

I 氨基酸

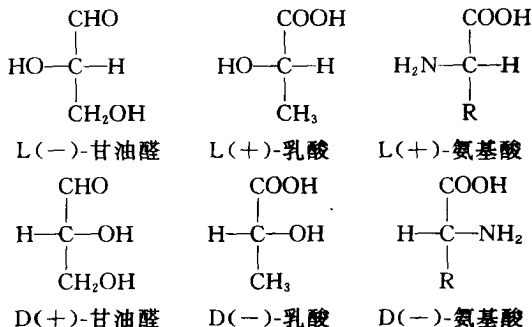
生命是蛋白体的存在形式。蛋白质是由 20 种不同的氨基酸相互连接组成的大分子，其分子量在 10000 至数百万之间。氨基酸是构成蛋白质的基本单位，它参与生物体的多种代谢，有各种生理功能，因此它和生命活动有密切的联系，是重要的活性物质。

(1) 氨基酸的主要特性

从纯有机化学观点而论，含有氨基和羧基的化合物都可称为氨基酸。但在自然界却有一定的限制，以蛋白质水解后分离出来的 20 余种氨基酸为度，从其他来源分离出的含氨基和羧基的化合物，如对氨基苯甲酸等便不包括在内。

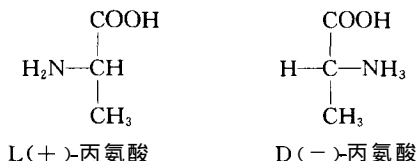
氨基酸的通式为：
$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{COOH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$
此通式中除 R

为 H 的甘氨酸外，其它氨基酸所含的 α -碳原子均为不对称碳原子，具有光学活性，能使偏振光平面向右旋转的称右旋体，以 (+) 号表示，向左旋转的称左旋体，以 (-) 号表示。为了统一氨基酸的光学异构体的表示方法和命名，选择了乳酸作为原始参考标准，从 D-及 L-乳酸与 D-及 L-甘油醛的关系中，可得到 D-及 L-氨基酸结构式，表示如下：



即把 α -羧基写在上方时，邻近羧基的 α -氨基在右边者为 D-氨基酸，其 α -氨基在左边者为 L-型氨基酸。

如：L-和 D-丙氨酸的结构式为：



其实氨基酸构型与旋光性是二种不同的概念，D-型和 L-型只表示在构型上的不同，不能表示其旋光性，旋光性则以 (+) 或 (-) 表示。

从蛋白质中分离出来的氨基酸均属 L-型，称天然氨基酸，在微生物中也曾发现过几种 D-型氨基酸。D-型和 L-型氨基酸在化学组成上虽无区别，但它们的生理功能却不一样，一般情况下，生物只能利用 L-型氨基酸，却不能利用 D-型氨基酸。

氨基酸的两性性质和等电点。氨基酸既具有碱性的氨基 ($-\text{NH}_2$)，又具有酸性的羧基 ($-\text{COOH}$)，是一种两性电解质。在氨基酸的水溶液中，当 pH 到达某一定值时，氨基酸所带正负电荷的数值相等，总和为零，此时溶液的 pH 值为氨基酸等电点 (pI)。在等电点时，氨基酸的溶解度最小，结晶析出量最大。

氨基酸的英文名、结构式及主要理化性质如下表：

(2) 氨基酸分类

氨基酸可根据它们分子中所含氨基和羧基数目不同分为中性、酸性和碱性三类氨基酸。

酸性氨基酸：天门冬氨酸、谷氨酸。

碱性氨基酸：组氨酸、赖氨酸、精氨酸。

中性氨基酸：

(a) 脂肪族氨基酸：甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸。

(b) 羧基氨基酸：丝氨酸、苏氨酸。

(c) 含硫氨基酸：半胱氨酸、胱氨酸、蛋氨酸。

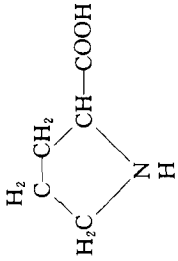
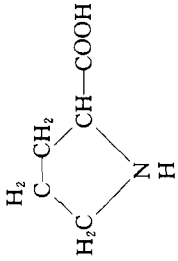
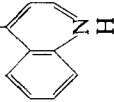
(d) 芳香族氨基酸(又称苯环氨基酸)：苯丙氨酸、酪氨酸、色氨酸。

其它尚有杂环氨基酸：脯氨酸、羟脯氨酸。

氨基酸还可按人体内是否能被合成，分为：

必需氨基酸：指人体内不能合成或合成的速度不能满足机体需要的

名称	英文名	三字简写	结构式	分子量	等电点(pH 值)	熔点(°C)
丙氨酸	Alanine	Ala	$\text{CH}_3\text{---CH(NH}_2\text{)}\text{---COOH}$	89.1	6.01	297
精氨酸	Arginine	Arg	$\text{NH}_2\text{---C(=NH)}\text{---NH---(CH}_2\text{)}_3\text{---CH(NH}_2\text{)}\text{---COOH}$	174.21	10.76	230
天冬氨酸	Aspartic Acid	Asp	$\text{HOOC---CH}_2\text{---CH(NH}_2\text{)}\text{---COOH}$	133.11	2.77	270
半胱氨酸	Cysteine	Cys	$\text{HS---CH}_2\text{---CH(NH}_2\text{)}\text{---COOH}$	121.16	5.02	260
谷氨酸	Glutamic Acid	Glu	$\text{HOOC---(CH}_2\text{)}_2\text{---CH(NH}_2\text{)}\text{---COOH}$	147.14	3.24	248
甘氨酸	Glycine	Gly	$\text{CH}_2\text{(NH}_2\text{)}\text{---COOH}$	75.07	5.97	240
组氨酸	Histidine	His	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{---CH(NH}_2\text{)}\text{---COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HN} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{H} \end{array} $	155.16	7.59	277
异亮氨酸	Isoleucine	Ile	$\text{C}_2\text{H}_5\text{---CH(CH}_3\text{)}\text{---CH(NH}_2\text{)}\text{---COOH}$	131.18	6.02	280
亮氨酸	Leucine	Leu	$\text{(CH}_3\text{)}_2\text{CH---CH}_2\text{---CH(NH}_2\text{)}\text{---COOH}$	131.18	5.98	295
赖氨酸	Lysine	Lys	$\text{H}_2\text{N---(CH}_2\text{)}_4\text{---CH(NH}_2\text{)}\text{---COOH}$	146.19	9.82	224

名称	英文名	三字简写	结构式	分子量	等电点(pH值)	熔点(°C)
蛋氨酸	Methionine	Met	$\text{CH}_3\text{—S—}(\text{CH}_2)_2\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$	149.32	5.74	283
苯丙氨酸	Phenylalanine	Phe		165.20	5.48	283
脯氨酸	Proline	Pro		115.14	6.30	220
丝氨酸	Serine	Ser	$\text{HO—CH}_2\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$	105.10	5.68	223
苏氨酸	Threonine	Thr	$\text{H}_3\text{C—CH}(\text{OH})\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$	119.12	6.16	253
色氨酸	Tryptophan	Trp		204.23	5.89	289
酪氨酸	Tyrosine	Tyr	$\text{HO—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$	181.20	5.66	316
缬氨酸	Valine	Val	$(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$	117.15	5.96	298

氨基酸。异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、苏氨酸、色氨酸和缬氨酸为必需氨基酸。

非必需氨基酸：除上述 8 种必需氨基酸外，其它均属非必需氨基酸。

按 L-氨基酸的味觉可分为：

甜味氨基酸：甘氨酸、丙氨酸、丝氨酸、苏氨酸、脯氨酸、羟脯氨酸、赖氨酸。

苦味氨基酸：缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、色氨酸、精氨酸、组氨酸。

酸味氨基酸：组氨酸、盐酸盐、天门冬氨酸、谷氨酸。

鲜味氨基酸：天门冬酸钠盐、谷氨酸钠盐。

(3)氨基酸的生产方法

从蛋白质和毛髮水解液中提取；

化学合成法；

发酵法；

酶法转化。

氨基酸的生产方法及国内外技术水平的比较，见下表。

名称	生产方法		产酸率 %		转化率 %	
	国外	国内	国外	国内	国外	国内
L-谷氨酸	发酵合成	发酵	10~12 以上	8.5~10	60 以上	55~60
L-赖氨酸	发酵合成	发酵	10~12	8.5~10	38~40	35~40
L-脯氨酸	发酵	发酵	5~6	3.5~4.5	30~35	30
L-苏氨酸	发酵	发酵	8~9	4~5	20~25	20
L-苯丙氨酸	发酵合成	发酵	2.5~3	1.5	20	15
L-异亮氨酸	发酵	发酵	4	2.5	30	27
L-亮氨酸	发酵	发酵	2.5~3	1.2~1.5	25	14
L-缬氨酸	发酵	发酵	3.5~4	2.5~3	30	27
L-精氨酸	发酵	发酵水解	3.5	1.5~2	30	25

名称	生产方法		产酸率 %		转化率 %	
	国外	国内	国外	国内	国外	国内
L-色氨酸	发酵	发酵	2	0.5~1	20	10
L-甲硫氨酸	合成	合成				
L-甘氨酸	合成	合成				
L-胱氨酸	水解	水解				
L-酪氨酸	水解	水解				
L-天门冬氨酸	酶法	酶法			99~100	96~98
L-丙氨酸	酶法	酶法			60	45~55
L-丝氨酸	水解	水解				
L-组氨酸	水解	水解				

(4) 氨基酸的应用

氨基酸用在食品、饲料、医药、化妆品、农药以及化工等多方面。

食品：是最早应用氨基酸的领域，消费量占总量 60%，主要用于强化食品、调味调香、抗氧化剂、消除异味，防止食品色香味及外观的变化、提高食品风味及营养效价。

医药：氨基酸大输液配伍的主要原料，可制成有治疗作用的药物及各种氨基酸营养制剂。

饲料：在饲料和饲料中加入赖氨酸，苏氨酸及 DL-蛋氨酸，能提高饲料中蛋白质利用率 50~60%，能校正配合饲料中氨基酸不全或配比失衡，强化饲料营养效价。

农药：合成氨基酸衍生物作为助草剂和无毒农药。

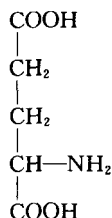
化工：利用有关氨基酸作原料，合成氨基酸关联的化工产品。如最近日本开发了乙酰谷氨酸脂肪酸作为海上流出的石油回收剂。

化妆品 如 L-丙氨酸、L-胱氨酸、L-丝氨酸可作为化妆品添加剂。

1. L-谷氨酸

L-谷氨酸 (L-Glutamic acid) 别名:L-2-氨基戊二酸 L-2-Aminopentanoic acid), L-麸氨酸 L-麸质酸, 面筋氨基酸, 胶氨基酸。

结构式：



分子式 $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$ 分子量 147.13

1.1 L-谷氨酸的性状

- (1) 本品为斜方形白色晶体或结晶性粉末。
 (2) 味酸及呈鲜味。
 (3) 比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = +31.9^\circ \sim 32.3^\circ (C=10\% \text{ 2mol/L HCl})$
 (4) 熔点 $: 247 \sim 249^\circ\text{C}$
 (5) 相对密度 $: 1.538$
 (6) 比热 $: 1.188\text{J/g} \cdot$
 (7) 燃烧热 $: 542.6[\text{kJ/mol}]$
 (8) 解离常数 $: \text{pK}_1: 2.10 \quad \text{pK}_2: 4.22 \quad \text{pK}_3: 9.47$
 (9) 等电点 $: \text{pI} = 3.22$
 (10) 在水中的溶解度 $\text{g}/100\text{ml}$

温 度	0℃	25℃	50℃	75℃	100℃
溶解度	0.34	0.864	2.86	5.532	14.00

(11) 在乙醇中的溶解度:

乙醇浓度(%)	24.5	50.25	74.35	95
溶解度(%)	0.292	0.131	0.037	0.0044

(12) 在不同 pH 时的溶解度 $\text{g}/100\text{ml}$

pH	0.7	1.3	1.8	2.3	2.5	3.1	3.7	4.3	4.6	5.3
溶解度	12.55	4.20	1.81	0.99	0.73	0.69	0.91	2.5	3.62	14.71

(13) 溶解热 $[\text{kJ/mol}]$

温 度	0	10	40	70
-----	---	----	----	----

(16) 谷氨酸结晶的性质 根据 X 射线折射仪测其空间三方向晶轴数据如下：

晶型 \ 轴称	a 轴(Å)	b 轴(Å)	c 轴(Å)
α 型	7.06	10.3	8.75
β 型	5.17	17.4	6.95

1.2 L-谷氨酸的生产方法

目前国内外都以水解糖或糖蜜为主要原料，用微生物发酵法生产谷氨酸。谷氨酸发酵的生物合成途径(EMP途径)磷酸己糖途径(HMS途径)，三羧酸循环(TCA循环)，乙醛酸循环(DCA循环)CO₂的固定反应等。其代谢途径见图1-1。

图中所示，谷氨酸生成期的主要过程用粗线箭头表示，至少有16步酶促反应。

1.2.1 生产工艺流程(见下页)

1.2.2 淀粉糖水解工艺：(见下页)

目前国内均以双酶法连续喷射法工艺生产

(1) 酶源

耐高温 α -淀粉酶 20000U/ml。

高转化率糖化酶 10 万 U/ml。

(2) 工艺参数

一次喷射温度 :100℃±2℃。

二次喷射温度范围 :120℃~150℃(视需要)。

液化温度 :98 ±2℃ pH6.4 时间 1h。

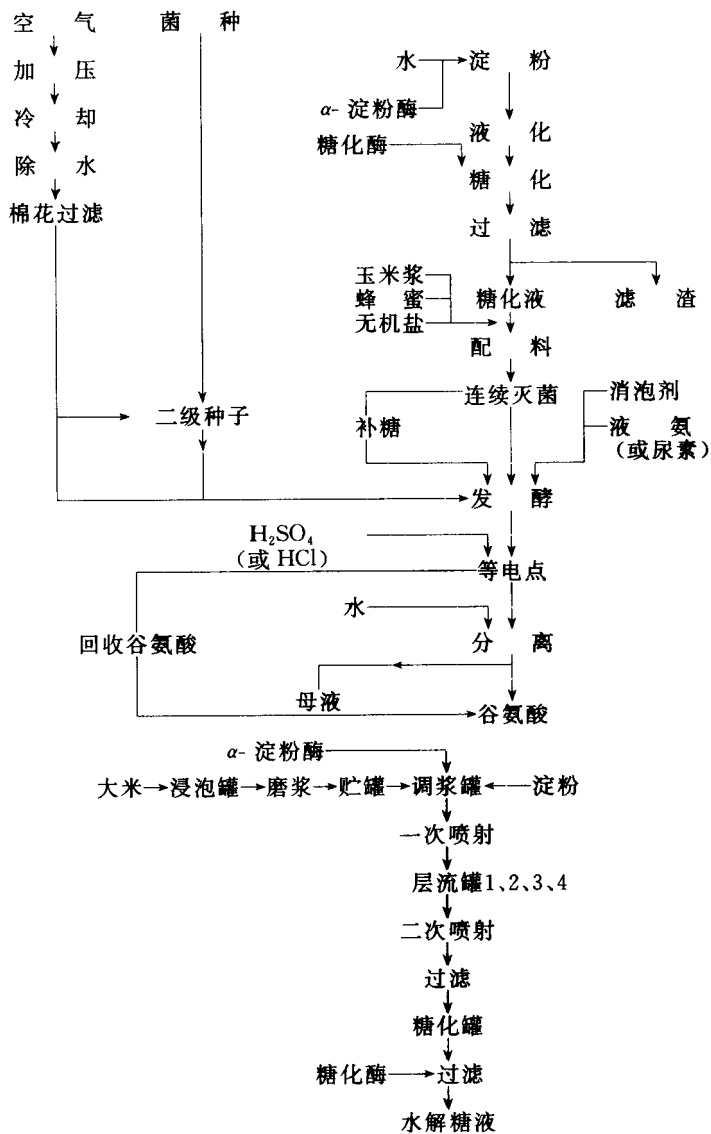
糖化温度 :60 ±2℃ pH4.3~4.5 时间 16~20h。

(3) 糖液质量及技术达标

DE 值 :98% 左右。

转化率：以大米为原料 :92~94% 以上；以淀粉为原料 :97~98%。

透光率 ≥80(420nm 不加活性炭)。



2.3 国内谷氨酸发酵主要菌种

包括产谷氨酸能力强的棒状杆菌、黄色短杆菌或其它经过诱变的高产菌种。如 T₆₁₃ (天津短杆菌)、AS_{1.542} (钝齿棒杆菌)、7338 (北京棒杆菌)、FM8207 (上海复旦诱变菌)、9114 (华南理工大学诱变菌)、TG-866 天津轻院诱变)、D110(糖蜜发酵菌种 黑龙江轻工所诱变)

1.2.4 斜面菌种培养基组成

葡萄糖 0.1% 牛肉膏 1.0% 蛋白胨 0.5~1.0%

氯化钠 0.5% 琼脂 2~2.5% pH7.0~7.2

培养温度 32~34℃

培养时间 18~24h。

斜面保藏无糖斜面，保藏温度 4℃。

1.2.5 一级种子的培养

(1)培养基组成

葡萄糖 2.5% 尿素 0.5% 硫酸镁 0.04% 磷酸氢二钾 0.1%
pH6.8~7.0

(2)振荡培养

1000ml 三角瓶，装液量为 200ml，灭菌后，置于摇床上振荡培养：摇床往复式，冲程 7.6cm，频率 96~100 次/分 培养温度 30℃左右（恒温控制），培养时间 12h。

(3)一级种子质量指标

菌体增长光密度：OD₅₄₀≥0.5。

残糖≤0.5%。

镜检：革兰氏染色呈阳性，显微镜下观察，菌体强壮，排列整齐，无杂菌污染现象。

1.2.6 二级种子培养

(1)培养基组成

水解糖 2.5% 玉米浆 2.5~3.5% 磷酸氢二钾 0.1%~0.2%

硫酸镁 0.04~0.05% 尿素 0.4~0.5% pH6.8~7.0

(2) 二级种子培养条件

接种量 0.5% 左右。

温度 32~33℃

通风比 1 : 0.5(V/V) 左右 视种子罐大小而变动。

种龄 7~9h。

(3) 二级种子质量指标

菌体增长光密度 $OD \geq 0.5$ 。

种龄不宜过长，培养中 pH 上升后有所下降。

镜检：革兰氏染色呈阳性，显微镜下观察，菌体强壮，排列整齐，无杂菌污染现象。

2.7 谷氨酸的工业发酵

(1) 发酵培养基组成

水解糖 14~15% 玉米浆 0.5~0.6% (也可与麸皮水解液糖蜜混合添加) 磷酸氢二钾 0.15~0.20% 氯化钾 0.04% 硫酸镁 0.06% 硫酸锰 2mg/kg 初尿 0.6% 左右 pH6.8~7.0 消泡剂 0.03% 左右

(2) 发酵条件控制

温度 对数期前 32~33℃ 中期 34~35℃ 后期 35~37℃。

风量：对数期前 1 : 0.12(V/V) 中期 1 : 0.22~0.26 后期 1 : 0.15~0.18(V/V)。

③pH 用液氨平衡 控制 pH 在 7.0~7.2。

生物素量控制：一般为亚适量或高生物量发酵。

糖液可以采取流加工艺。

⑥接种量一般为 1% 也可采用 5%~10% 高种量发酵 (在斜面、种子和发酵培养过程中，必须保持纯种培养进入的空气均为无菌空气)。

⑦发酵时间 32~34h 左右。

⑧目前国内发酵水平：产酸率为 $\geq 8.6 \sim 10.0\%$ 转化率 $\geq 55\%$ 。

2.8 L-谷氨酸的提取

(1) 发酵液可以除菌体或不除菌体，但前者对提取有利。

(2) 目前大多数工厂采用低温等电点提取。等电点 pH 控制在 3.1~3.2 (用 HCl 或 H_2SO_4 调节) 温度控制在 10℃ 以下，低温搅拌结晶约 8~10h。

(3)等电点母液可以用离子交换树脂回收。

(4)分离后的谷氨酸废液为高浓度的有机废水，需进行三废处理，解决环保问题，使排放达标。

(5)谷氨酸提取率：一次冷冻等电点 78~80%左右，冷冻等电加离交回收 回收率 ≥93%。

1.3 L-谷氨酸的质量标准

日本味の素标准 (1990)

项 目	指 标
比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$	+31.5~32.5°(C=10, 2mol/L HCl)
溶解试验	≥98% (C=10, 2mol/L HCl)
Cl ⁻	≤0.020%
NH ₄ ⁺	≤0.02%
SO ₄ ²⁻	≤0.020%
Fe	≤10mg/kg
Pb	≤10mg/kg
As ₂ O ₃	≤1mg/kg
层析 (其它氨基酸)	1点(10μg 点样)
干燥失重	≤0.1%
灼烧残渣	≤0.10%
含量	99.0~100.5%
pH	3.0~3.5

热原 无

中国药典标准 (1995)

指 标 名 称	指 标
C ₅ H ₉ NO ₄ 含量, %	≥98.5
比旋光度 [70mg/ml HCl(9→50)]	+31.7°~+32.3°
溶液透光率(T) [1.0g/20ml HCl (2mol · L ⁻¹), 430nm]. %	≥98
氯化物, %	≤0.040

硫酸盐, %	≤0.028
铵盐, %	≤0.02
其他氨基酸, %	≤0.5
干燥失重, %	≤0.5
灼烧残渣, %	≤0.1
铁盐, %	≤0.0005
重金属	≤10mg/kg
砷盐, %	≤0.0001
热原	符合规定

1.4 L-谷氨酸的用途

许多国家把谷氨酸列为医药、食品、化工、国防等工业部门重要产品之一。

4.1 医药

(1) 长期适量服用谷氨酸能增加神经有缺陷儿童的智力。

(2) 能治疗神经衰弱症及有关脑病。

(3) L-谷氨酸与其它氨基酸的混合制剂可为儿童发育期、宇宙航行、超高速、高温、失重等作业人员及从事原子能放射性工作人员的营养补充。

1.4.2 食品

谷氨酸的单钠盐即为味精，是家庭菜肴的常用鲜味添加剂，在食品工业中，在各类鱼、肉、蔬菜加工及饮料、糖果、饼干等应用广泛。

1.4.3 日用化工

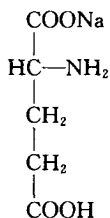
(1) 谷氨酸可合成洗涤剂、润肤剂和农药等。

(2) 谷氨酸的异构体 D-谷氨酸是合成纤维、人造革、人造羊毛的原料。

2. L-谷氨酸钠

L-谷氨酸钠 (Monosodium L-glutamate) 别名：味精、味素、味粉、味の素、L-谷氨酸单钠-水化合物、 α -氨基戊二酸-钠、L-谷氨酸钠盐麸酸钠，麸氨酸钠。

结构式：



分子式： $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子量：187.13

2.1 L-谷氨酸钠的性状

(1) 为白色的柱状结晶或结晶性粉末，属斜方晶系，柱状八面体。

(2) 味鲜美。

(3) 比重：1.65。

(4) 有旋光性 比旋度 $[\alpha]_D^{20} = +24.8 \sim +25.3 (\text{C} = 10, 2\text{NHCl})$ 。

(5) 熔点：195℃。

(6) 全氮：7.48。

(7) 在水中的溶解度。

温度(℃)：	0	20	40	60
溶解度(g/100g 水)：	66.42	72.06	83.89	101.6

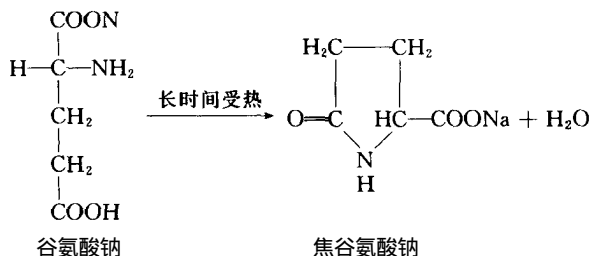
(8) 在乙醇中溶解度 (谷氨酸钠 g/100ml)

乙醇%	谷氨酸钠
99.50	0.0720

97.95	0.1052
87.32	0.2204
73.12	2.2019
64.91	3.4102
56.08	6.9270

(9) 味精对热的稳定性

100~120℃稳定, 120℃~130℃, 失去结晶水, 155℃, 分子内脱水, 225℃开始分解。若其水溶液长时间受热, 会引起失水, 生成焦谷氨酸钠。焦谷氨酸钠无鲜味, 但也无毒性。



(10) 解离常数

$\text{pK}_1 = 2.19 (\alpha-\text{COOH})$ $\text{pK}_2 = 4.25 (\gamma-\text{COOH})$ $\text{pK}_3 = 9.67 (\alpha-\text{NH}_3^+)$

(11) 等电点 $\text{pI} = 6.96$ (pH 值)

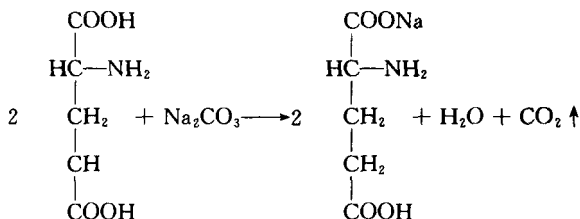
(12) L-谷氨酸钠与 5'-呈味核苷酸同用, 有协同作用, 能提高味精的鲜度及调味能力。呈味核苷酸单独使用的味道并不太浓, 但用少量的 5'-肌苷酸、5'-鸟苷酸等与味精混合, 其鲜味将倍增, 效能胜过任何一种的单独使用。这种现象称“鲜味的相乘效果(或协同效应)”, 其产品称为强力味精或特鲜味精。

2.2 L-谷氨酸钠的生产方法

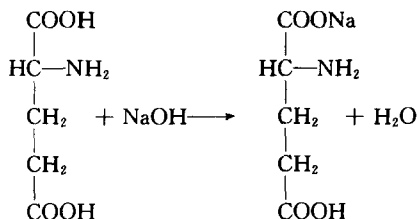
目前国内外均以淀粉或糖蜜为原料用微生物发酵法生成的谷氨酸为原料, 用纯碱 (Na_2CO_3) 或强离子交换膜处理的液碱 (NaOH) 中和为谷氨酸钠盐而制成。

2.2.1 反应方程

(1)与碳酸钠反应，生成谷氨酸单钠和水，放出二氧化碳



(2)与氢氧化钠反应生成谷氨酸单钠和水



国内除少数有条件的厂家采用离子交换膜液碱外，大多数厂家都用碳酸钠中和生产味精。

2.2.2 工艺流程

