

# 活性蛋白质和肽的制备 及在功能食品中的应用

丛艳君 薛文通 编著

# 活性蛋白质和肽 的制备及在功能 食品中的应用

丛艳君 薛文通 编著



中国轻工业出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

活性蛋白质和肽的制备及在功能食品中的应用/丛艳君, 薛文通编著. —北京: 中国轻工业出版社, 2011. 4  
ISBN 978-7-5019-7846-5

I. ①活… II. ①丛…②薛… III. ①蛋白质-生产工艺②肽-生产工艺③蛋白质-应用-疗效食品④肽-应用-疗效食品 IV. ①TQ464.7②TS218

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 179477 号

责任编辑: 李建华      责任终审: 劳国强      封面设计: 锋尚设计  
版式设计: 王超男      责任校对: 李 靖      责任监印: 吴京一

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 航远印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2011 年 4 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 850×1168      1/32      印张: 7.625

字 数: 198 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-7846-5      定价: 22.00 元

邮购电话: 010-65241695      传真: 65128352

发行电话: 010-85119835      85119793      传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: [club@chlip.com.cn](mailto:club@chlip.com.cn)

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

091126K4X101ZBW

# 前言

## PREFACE

第三代功能食品（保健食品）被人们称为 21 世纪的食品，是当今食品科学领域研究的热门课题，也是未来国内外研究的主要方向。

活性蛋白质和活性肽是指具有清除自由基、提高机体免疫能力、延缓衰老、降低血压等特殊生理功能的蛋白质与肽，它们作为重要的功能因子，已成为开发功能食品的研究热点。随着对活性蛋白质和肽的制备方法、作用机制及生理效果研究的深入，活性蛋白质和肽在开发功能食品方面已显示出良好的应用前景。本书将目前关于活性蛋白质和肽的制备及应用进行归纳和总结，希望对本领域的研究人员、技术人员在未来的工作中起到抛砖引玉的作用。

本书系统分为两大部分：第一部分主要介绍食品蛋白质的组成与特性，蛋白质的改性修饰技术，活性蛋白质和肽的制备，其中活性蛋白质包括免疫球蛋白、乳铁蛋白、金属硫蛋白、大豆球蛋白等，活性肽包括酪蛋白磷酸肽、糖巨肽、高 F 值低聚肽、大豆多肽、谷胱甘肽、肌肽、海参肽等；第二部分介绍活性蛋白质和肽在功能食品中的应用基础研究，其中包括增强免疫功能食品、延缓衰老功能食品、抗疲劳功能食品、辅助降血压功能食品、降血脂和胆固醇功能食品、抑制骨质疏松功能食品、减肥功能食品等。

本书由丛艳君、薛文通编写完成，最后由丛艳君完成全书的统稿。其中，第一章至第九章均由丛艳君编写完成，第十章由薛文通编写完成。

本书的编写得到了有关专家、领导、同事及家人的鼎力支持和帮助，在此谨向中国农业大学的任发政教授，北京工商大学的宋焕禄教授、陈存社教授、李秀婷教授、王成涛教授、曹雁平教授、王静教授等及家人表示衷心的感谢。由于编者水平有限，时间有限，谬误及不妥之处，敬请广大读者批评指正。

丛艳君

2010 年 8 月于北京工商大学

# 目 录

## CONTENTS

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 第一章 食品蛋白质的分子结构和改性修饰技术 ..... | 1  |
| 第一节 蛋白质的化学组成 .....          | 1  |
| 第二节 蛋白质分子结构 .....           | 3  |
| 一、蛋白质分子中的重要化学键 .....        | 3  |
| 二、蛋白质分子结构 .....             | 9  |
| 第三节 蛋白质的改性修饰技术 .....        | 20 |
| 一、化学改性 .....                | 21 |
| 二、酶法改性 .....                | 28 |
| 参考文献 .....                  | 32 |
| 第二章 活性蛋白质的制备 .....          | 34 |
| 第一节 大豆球蛋白 .....             | 34 |
| 一、结构与生理功能 .....             | 34 |
| 二、制备 .....                  | 36 |
| 第二节 丝胶蛋白 .....              | 40 |
| 一、结构与生理功能 .....             | 40 |
| 二、制备 .....                  | 41 |
| 第三节 免疫球蛋白 .....             | 43 |
| 一、结构与生理功能 .....             | 43 |
| 二、制备 .....                  | 44 |
| 第四节 乳铁蛋白 .....              | 53 |
| 一、结构与生理功能 .....             | 53 |
| 二、制备 .....                  | 55 |
| 第五节 金属硫蛋白 .....             | 57 |
| 一、结构与生理功能 .....             | 57 |
| 二、制备 .....                  | 60 |
| 参考文献 .....                  | 61 |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| <b>第三章 活性肽的制备</b>               | 64  |
| <b>第一节 海洋生物活性肽</b>              | 64  |
| 一、肌肽                            | 64  |
| 二、海参肽                           | 67  |
| 三、胶原肽                           | 68  |
| <b>第二节 乳源活性肽</b>                | 72  |
| 一、酪蛋白磷酸肽                        | 72  |
| 二、酪蛋白糖巨肽                        | 75  |
| <b>第三节 高 F 值低聚肽</b>             | 77  |
| 一、高 F 值低聚肽的结构与生理功能              | 77  |
| 二、高 F 值低聚肽的制备                   | 77  |
| <b>第四节 大豆肽</b>                  | 81  |
| 一、大豆肽的结构与生理功能                   | 81  |
| 二、酶法制备大豆肽                       | 81  |
| <b>第五节 谷胱甘肽</b>                 | 83  |
| 一、谷胱甘肽的结构与生理功能                  | 83  |
| 二、谷胱甘肽的制备                       | 84  |
| <b>参考文献</b>                     | 89  |
| <b>第四章 活性蛋白质和肽在增强免疫功能食品中的应用</b> | 91  |
| <b>第一节 免疫的基本概念</b>              | 91  |
| 一、抗原                            | 91  |
| 二、抗体                            | 93  |
| 三、补体                            | 96  |
| 四、免疫系统                          | 97  |
| <b>第二节 免疫应答</b>                 | 100 |
| 一、两类吞噬细胞的作用——非特异性免疫             | 100 |
| 二、淋巴细胞的特异性免疫功能                  | 103 |
| <b>第三节 活性蛋白质和肽在增强免疫功能食品中的应用</b> | 105 |
| 一、酪蛋白磷酸肽在增强免疫功能食品中的应用           | 105 |
| 二、乳铁蛋白在增强免疫功能食品中的应用             | 106 |
| 三、免疫球蛋白在增强免疫功能食品中的应用            | 107 |
| <b>参考文献</b>                     | 110 |

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| <b>第五章 活性蛋白质和肽在延缓衰老功能食品中的应用</b> ..... | 111 |
| <b>第一节 衰老机理</b> .....                 | 111 |
| 一、自由基学说 .....                         | 111 |
| 二、代谢失调学说 .....                        | 115 |
| 三、脑中心学说 .....                         | 116 |
| <b>第二节 影响衰老的因素</b> .....              | 118 |
| 一、内在因素 .....                          | 118 |
| 二、外在因素 .....                          | 119 |
| <b>第三节 抗衰老保健品的功能评价</b> .....          | 119 |
| 一、动物实验 .....                          | 119 |
| 二、代谢产物测定 .....                        | 122 |
| 三、老化相关酶测定 .....                       | 131 |
| 四、人体试验 .....                          | 138 |
| <b>第四节 活性蛋白质和肽在延缓衰老功能食品中的应用</b> ..... | 140 |
| 一、金属硫蛋白在延缓衰老功能食品中的应用 .....            | 140 |
| 二、丝胶蛋白在延缓衰老功能食品中的应用 .....             | 141 |
| 三、胶原肽在延缓衰老功能食品中的应用 .....              | 142 |
| <b>参考文献</b> .....                     | 143 |
| <b>第六章 活性蛋白质和肽在抗疲劳功能食品中的应用</b> .....  | 145 |
| <b>第一节 疲劳的定义及发生机理</b> .....           | 145 |
| 一、疲劳的定义 .....                         | 145 |
| 二、疲劳发生的机理 .....                       | 145 |
| <b>第二节 评价疲劳和运动能力的一些常用指标</b> .....     | 147 |
| 一、运动耐力实验 .....                        | 148 |
| 二、肌糖原 .....                           | 148 |
| 三、肝糖原 .....                           | 149 |
| 四、血乳酸 .....                           | 149 |
| 五、血尿素 .....                           | 152 |
| 六、血糖 .....                            | 154 |
| 七、乳酸脱氢酶及其同工酶 .....                    | 155 |
| 八、脂肪酶 .....                           | 156 |
| 九、血红蛋白 .....                          | 156 |



|                                          |     |
|------------------------------------------|-----|
| 第三节 活性肽在抗疲劳功能食品中的应用 .....                | 158 |
| 一、抗疲劳肽的作用机制 .....                        | 158 |
| 二、活性多肽在抗疲劳功能食品中的应用 .....                 | 159 |
| 参考文献 .....                               | 162 |
| <b>第七章 活性蛋白质和肽在辅助降血压功能食品中的应用</b> .....   | 164 |
| 第一节 高血压的危害 .....                         | 164 |
| 第二节 血管紧张素转化酶与高血压的关系 .....                | 166 |
| 第三节 降血压肽的评价方法 .....                      | 168 |
| 一、体外活性检测方法 .....                         | 169 |
| 二、动物试验评价方法 .....                         | 170 |
| 三、临床试验评价 .....                           | 172 |
| 第四节 活性蛋白质和肽在辅助降血压功能食品中的应用 .....          | 173 |
| 一、CGMP 在辅助降血压功能食品中的应用 .....              | 173 |
| 二、大豆肽在辅助降血压功能食品中的应用 .....                | 174 |
| 参考文献 .....                               | 175 |
| <b>第八章 活性蛋白质和肽在降血脂和胆固醇功能食品中的应用</b> ..... | 178 |
| 第一节 高血脂与冠心病 .....                        | 178 |
| 第二节 血浆脂蛋白的分类、组成及其功能 .....                | 179 |
| 一、血浆脂蛋白的分类 .....                         | 179 |
| 二、血浆脂蛋白组成 .....                          | 180 |
| 三、血浆脂蛋白的代谢、功能和性状 .....                   | 182 |
| 第三节 评价降血脂功能食品的常用指标 .....                 | 184 |
| 第四节 活性蛋白质和肽在降低胆固醇功能食品中的应用 .....          | 185 |
| 一、大豆球蛋白在降低胆固醇功能食品中的应用 .....              | 185 |
| 二、大豆多肽在降低胆固醇功能食品中的应用 .....               | 186 |
| 参考文献 .....                               | 187 |
| <b>第九章 活性蛋白质和肽在抑制骨质疏松症功能食品中的应用</b> ..... | 189 |
| 第一节 骨质疏松症的定义和危害 .....                    | 189 |
| 一、骨质疏松症的定义 .....                         | 189 |
| 二、骨质疏松症的危害 .....                         | 191 |
| 第二节 骨质疏松症的病因 .....                       | 191 |



|                                     |            |
|-------------------------------------|------------|
| 一、影响骨质疏松症的因素 .....                  | 191        |
| 二、钙代谢与骨骼的生长发育 .....                 | 201        |
| 第三节 酪蛋白磷酸肽在抑制骨质疏松功能食品中的应用 ..        | 211        |
| 参考文献 .....                          | 214        |
| <b>第十章 活性蛋白质和肽在减肥功能食品中的应用 .....</b> | <b>215</b> |
| 第一节 肥胖症的定义及危害 .....                 | 215        |
| 一、肥胖症的定义与分类 .....                   | 215        |
| 二、肥胖症的病因 .....                      | 216        |
| 三、肥胖症的危害 .....                      | 217        |
| 第二节 肥胖症与代谢异常及功能障碍 .....             | 218        |
| 一、能量代谢 .....                        | 218        |
| 二、脂肪代谢 .....                        | 219        |
| 三、糖代谢异常 .....                       | 221        |
| 四、氨基酸代谢 .....                       | 223        |
| 五、内分泌变化 .....                       | 224        |
| 第三节 饮食与肥胖 .....                     | 225        |
| 第四节 评价减肥食品的指标 .....                 | 227        |
| 一、体脂 .....                          | 227        |
| 二、脂肪细胞数目及大小 .....                   | 227        |
| 三、甘油三酯、总胆固醇、高密度脂蛋白胆固醇含量 .....       | 227        |
| 四、脂肪酶 .....                         | 228        |
| 第五节 活性蛋白质和肽在减肥功能食品中的应用 .....        | 228        |
| 一、大豆多肽在减肥功能食品中的应用 .....             | 228        |
| 二、酪蛋白糖巨肽在减肥功能食品中的应用 .....           | 229        |
| 三、大豆球蛋白在减肥功能食品中的应用 .....            | 230        |
| 参考文献 .....                          | 230        |

# 第一章 食品蛋白质的分子结构和改性修饰技术

## 第一节 蛋白质的化学组成

蛋白质是构成机体和生命的重要物质基础，它具有催化机体新陈代谢、调节生理机能、参与氧的运输、进行遗传控制等重要的生理功能，还可以建造新组织和修补更新组织，为有机体提供能量。从各种动植物、微生物的组织中提取出来的蛋白质有千万种，通过对蛋白质的元素分析，发现它们的元素组成很相似，由碳、氢、氧、氮等元素组成，见表 1-1。有些蛋白质还含有其他一些元素，主要是铁、铜、锌、钼、锰、钴等金属元素，碘、磷等非金属元素均系少量。氮元素平均含量为 16%，是蛋白质的特征元素，也常由氮的含量来表示其蛋白质含量，或由氮含量换算成其蛋白质含量。每克氮所代表的蛋白质量为 6.25 (100/16)，此数为氮换算为蛋白质的换算系数。

$$\text{蛋白质含量(\%)} = \text{蛋白氮含量(\%)} \times 6.25$$

表 1-1 生物体中蛋白质元素的组成 单位：%

| 元素种类 | 碳     | 氢   | 氧     | 氮     | 硫   |
|------|-------|-----|-------|-------|-----|
| 含量   | 50~56 | 6~8 | 19~24 | 13~19 | 0~4 |

常见食品中氮与蛋白质之间的换算系数见表 1-2。20 种氨基酸的中英文对照见表 1-3。

蛋白质就其化学结构来说，是由 20 种 L 型  $\alpha$ -氨基酸（脯氨酸为  $\alpha$ -亚氨基酸）组成的长链分子。除脯氨酸外，全部氨基酸在  $\alpha$ -碳原子上都有一个游离羧基和一个游离未取代的氨基，各种蛋白质的差别在于氨基酸特殊侧链基团结构的不同。除上述 20 种氨基酸外，

表 1-2 常见食品中氮与蛋白质之间的换算系数

| 食 品 名 称         | 蛋白质中氮的含量/% | 换 算 系 数 |
|-----------------|------------|---------|
| 牛乳、乳制品、人造奶油     | 15.67      | 6.38    |
| 小麦(糙粒)、大麦、黑麦、燕麦 | 17.15      | 5.83    |
| 小麦(粉)、面条、通心面    | 17.54      | 5.70    |
| 大米              | 16.80      | 5.95    |
| 荞面条             | 15.85      | 6.31    |
| 栗子、核桃、其他坚果类     | 18.87      | 5.30    |
| 杏仁              | 19.30      | 5.18    |
| 南瓜籽、西瓜籽         | 18.55      | 5.4     |
| 鸡蛋              | 16.00      | 6.25    |
| 肉               | 16.00      | 6.25    |
| 棉籽蛋白            | 18.86      | 5.30    |
| 向日葵籽蛋白          | 18.86      | 5.30    |
| 芝麻蛋白            | 18.86      | 5.30    |
| 大豆蛋白            | 17.51      | 5.71    |
| 菜籽蛋白            | 16.04      | 5.53    |
| 可可豆蛋白           | 18.86      | 5.30    |
| 花生、巴西果          | 18.13      | 5.46    |

表 1-3 氨基酸中英文对照

| 中文名称 | 英文名称         | 符号与缩写   | 中文名称 | 英文名称          | 符号与缩写   |
|------|--------------|---------|------|---------------|---------|
| 丙氨酸  | Alanine      | A 或 Ala | 亮氨酸  | Leucine       | L 或 Leu |
| 精氨酸  | Arginine     | R 或 Arg | 赖氨酸  | Lysine        | K 或 Lys |
| 天冬酰胺 | Asparagine   | N 或 Asn | 蛋氨酸  | Methionine    | M 或 Met |
| 天冬氨酸 | Asparticacid | D 或 Asp | 苯丙氨酸 | Phenylalanine | F 或 Phe |
| 半胱氨酸 | Cysteine     | C 或 Cys | 脯氨酸  | Proline       | P 或 Pro |
| 谷氨酰胺 | Glutamine    | Q 或 Gln | 丝氨酸  | Serine        | S 或 Ser |
| 谷氨酸  | Glutamicacid | E 或 Glu | 苏氨酸  | Threonine     | T 或 Thr |
| 甘氨酸  | Glycine      | G 或 Gly | 色氨酸  | Tryptophan    | W 或 Trp |
| 组氨酸  | Histidine    | H 或 His | 酪氨酸  | Tyrosine      | Y 或 Tyr |
| 异亮氨酸 | Isoleucine   | I 或 Ile | 缬氨酸  | Valine        | V 或 Val |

蛋白质中还存在一些其他的氨基酸，它们都是蛋白质肽链合成后加工和修饰所形成的产物，有 L-胱氨酸、L-羟脯氨酸、L-羟赖氨酸、L-甲基赖氨酸和腺苷氨基酸等。

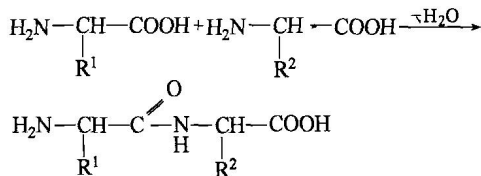
## 第二节 蛋白质分子结构

### 一、蛋白质分子中的重要化学键

蛋白质分子中重要的化学键有主键和次级键两大类。主键由单一氨基酸彼此间连接起来,形成主键骨架;次级键是指主链氨基酸残基上侧链基团,即氨基酸残基上 R 基之间及其与主链骨架上的 C=O、—HN—相互之间作用力。依赖这些作用力,使蛋白质分子最终形成一个紧密的球状结构,且此球并非简单地像绕直线那样,而是自身形成各种空间构象,空间构象能稳定存在依赖于次级键作用。我们在食品加工时添加试剂、工艺条件选择均与此有关。例如制取面制品,添加氧化剂溴酸钾和还原剂维生素 C,目的就是增加二硫键(次级键之一),可使面团柔软并富有弹性,加速面团发酵速度,减轻劳动强度,大大缩短面包制作时间。

#### (一) 肽键(主键)

一个氨基酸的  $\alpha$ -羧基和另一个氨基酸的  $\alpha$ -氨基脱水缩合形成的化合物称作肽,氨基酸之间通过酰胺键连接,这类酰胺键特称为肽键,通式为:



(1) 最简单的肽由两个氨基酸残基组成,称为二肽,其中包含一个肽键;三个氨基酸残基形成的肽称作三肽,包含两个肽键,依此类推。多肽和蛋白质鉴别和测定方法之一是双缩脲法,适用范围是含有两个肽键即三肽以上的肽。氨基酸残基数超过 50,分子质量高于 6000u 为蛋白质。蛋白质中分子质量最低者是胰岛素,其分子质量为 5700~6000u,氨基酸残基数为 51。多肽一般是指氨基酸残基数不超过 50,分子质量不高于 6000u 的氨基酸聚合物。

(2) C—N 肽键是一个特殊的键，从键长也可证实。一般双键 C=N 的键长为 0.127nm，而小于肽键中 C—N 的键长 (0.132nm)，肽键中 C—N 的键长又小于一般单键 C—N 的键长 (0.148nm)，所以肽键具有部分单键性质，但不能像单键那样可以自由旋转。但肽键两侧的 C—C、N—C 两根单键，可以自由旋转，蛋白质的空间构象就由此两根单键旋转而成各异的构象。

(3) 多肽键不是充分伸展的，而呈折叠的状态。假如是充分伸展的多肽链，则每一个氨基酸残基分子长度应为 C—C (0.153nm)、C—N (0.132nm)、N—C (0.147nm) 键长之和，即  $0.153 + 0.132 + 0.147 = 0.432$  (nm)，现 X 射线衍射图上实例为 0.36nm，所以多肽链不是充分伸展，而是呈折叠状。

## (二) 氢键

### 1. 形成

众所周知，有氢的受体和氢的供体就可通过静电吸引力作用而形成氢键  $X-H^{\delta+} \cdots \cdots Y^{\delta-}$ ，由于蛋白质肽链上有很多 NH、C=O 和 —OH 等基团，彼此之间作用均有形成氢键的可能性。

(1) 在两条多肽链之间或同一条多肽链的不同部位之间，主链骨架上肽键的羰基氧原子 C=O 与亚氨基氢原子 H—N 生成  $C=O \cdots H-N$  形式氢键，如 N、H、O、C 四元素在一条直线上，氢键的键能大约为 33.488kJ/mol，氢键的键长是 0.279nm。

(2) 在蛋白质多肽链外侧的 R 基之间生成氢键，例如，酪氨酸—OH $\cdots$ 天冬氨酸—COOH、蛋氨酸—SH $\cdots$ 色氨酸吡啶环、谷氨酸—COOH $\cdots$ 天冬氨酸—COOH、丝氨酸—OH $\cdots$ 苏氨酸—OH。

(3) 某些侧链基团 R 与主链骨架肽键之间可以生成氢键。

① 主链骨架肽键上的 C=O 与组氨酸咪唑环、谷氨酰胺和天冬酰胺的酰胺基、酪氨酸—OH、色氨酸吡啶环形成氢键。

② 主链骨架肽键上的 N—H 与丝氨酸—OH、苏氨酸—OH、谷氨酸—COOH、天冬氨酸—COOH、蛋氨酸—S—CH<sub>3</sub> 形成氢键。

## 2. 性能

(1) 氢键属弱的静电吸引作用力，比共价键的肽键要弱得多。氢键的键能只是共价键能的  $1/20$ ，较易断裂，但由于蛋白质分子链上含有大量羰基、亚氨基、极性基团，就可形成大量氢键，它们对于维持肽键空间结构和保持蛋白质构象的稳定性起着极其重要的作用。如要想稍微改变蛋白质分子空间结构中的构象，至少打破连续着的三个氢键。

(2) 在水溶液中，蛋白质分子与水分子形成氢键。水极易形成氢键体系，既是氢供体，又是氢受体，是以水分子“丛”形式存在的。晶体蛋白质分子自身有各种氢键，当蛋白质分子溶于水中，氢供体与氢受体相互之间竞争，如图 1-1 所示。

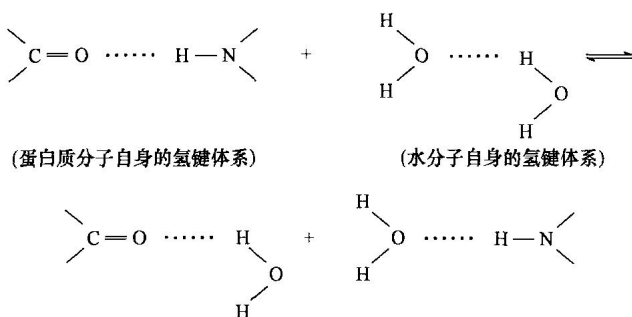


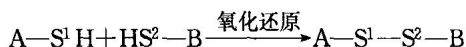
图 1-1 蛋白质分子在水中的氢键

上述平衡趋向左方，即蛋白质分子在水中仍然稳定，但在水中氢键的能量已相应地降低了，这就导致蛋白质溶于水后肽链空间结构相应地改变。但是，高分子质量的蛋白质分子在水溶液中仍是稳定的。

## (三) 二硫键

### 1. 形成

蛋白质分子中当一条肽链的不同部位或两条肽链之间的两个半胱氨酸的—SH（巯基）脱氢，连接而成的化学键称为二硫键—S<sup>1</sup>—S<sup>2</sup>—，又称二硫桥、硫硫桥。



二硫键在蛋白质分子内有两种形式存在。

第一种，二硫键是在同一肽链内连接形成小环而使肽链卷曲，如图 1-2 (a) 所示。该状态连接后，如拆开二硫键，仅使肽链伸展，分子质量不变。

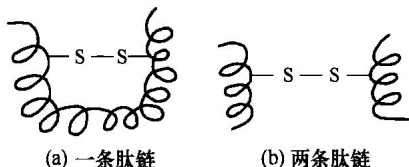


图 1-2 二硫键的连接

第二种，两条肽链之间连接而形成桥梁，如图 1-2 (b) 所示。当拆开二硫键后，蛋白质的分子质量就有显著改变。

常用测定分子质量变化情况，推测二硫键存在于链内还是链间。

## 2. 性能

(1) 二硫键是两个半胱氨酸的巯基通过氧化还原反应形成的共价键，其键能很大，为  $126 \sim 420 \text{ kJ/mol}$ 。二硫键虽是单键，但主要是 P 键，自由转动的可能性不大。在蛋白质分子中，二硫键数目越多，抗拒外界影响的稳定性也越大。具有保护功能的毛发、鳞、甲、角、爪中的主要蛋白质——角蛋白，其所含二硫键最多，这些部位对一般外界物理化学因素都极稳定。

(2) 烘烤面包、烹煮肉类时，蛋白质机械强度增加与二硫键形成有关。

(3) 特殊半胱氨酸残基的巯基 ( $-\text{SH}$ ) 是许多酶活性中心的重要组成部分，巯基一旦与重金属离子 ( $\text{Ag}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Hg}$ ) 生成半胱氨酸的硫醇盐，则酶就丧失活性，这就是食品中需要严格控制重金属含量的原因。

## (四) 盐键

盐键又称离子键、盐桥，是由正、负离子之间的静电吸引所形成的化学键。

### 1. 形成

在蛋白质分子中有带正电荷和带负电荷基团，这些基团中如相互接触，因静电吸引而成键，此键称作盐键。须注意的是带负电荷



的羧基和带正电荷的氨基之间所形成的离子键形式，仅在水条件下是稳定的，在有水时强烈水解。

## 2. 性能

由于蛋白质分子中带电荷基团大多数分布在分子表面，故盐键绝大多数分布在分子表面，因为盐键的亲水性强，使得许多蛋白质易溶于水。

## (五) 酯键

在蛋白质分子中，一条多肽链上的氨基酸残基侧链上的自由羧基和另一条多肽链上的氨基酸残基侧链上的自由羟基相互作用，失去一分子水而形成的键称作酯键，属共价键。如 Asp 的  $\beta$ -COOH 与 Ser—OH、Glu 的  $\gamma$ -COOH 与 Thr—OH 可形成酯键。

除酸性氨基酸残基外，无机酸如磷酸也可形成磷酸酯键，如酪蛋白中磷酸丝氨酸肽段就是促进钙吸收酪蛋白磷酸肽（CPP）的主要成分。

## (六) 范德华引力

范德华引力是指相互接触的化学基团间的短程吸引力，也称范氏键。这些键远比离子键、氢键微弱，但对维持那些含有很多范氏力的生物学结构的稳定性起着一定作用。它有三种表现形式：

$$\begin{array}{ccc} \text{非极性基团} & \xrightarrow{\text{瞬时偶极作用}} & \text{非极性基团} \\ \text{产生色散力} & & \text{产生诱导力} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} & \xrightarrow{\text{偶极矩作用}} & \\ \text{极性基团} & & \text{极性基团} \\ & & \text{产生取向力} \end{array}$$

如上所述，两基团靠得很近时，电子云之间的斥力就增大；两基团离得很远时，两基团互相吸引，但不相碰撞，保持一定距离。引力大小与基团间距离的六次方成反比，键能一般为 4.2 ~ 12.6 kJ/mol，键长 0.3 ~ 0.5 nm。

## (七) 疏水键

### 1. 形成

两个非极性基团为了避开水相而群集在一起的作用力，称为疏水键。非极性基团在水环境中发生彼此缔合，这些疏水缔合并不是

通常意义上的键，因为它们是由于水的溶剂性质引起的，并非是相互缔合的非极性基团之间的吸引所得。非极性基团存在于水中，就能约束周围水分子的正常运动，使体系处于能量上不利的状态，此时水分子力求回复到原来能量较低的非约束状态，与此同时，迫使非极性基团彼此缔合。最典型例子就是油在水中，无论油分散得多么

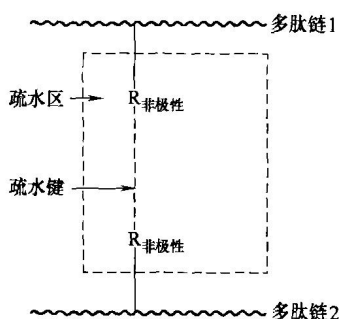


图 1-3 疏水区疏水键形成示意图

么细小，最终油滴聚集悬浮在水上，自成一分离相。在蛋白质分子的多肽链上，亮氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸、色氨酸、缬氨酸、丙氨酸、脯氨酸、蛋氨酸这些氨基酸残基的疏水侧链之间和非极性侧链与骨架  $\alpha\text{CH}$  基之间有一种自然的趋势，避开水相，互相黏附，生成疏水键，形成孔穴（称为疏水区），藏于蛋白质分子内部，

而亲水基则多数分布在分子表面形成亲水区，如图 1-3 所示。

疏水键的形成由两部分组成，一是非极性基团依赖瞬时偶极产生色散力的范德华引力，二是因为此过程是自发的，在热力学上熵  $\Delta S$  是正值，所以目前认为疏水键形成是范德华引力和熵驱动两者的综合结果。

## 2. 性能

(1) 大部分蛋白质具有 30%~50% 疏水基 R 的氨基酸残基，并且在天然的球状蛋白质中，这些氨基酸残基或者其侧链基团几乎全部都集中在分子内部，不与水相接触，而亲水基多分布在分子表面，所以蛋白质是溶于水的，当蛋白质受到物理和化学因素作用而引起蛋白变性，变性蛋白的疏水基由原来在内部而暴露在外，使变性蛋白质的溶解度等性质大大改变。

(2) 疏水作用在室温范围内因温度增加而增加，超过最高温度 ( $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ )，又复下降，此时天然蛋白变性发生了。

## (八) 配位键

配位键指在两个原子之间由一原子单方面提供共用电子对所形