

Белки, белковые вещества

Белками, белковыми веществами (протеинами) называются высокомолекулярные органические вещества, молекулы которых построены из остатков α -аминокислот.

Белки играют исключительную роль в жизни живого организма, выполняя весьма разнообразные функции. Из них состоит основная масса протоплазмы клеток, они выполняют каталитические, строительные, энергетические, обменные, защитные и многие другие функции. Растения синтезируют белки (их составные части - α -аминокислоты) из CO_2 и H_2O за счет фотосинтеза, остальные необходимые элементы, усваивая из почвы.

Животные организмы получают готовые аминокислоты с пищей и на их базе строят белки своего организма.

Строение белков.

Несмотря на разнообразие в строении и функциях, элементный состав белковых веществ колеблется незначительно. Элементарный состав, в %:

C - 50,0 – 55,0

H - 6,0 - 7,5

N - 15,0 – 18,0 ($K = 100/16=6,25$)

O - 21,0 – 22,0

S - 0,3 – 2,5

P - 1,0 – 2,0

Согласно общепринятой теории молекула белка состоит из остатков α - аминокислот, связанных между собой пептидными связями. Впервые мысль о пептидных связях высказана выдающимся русским биохимиком А.Я. Данилевским

В состав белков входят от 20 до 30 аминокислотных остатков. Состав и последовательность расположения аминокислотных остатков в молекуле белка могут быть различными, поэтому разнообразие белков безгранично. Под понятием белок подразумевают макромолекулу (полипептид), содержащую 100 и более аминокислотных остатков, способную образовывать и самостоятельно стабилизировать свою пространственную структуру.

Пептидные связи являются не единственными связями в белках. Отдельные пептидные цепи и их участки могут быть связаны между собой дисульфидными (-S-S-), солевыми и водородными связями. В молекуле белка также некоторые другие виды взаимодействия.

Современные представления о строении белков

Различают первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры белковых молекул.

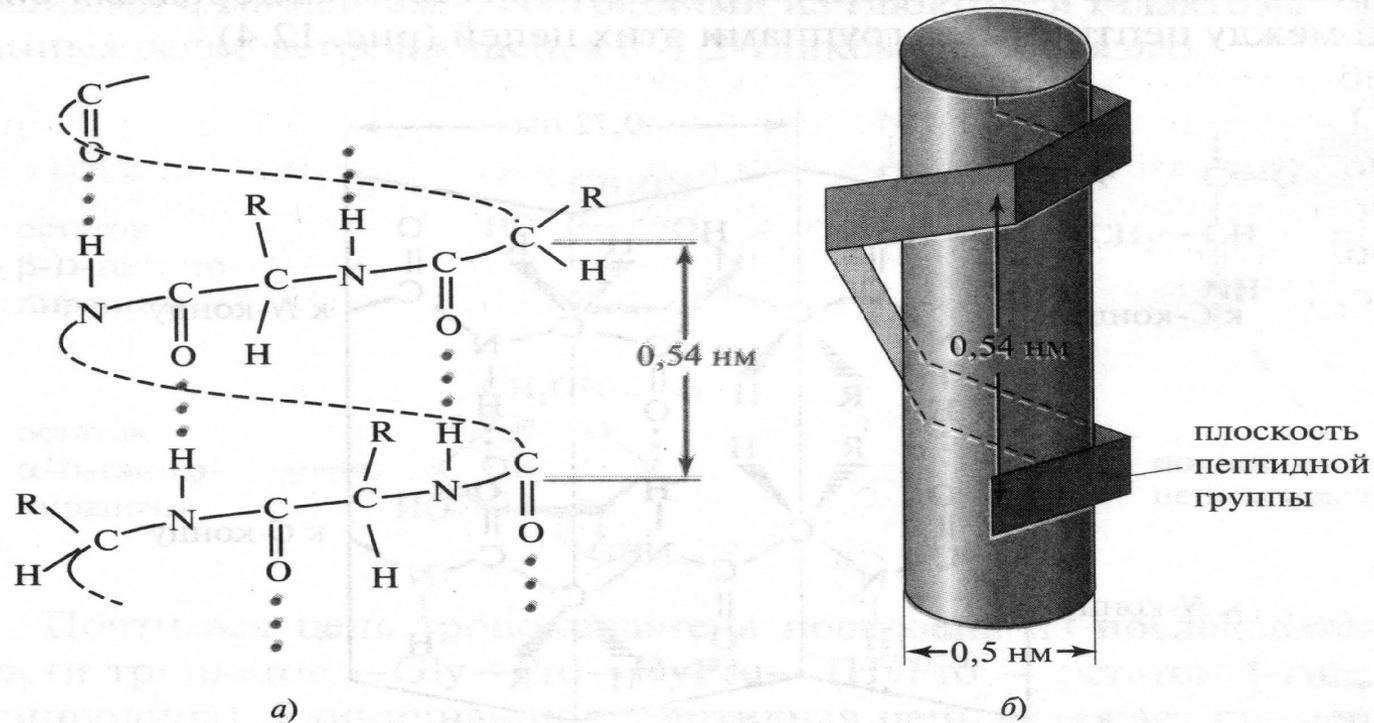
Под первичной структурой белка понимают строго определенный порядок чередования аминокислотных остатков, соединенных пептидными (ковалентными) связями в полипептидной цепи белка. Это конкретная последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи - генетический код. Определяется с помощью прибора, называемого секвинатором.

В пептидной группе $-\text{CONH}-$ атом углерода находится в sp^2 -гибридизации. Неподделенная пара электронов атома азота вступает в сопряжение с π -электронами двойной связи $\text{C}=\text{O}$. Атомы C , O и N , образующие сопряженную систему находятся в одной плоскости.

Вторичная структура белка – это пространственная двухмерная ориентация аминокислотных остатков, соединенных в полипептидную цепь. Полипептидные цепи белков, организованные во вторичную структуру, стабилизированы водородными связями. Атом кислорода одной пептидной группы образует водородную связь с NH- группой другой пептидной связи. При этом формируются следующие структуры: α -спираль, β -структура, β -изгиб и др.

α -Спираль. Наиболее термодинамически выгодной структурой является правая α -спираль. В 1950 году Л. Полинг и Р. Кори расчетным путем определили это. При образовании α -спирали полипептидная цепь закручивается вокруг оси. Стабилизация спирали достигается водородными связями между NH- группой данного остатка аминокислоты с CO- группой другого остатка. Направленность водородных связей параллельна продольной оси α -спирали.

Пространственная структура полипептидной цепи и α -спирали следующая:



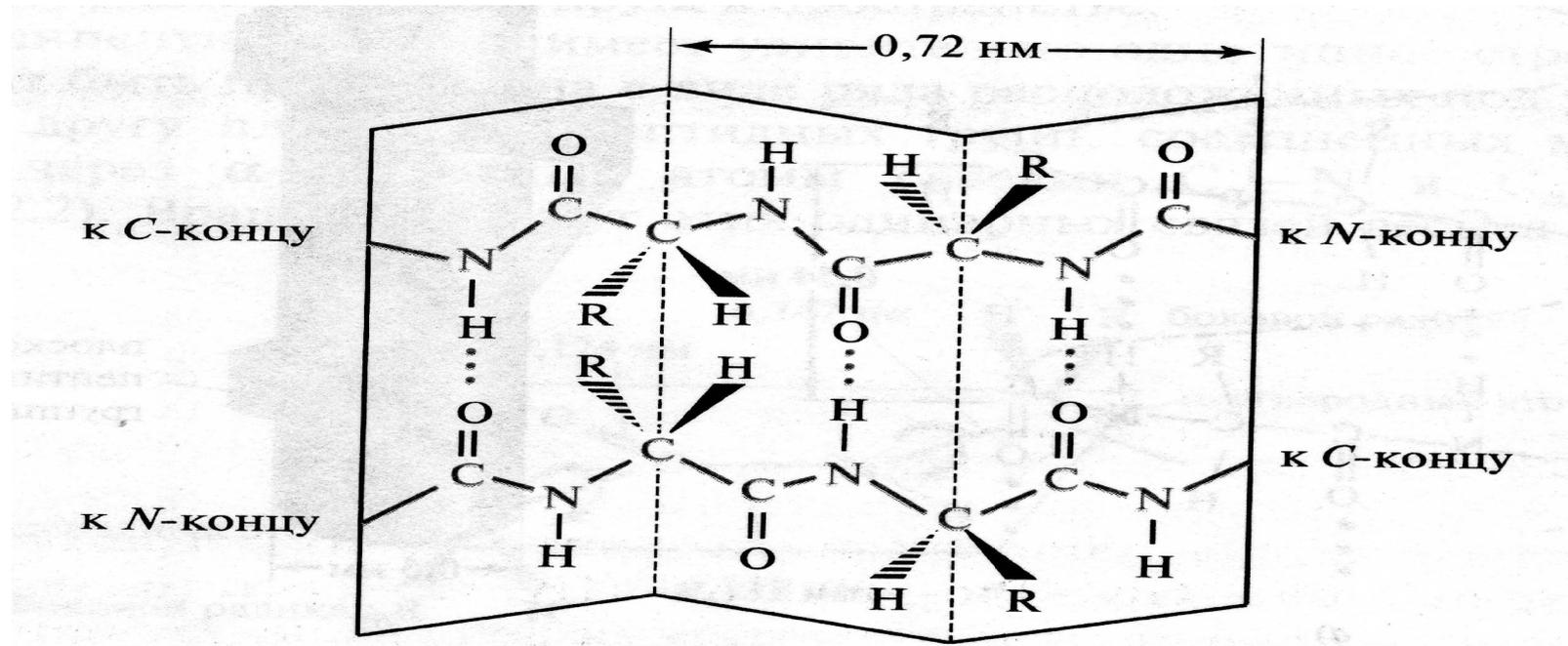
На один виток спирали в среднем приходится 3,6 аминокислотных остатков, диаметр – 0,54 нм, расстояние между остатками – 0,15 нм.

Кроме правой α -спирали, известны и другие спиральные вторичные структуры полипептидных цепей.

β- структура. В отличие от α-спирали β-структура образована за счет межцепочечных водородных связей между соседними участками полипептидной цепи, так как внутри-цепочечные контакты отсутствуют. Полипептидная цепь в β- структуре сильно вытянута и имеет не спиральную, а зигзагообразную форму. Расстояние между соседними аминокислотными остатками по оси составляет 0,35 нм, т.е. в три раза больше, чем в α-спирали число остатков на виток равно двум.

В параллельной β- структуре («складчатом листе») пептидные цепи располагаются параллельно друг другу, образуя пространственную структуру, подобную складчатому листу, сложенному гармошкой. Различают два типа структур: параллельную, если направление полипептидных цепей одинаково, и антипараллельную, если полипептидные цепи направлены навстречу друг другу.

Вторичная структура в виде складчатого листа (β - структура):



Примером антипараллельной β - структуры является вторичная структура фиброина шелка, вырабатываемого тутовым шелкопрядом.

Третичная структура белков – это пространственная трехмерная конформация белковых молекул; образуется самопроизвольно и зависит от размера, формы, полярности аминокислотных остатков, их последовательности расположения в полипептидной цепи, т.е. первичная структура белка, а также тип ее вторичной структуры определяет пространственную организацию белковой молекулы. Она возникает в результате взаимодействия между цепочками полипептидов и поддерживается дисульфидными, ионными, гидрофобными, электростатическими и другими взаимодействиями. При образовании многие атомы, находящиеся на удаленных участках полипептидной цепи, сближаются и, воздействуя друг на друга, приобретают новые свойства, отсутствующие у индивидуальных аминокислот или небольших полипептидов. По пространственной структуре белки делятся на два больших класса – глобулярные и фибриллярные. Такое деление сложилось исторически и продолжает использоваться в настоящее время.

Четвертичная структура белков. Четвертичной структурой белков называют ассоциированные между собой две и более субъединицы, ориентированные в пространстве. Система стабилизирована всеми видами ковалентной и нековалентной связи. В определенных условиях они способны диссоциировать на более мелкие «субмолекулы», которые могут опять соединиться в первоначальную молекулу, но не у всех белков встречаются все четыре уровня структурной организации. Белки, имеющие четвертичную структуру, часто называют олигомерными.

Примеры белков, имеющих четвертичную структуру:

каталаза состоит из четырех абсолютно равноценных субъединиц; **гемоглобин** – из четырех полипептидных цепей (из них две цепи α и две цепи β); белок **РНК-полимераза** – из пяти субъединиц различного строения и с неодинаковыми функциями.

Физико-химические свойства белков

Химические свойства белков определяются химическими свойствами аминокислот, образующих полипептидную цепь. Сохранение свободных аминогрупп и карбоксильных групп в молекулах белка обуславливает их амфотерность, возможности взаимодействия как с кислотами, так и основаниями. Различное соотношение NH_2 -групп и COOH -групп в молекулах белка определяет три их типа - кислые, нейтральные и основные. Соответственно, изоэлектрическая точка таких белков будет лежать в кислой, вблизи $\text{pH} = 7$ или в щелочной средах. Растворимые в воде белки могут образовывать как коллоидные растворы, так и истинные (молекулярные) растворы, что зависит от молекулярной массы, гидрофильности, концентрации макромолекул и других факторов.

Кислотно-основные свойства белков

Белки как и аминокислоты проявляют как кислотные, так и основные свойства. Являясь амфотерными электролитами, белки мигрируют в электрическом поле со скоростью, зависящей от их суммарного заряда и рН среды. При определенном для каждого белка значении рН (**изоэлектрическая точка**) его молекулы электронейтральны, т.е. то значение рН при котором белок, помещенный в электрическое поле, не движется ни к катоду, ни к аноду, называется **изоэлектрической точкой**. В изоэлектрической точке белок обладает наименьшей растворимостью и наибольшей вязкостью, в результате чего происходит наиболее легкое осаждение белка из раствора.

Изоэлектрическая точка - одна из характерных констант белков. Однако, если довести раствор белка до изоэлектрической точки, то сам по себе белок все же **не выпадет в осадок**. Значение рН, отвечающее изоэлектрической точке белка, будет выше 7,0, если белок содержит большое число остатков основных аминокислот (лиз, арг), что характерно, например, для рибонуклеазы, или относительно низким, если в белке содержатся преимущественно остатки кислых аминокислот (асп, глу), как в случае пепсина. У большинства глобулярных белков изоэлектрические точки лежат в пределах рН 4,5- 6,5.

Денатурация белков

Денатурация белков - изменение природной (нативной) макроструктуры белка (при сохранении первичной структуры). При этом происходит изменение физико-химических и биологических свойств белков. Денатурация может быть обратимой и необратимой в зависимости от характера внешнего воздействия. При изменении третичной и четвертичной структуры белка возможна обратимая денатурация.

В результате денатурации происходит нарушение четвертичной, третичной и вторичной структур белка, образованных нековалентными связями, утрачивается пространственное уникальное расположение и форма полипептидной цепочки, при этом первичная структура белка сохраняется - аминокислотная последовательность белка не изменяется.

Механизм действия денатурирующих агентов.

Обработка белка денатурирующими агентами приводит к изменению конформации белка: разворачиванию, в случае олигомерных белков, и к диссоциации на протомеры - полимерных белков. *Низкие рН подавляют диссоциацию – COO- группы белка, превращая их в -COOH, а высокие – NH₃⁺ в -NH₂, может происходить разрыв дисульфидных мостиков, а также слабых водородных, гидрофобных и электростатических связей, поэтому связи в нативной белковой молекуле нарушаются. В результате вторичная и третичная структуры белка изменяются.*

Под влиянием денатурации белки пищевых продуктов приобретают большую доступность протеолитических ферментов, возрастает реакционная способность химических групп входящих в состав белковой молекулы, изменяется форма белковой молекулы – она «разрыхляется» или становится более компактной в зависимости от условий денатурации, гидрофобность белка растет.

Денатурация белков имеет большое значение во многих технологических процессах пищевой промышленности - при выпечке хлеба, сушке макарон, овощей, зерна и семян, отжиме растительного масла на прессах, консервировании, кулинарной обработке пищевых продуктов и ряде других, так как при нагревании ферменты, входящие в состав пищевых продуктов, теряют биологическую активность, в связи с чем пищевые продукты таким образом могут быть предохранены от автолиза. Этим объясняется значительно большая продолжительность хранения денатурированных пищевых продуктов.