.7	35.2		10.4	17.1
Omar	很短	差	6.5	9.2	24.6	35.4		15.4	18.5
硬粒小麦									
Wells	中	差	14.6	17.2	19.2	41.2		11.0	9.6

* 揉合时间按 Finney 和 Shogren 的意见区分为: 长 = 5.5~7 分钟、中 = 4~5 分钟、中 = 3~3.5 分钟、短 = 2~2.5 分钟、很短 1~1.5 分钟。

** 为麦醇溶蛋白和清蛋白及球蛋白的总量。

二、麦醇溶蛋白

(一) 分级分离

麦醇溶蛋白属于可溶于乙醇的蛋白中的醇溶谷蛋白类，这是一种存在于所有谷物胚乳中的蛋白质，在作物幼苗期起着氨基酸和氮的储备物的作用。麦醇溶蛋白不易溶于中性水溶液，但能溶于低离子强度的乙酸的稀溶液和含有能破坏氢键的溶剂（如尿素溶液）及能破坏疏水键的试剂（如十二烷基硫酸钠溶液，即SDS溶液）中。

Jones等最先证实了麦醇溶蛋白的不均一性，即在pH 3.2的乳酸铝缓冲液（离子强度 $\mu = 0.05$ ）中作自由界面电泳时，它将被分成四种组分，分别被命名为 α -、 β -、 γ -和 ω -麦醇溶蛋白。有人用同样的缓冲液或再加入2 M尿素后作淀粉凝胶电泳，可观察到八种以上的麦醇溶蛋白组分。将其中相当于自由界面电泳中被命名为 α -、 β -、 γ -和 ω -四个谱带的各个蛋白质组群中的单个谱带另用数字加以标明，对麦醇溶蛋白作进一步研究后，就更清楚地了解到：即使在很长的聚丙烯酰胺凝胶上能获得更高的电泳分离度（25个谱带）时，也不能只用单向电泳将各种麦醇溶蛋白完全分离，而且，也无足够的依据来进行鉴定或测定其纯度。Wrigley曾用一种双向电泳系统将麦醇溶蛋白分离为多于46种的蛋白质组分。他先在聚丙烯酰胺柱上作等电聚焦，随之再在第二向将聚丙烯酰胺凝胶柱插入淀粉凝胶（pH3.1）中进行电泳。

要确定麦醇溶蛋白的分子量是否均一，就要作凝胶过滤色谱分离（图1-1）。用Sephadex G-100可将麦醇溶蛋白分级分离为三个组分：一是在外水体积（指色谱柱中已溶胀的凝胶颗粒孔隙间的液体体积——译注）时洗脱的高分子量组分，其分子量超过 1×10^5 （图1-1中的a-b）；一是数量较少、分子量约为 $6 \sim 8 \times 10^4$ （图1-1中的d-e）的组分；一是主要的、分子量为 $3 \sim 4 \times 10^4$ （图1-1中的g-j）的组分。组分a-b是高分子量物质，在作淀粉凝胶电泳时仍留在原处；组分d-e为 ω 麦醇溶蛋白；组分g-j主要是 α -、 β -和 γ -麦醇溶蛋白。有人发现Sephadex G-100色谱法也适于用来将 ω 麦醇溶蛋白与其它组分分开。

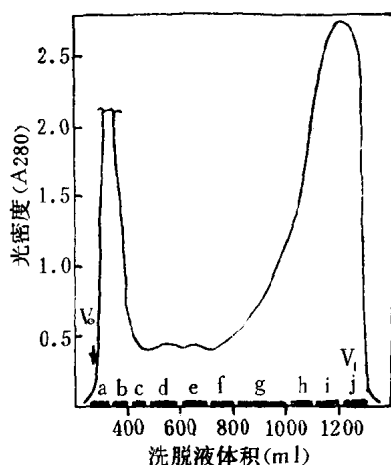


图1-1 麦醇溶蛋白的Sephadex G-100色谱分离
洗脱剂为0.1M乙酸。

有人在将高分子量的麦醇溶蛋白和 ω -麦醇溶蛋白除去后，从小麦抽提物的剩余的 α -、 β -和 γ -麦醇溶蛋白中又分

离出12种以上的不同组分。他们使用一种强阴离子交换剂——磺乙基纤维素 (SEC) 进行色谱分离, 以含 2 M 二甲基甲酰胺的缓冲液 (pH2.1) 制备成梯度盐溶液来洗脱蛋白质 (图1-2)。在SEC上用不同梯度的盐溶液洗脱后再作色谱分离, 并用凝胶过滤色谱法分离, 即可从蛋白质中获得较纯的 γ_1 -、 γ_2 -和 γ_3 -麦醇溶蛋白。这些 γ -麦醇溶蛋白的氨基酸组成稍有差异 (表1-2)。

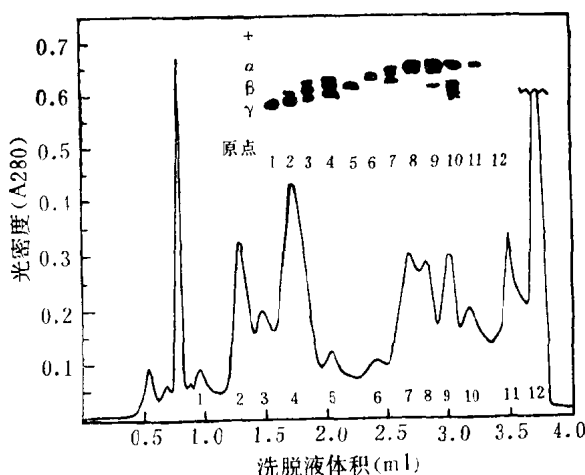


图1-2 一种小麦的麦醇溶蛋白在磺乙基纤维素上的色谱分离及其各组分的淀粉凝胶电泳图谱。

洗脱剂为 2 M 甲基甲酰胺, 0.03 N 乙酸, 0.15 N 盐酸 (pH2.2); 盐梯度为 0-2 M, 电泳条件为乳酸铝缓冲液 (pH3.2)。

将离子交换色谱法和凝胶过滤法结合使用, 也可从各种小麦的抽提物中分离出另一些 α -、 β -和 γ -麦醇溶蛋白。氨基酸分析结果表明, 在这三类中的某些蛋白质之间, 以及在从不同品种的小麦中抽提的具有相同的电泳泳动度的蛋白质之

表1-2 某些已纯化的麦醇溶蛋白的分子量和氨基酸组成

项 目	蛋 白 质						高分子量 麦醇溶 蛋白亚基
	α_8	α_9	β_5	γ_1	γ_3	ω_{2-1}	
分子量							
SDS-PAGE法	38000	34500	38000	36000	44000	78000	44000
超离心法	37500	30900	33000	30300	34300	75500	36800
氨基酸分析法	38100	31200	34300	32000	36000	73300	36000
氨基酸(残基/克分子)							
赖氨酸	8	0	1	0	2	2	2
组氨酸	6	8	7	4	4	4	5
精氨酸	6	4	7	4	4	4	6
天冬氨酸和天冬酰胺	9	8	8	8	6	4	8
苏氨酸	6	4	5	6	6	11	8
丝氨酸	18	12	16	16	14	37	24
谷氨酸和谷氨酰胺	126	100	120	112	124	246	123
脯氨酸	51	48	45	42	58	212	50
甘氨酸	9	8	6	6	8	7	10
丙氨酸	9	8	11	10	10	4	7
半胱氨酸	6	8	6	6	6	0	4
缬氨酸	15	12	12	12	14	8	13
蛋氨酸	8	4	8	2	4	0	4
异亮氨酸	15	12	11	14	14	11	11
亮氨酸	27	20	24	20	20	26	22
酪氨酸	9	4	8	4	2	8	4
苯丙氨酸	14	12	11	10	18	53	15
色氨酸	0	—	0	0	0	2	—

间，有着相似性。

ω -麦醇溶蛋白的分子量和氨基酸组成与其它的麦醇溶蛋白均很不相同。有人从Wichita小麦的抽提物中分离出三种 ω -麦醇溶蛋白，而另外有人从Cappelle小麦中分离出八种 ω -麦醇溶蛋白。这些蛋白质均含有高含量的谷氨酰胺和脯

氨酸，但却缺乏蛋氨酸和半胱氨酸（表1-2）。

（二）分 子 量

获得较纯净的麦醇溶蛋白就可以研究它们的分子量。表1-2中列出了用超离心法、SDS-聚丙烯酰胺凝胶电泳法(SDS-PAGE)和氨基酸分析法所测得的分子量。有人用SDS-PAGE法测得大多数的 α -、 β -和 γ -麦醇溶蛋白的分子量在34500~38000之间，而有少数的麦醇溶蛋白，如 γ_3 -麦醇溶蛋白分子量较高，约为44000（图1-1）。但据另一些研究者的分析结果，用沉降平衡法测得的 α -和 β -麦醇溶蛋白的分子量仅为27000~28000。也有人用强解交联溶剂作超离心沉降平衡分析，测得 γ_1 -麦醇溶蛋白的分子量为30300，而 γ_3 -麦醇溶蛋白为34000。还有人证实由氨基酸分析法和超离心分析法所测得的 α_8 -、 α_9 -和 β_5 -麦醇溶蛋白的分子量数值很接近（表1-2）。有人认为用SDS-PAGE法测得的分子量较高，是因为在麦醇溶蛋白中脯氨酸含量很高，它使得蛋白质分子在SDS溶液中形成牢固的螺旋，从而使蛋白质在SDS-PAGE分析时的泳动度比与其分子量相同的标准蛋白质低。但对此尚需作进一步的研究。

若干研究者曾报导了 ω -麦醇溶蛋白分子量的差异。有人用超离心沉降平衡法测得的两种 ω -麦醇溶蛋白的分子量分别为73000和74000。另有人用凝胶过滤色谱法则发现 ω -麦醇溶蛋白的分子量为64500~73000。上述数值与用SDS-PAGE法测得的69300~78000和54000~64000很接近，但与有人用超离心分析技术测得的27000不同。

(三) 二 硫 键

α -、 β -和 γ -麦醇溶蛋白中的胱氨酸残基必定全部参与形成了分子内二硫键，因为天然蛋白质的分子量与用超离心技术和用SDS-PAGE法测得的还原蛋白质的分子量一样。这些分子内二硫键有助于使蛋白质分子保持折迭构型。天然的麦醇溶蛋白分子是十分致密的，经测定，其粘度和沉降系数证明，当改变pH和溶剂时，其不对称性并不随之发生太大的变化。在酸性溶液中，约有30%的麦醇溶蛋白保持着 α -螺旋构型；而在3 M的尿素溶液中仍有约20%是螺旋，但在8 M的尿素溶液中， α -螺旋全部瓦解。要用硫酸或 β -巯基乙醇将麦醇溶蛋白的二硫键还原，就必须用变性剂，例如尿素，使分子部分伸展，以保证二硫键能被还原。

当 α -、 β -和 γ -麦醇溶蛋白的二硫键被还原时，蛋白质分子在8 M尿素溶液中的摩擦比则从2.33增加到3.26，表明肽链进一步伸展。已被还原的麦醇溶蛋白可在pH3的乙酸溶液中重新氧化，其天然构型也随之重新恢复。这可以用一些物理指标加以证明。这一发现表明由于侧链的相互作用，大多数麦醇溶蛋白在二硫键形成之前即已呈现出它们的天然构型。据报导，在pH4.6~7.3的溶液中，将天然的麦醇溶蛋白和微量的半胱氨酸一起保温，并不会聚合形成高分子物质，这表明分子内二硫键是优先形成的。

高分子量的麦醇溶蛋白与其它的麦醇溶蛋白不同之处在于因有不同的分子量而有不同的分子光谱。经用超离心技术测定，这种蛋白质的平均分子量为104000。将高分子量的麦

醇溶蛋白的二硫键还原后, 其分子量降至36800。有人曾用 SDS-PAGE法进行测定, 结果表明还原蛋白质主要含有分子量为44000的亚基和少量分子量为34500的亚基(图1-1)。还有人发现高分子量麦醇溶蛋白的烷基化还原组分在凝胶上作等电聚焦时是不均一的。因而高分子量麦醇溶蛋白是由不同的低分子量多肽链通过分子间二硫键交联而形成的。后面还要谈到, 高分子量麦醇溶蛋白的亚基也许起着作为麦谷蛋白组分的重要作用。

(四) 氨基酸的排列顺序

肽段图谱以切实的证据表明, 在某些麦醇溶蛋白中存在着氨基酸排列顺序相同的区段。有人用酸性的和碱性的离子交换树脂进行色谱分离, 分析了被还原并被烷基化的 α -、 β -、 γ_1 -和 γ_3 -麦醇溶蛋白的胃蛋白酶水解物。 α -、 β -和 γ_1 -麦醇溶蛋白均有一些主要肽段, 被相同的洗脱液体积从树脂上洗脱下来, 分子量和氨基酸分析数据一致。 γ_3 -麦醇溶蛋白有着一个很不相同的肽段图谱, 表明有一种更疏远的关系。有人用纸色谱法和电泳法测定了两种 ω -麦醇溶蛋白的胰蛋白酶水解物的肽段组成情况, 发现这二者之间彼此相象, 但与其它麦醇溶蛋白则不同。

分离和分析肽段的另一个目的就是要确定二硫键的位置。有人报导用溴化氢裂解 α_2 -麦醇溶蛋白时, 是作用于其中的三个蛋氨酸残基处, 但并无肽段释出, 表明生成的四个肽段均由二硫键连接在一起。在将二硫键还原后, 即可用 Sephadex G-25柱将各个肽段分离出来。还有人发现其中一

个肽段中含有三个半胱氨酸，这表明其它的肽段在其上折迭，并以二硫键与其相连。

有人用氨基酸顺序自动分析仪测定了用Edman降解法获得的 α_2 -麦醇溶蛋白N末端的前25个氨基酸残基的排列顺序。其中有11个谷氨酰胺或谷氨酸，并有三个谷氨酰胺连接在一起(图1-3)。相反，在溴化氢裂解断片的N末端的33个氨基酸残基中有三个半胱氨酸，但没有谷氨酰胺或谷氨酸，而代之以非极性氨基酸。显然，疏水氨基酸和亲水氨基酸在 α_2 -链上是不均匀分布的。

为了了解各种 α -、 β -和 γ -麦醇溶蛋白之间的关系，有人曾对几种分离得相当纯净的麦醇溶蛋白的N末端氨基酸排列顺序进行了测定。他们发现 α_2 -、 α_3 -、 α_9 -、 α_{10} -、 α_{11} -、 α_{12} -、 β_5 -和 γ_1 -麦醇溶蛋白的N末端排列顺序非常一致(图1-3)。这种结构上的相似性表明它们是有密切关系的，也许它们通过一个单一基因突变而起源于一个共同的祖先。与此相反， γ_2 -和 γ_3 -麦醇溶蛋白的N末端氨基酸排列顺序彼此十分相似，但与其它蛋白质仅有部分相似。这样，被研究的 α -、 β -和 γ -麦醇溶蛋白就可分为两类，它们的许多肽段上的氨基酸排列顺序都不同，但通常也有许多同系物。大概这两类蛋白质在小麦进化的早期就已向不同的方向变化。对 ω -麦醇溶蛋白和高分子量麦醇溶蛋白质亚基的N末端氨基酸排列顺序进行的研究表明，它们和 α -、 β -和 γ -麦醇溶蛋白不同。

基于上述关于氨基酸组成、分子量、肽谱和N末端氨基酸排列顺序等方面的发现，可以肯定，在电泳泳动度基础上提出的麦醇溶蛋白这一专用术语并不足以表达出其中的真实

麦 醇 溶 白	氮 基 酸 残 基 编 号					
	1	5	10	15	20	25 30
α_8	V-R-V-P-V-P-Q-L-Q-P-Q-N-P- <u>Q-Q-Q-P-Q-E-Q-V-P-L-V-Q-Z-P-Z-</u>					
α_9	V-R-V-P-V-P-Q-L-Q-P-Q-N-P-Q-Q-P-Q-E-Q-V-P-L-V- <u>---Q-</u>					
α_{10}	V-R-V-P-V-P-Q-L-Q-P-Q-N-P-S-Q-Q-P-Q-E-Q-V-P-L-V-Z- <u>Z-</u>					
α_{11}	V-R-V-P-V-P-Q-L-Q-P-Q-N-P-S-Q-Q-Q-P-Q-E-Q-V-P-L-V-Q-Z- <u>Z-</u>					
α_{12}	V-R-V-P-V-P-Q-L-Q-P-Q-N-P-S-Q-Q-Q-P-Q-E-Q-V-P-L-V-Q-Q- <u>Q-</u>					
β_8	V-R-V-P-V-P-Q-L-Q-P-Q-N-P- <u>Q-Q-Q-P-Q-E-Q-V-</u>					
γ_1	V-R-V-P-V-P-Q-L-Q-P-Q-N-P-S-Q-Q-Q-P-Q-Z-Q-V-P-L-V-Z-Z- <u>L-Z-</u>					
γ_2	N-I-G-V-D-P-W-G-Q-V-Q-W-L-P-Q-Q-Q-V-P-Q-L-Z-Q-P- <u>Q-</u>					
γ_3	P Q V Q L I V Q r L Q Q Q R					
γ_4	N-M-G-V-D-P-W-G-Q-V-Q-W-V-P-Q-Q-L-Q-P-Q-Q-Q- <u>Z- -V-Q</u>					
α_8^b	P Q Q V Q Q L P Q Q H q					
γ^c	V-R-V-P-V-P-Q-L-Q-P-Q-N-P-S-Q-Q-Q-P-Q-E-Q-V-P-L-V- <u>V-</u>					
	V-I-V-Q-V-R-Q-L-Q-V-Q-Q-					

图1-8 一种小麦醇溶蛋白的N末端氨基酸排列顺序

a) 用下列单个字母代码表示标准氨基酸: A = 丙氨酸, C = 胱氨酸, D = 天冬氨酸, E = 谷氨酸, G = 甘氨酸, H = 组氨酸, I = 异亮氨酸, L = 亮氨酸, M = 蛋氨酸, N = 天冬酰胺, P = 脯氨酸, Q = 谷氨酰胺, S = 丝氨酸, V = 缬氨酸, W = 色氨酸, Z = 谷氨酸或谷氨酰胺。字母代码多个表示样品不均一。下面的代码表示在数量较少。划横线者表示有疑问。b) 和c) 系由别的小麦粉中分离制得, 并由不同的研究小组测定。

关系，因而必须使用一种更恰当的分类系统。

(五) 相互作用

麦醇溶蛋白与水在水合后即形成一种具粘性的物质。加入盐或用碱中和，即可使麦醇溶蛋白从 $0.01N$ 的乙酸溶液中沉淀出来。有人用温和的酸水解作用将麦醇溶蛋白中的某些谷氨酰胺的酰胺基转化为羧基，也有人用甲酯化使它们转化为酯基。他们认为蛋白质在水中之所以不溶解，与侧链上的酰胺基和非极性基团有关。疏水性基团则会增加蛋白质在醇溶液中的溶解度。蛋白质在中性水中的溶解度很差，也是由于它缺乏荷电基团的缘故。在将谷氨酰胺水解后，将已含有较多谷氨酸的麦醇溶蛋白加以中和时，溶解度会增加，即可证明这一点。侧链上的酰胺基在促进氢键形成中的作用，也可从下列事实得到支持：在进行自由界面电泳时，加入聚甲基丙烯酰胺，可促使麦醇溶蛋白发生缔合。

有人借助于透射电子显微镜观察到某些品种小麦的一部分 α -麦醇溶蛋白（麦醇溶蛋白A）有聚集成小纤维（直径为 $80\text{\AA}$ ，长度约为数百 $\text{\AA}$ ）的倾向。这些小纤维在低离子强度和低pH的（溶液）条件下则趋向于解聚。5%的麦醇溶蛋白A的溶液倾向于形成类晶状团聚体；当受到剪切力的作用时，就会引起溶液的凝胶化。他们证实，剪切力使小纤维排列成行，并使溶液被截留在小纤维之间。由麦醇溶蛋白形成的小纤维表明，促进分子缔合的区域并非均匀地分布在蛋白质分子的肽链上。