

生物化学

第三章 脂类化合物

分类，脂酰甘油的结构，必需脂肪酸，
甘油磷脂，鞘磷脂的结构，脂蛋白的分类
细胞膜的结构，影响膜流动性的因素

华东理工大学生物化学精品课程组

导读

- 1. 脂按照化学结构的分类：
- 2. 什么是酯酰甘油，常见的三酯酰甘油？
- 3. 脂肪酸？ 必需脂肪酸？
- 4. 磷脂，按照结构分哪几类？
- 5. 鞘磷脂的分子组成？
- 6. 复合脂的种类？ 糖脂，脂蛋白的结合力？

第三章 脂类化合物

- 3.1 脂类的概念
- 3.2 脂酰甘油类
- 3.3 磷脂类
- 3.4 萜类和类固醇类
- 3.5 前列腺素及蜡类
- 3.6 结合脂类
- 3.7 生物膜的结构和功能



脂质的生物功能

- 生物膜的组分
- 是碳及能量的主要储存形式
- 作为缓冲屏障以防止热、电及机械冲击
- 保护机体表面以防止感染及水分的过度丢失
- 溶解一些维生素及激素
- 是其他重要生理活性物质的前体
- 参与细胞识别，是与免疫有关的细胞表面物质

3.1 脂类的概念

□ 脂类是生物体中的重要有机物，其共同点是**脂溶性**——不溶于水，只溶于苯、乙醚、氯仿及石油醚等有机溶剂

□ 脂质的分类

(一) 按其皂化性质分类

(二) 按其化学结构分类

按脂类的皂化性质分类

- **可皂化脂类：**

- (1) 中性脂肪：甘油一脂，甘油三脂等
- (2) 磷脂类：甘油磷脂和鞘磷脂
- (3) 蜡：长链脂肪酸与长链醇形成的脂

- **非皂化脂类：**

- (1) 萜类（异戊二稀的衍生物）
- (2) 类固醇类（环戊烷多氢菲的衍生物）
- (3) 前列腺素（20碳不饱和脂肪酸的衍生物）

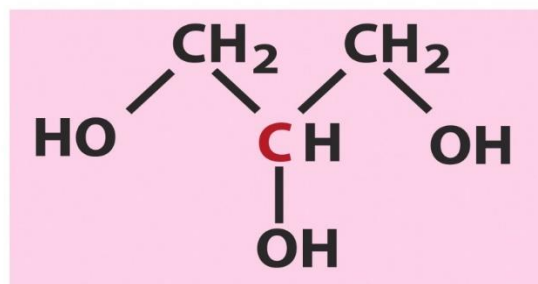
按脂类的化学结构分类

- **单纯脂类**：由脂肪酸和醇形成的脂
- **复合脂类**：除上述物质之外还有其他物质如磷脂、糖苷脂等。
- **异戊二烯系脂类**：萜类，类固醇类
- **衍生脂类**：如脂肪酸的衍生物前列腺素
- **结合脂类**：如糖脂、脂蛋白

3.2 脂酰甘油类

□ 脂酰甘油又可称为酰基甘油酯，即**脂肪酸**和**甘油**所形成的酯。其中**甘油三酯**是脂类中最丰富的一类。

- 脂肪酸
- 甘油
- 甘油三酯



Glycerol

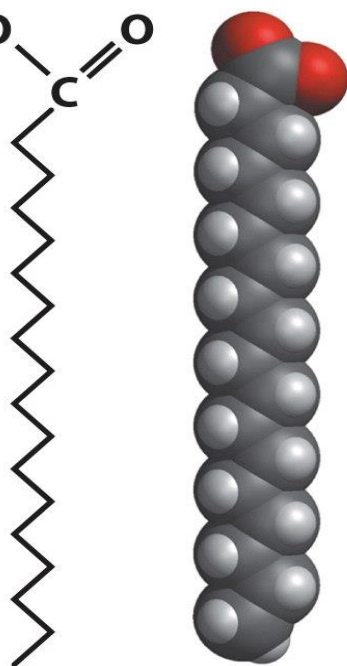
甘油示意图

脂肪酸

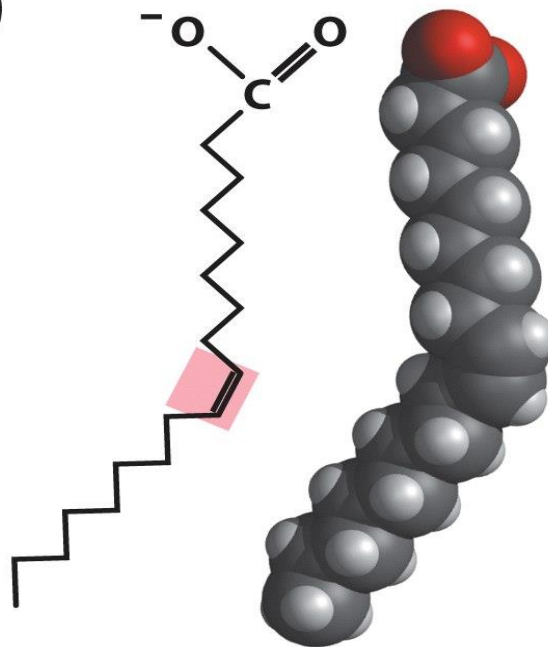
- 脂肪酸是具有长碳氢链和一个羧基末端的有机物的总称，分饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸。

(a) Carboxyl group

Hydrocarbon chain



(b)



脂肪酸

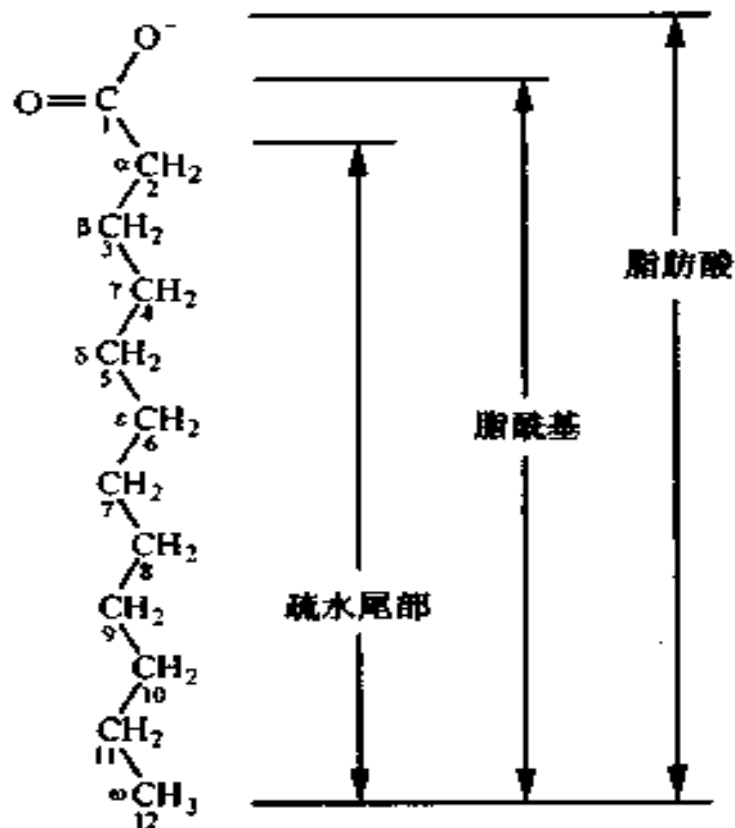


图 6.2 脂肪酸的基本结构和命名

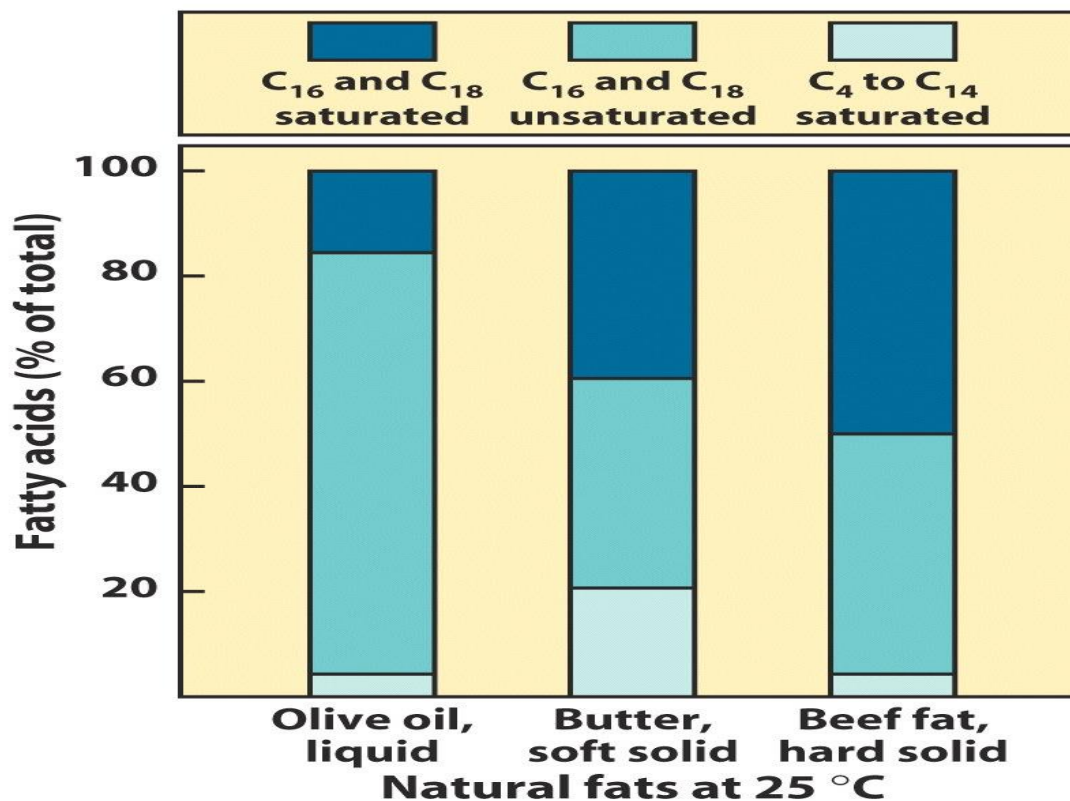
低级脂肪酸:

碳原子数小于10的脂肪酸;
熔点偏低, 常温下呈液态

高级脂肪酸:

碳原子数大于10的脂肪酸;
常温下为固体

几种天然脂肪中的脂肪酸含量



其中饱和脂肪酸的含量影响脂肪的熔点

脂肪酸的共性

- 1、一般为偶数碳原子
- 2、绝大多数不饱和脂肪酸中的双键为顺式
- 3、不饱和脂肪酸双键位置有一定的规律性
- 4、动物的脂肪酸是直链的，所含双键可多达6个；细菌中还含有支链的、羟基的和环丙基的脂肪酸；植物脂肪酸中有含炔基、环氧基、酮基等
- 5、脂肪酸分子的碳链越长，熔点越高；不饱和脂肪酸的熔点比同等链长的饱和脂肪酸的熔点低

认识几种常见脂肪酸：月桂酸（12C）；棕榈酸or软脂酸（16C）；硬脂酸（18C）；花生酸（20C）

油酸（18:1^{△9}）亚油酸（18:2^{△9,12}）亚麻酸（18:2^{△9,12, 15}）

花生四烯酸（20:4^{△5,8,11,14}）二十碳五烯酸（20:5^{△5,8,11,14, 17}, EPA）二十二碳六烯酸（22:6^{△4,7,10,13,16,19} DHA）（必需脂肪酸）

必需脂肪酸：维持生长所需、体内又不能合成的脂肪酸

亚油酸 ($\omega - 6$)

γ -亚麻酸

花生四烯酸

合成类二十碳烷
化合物的前体

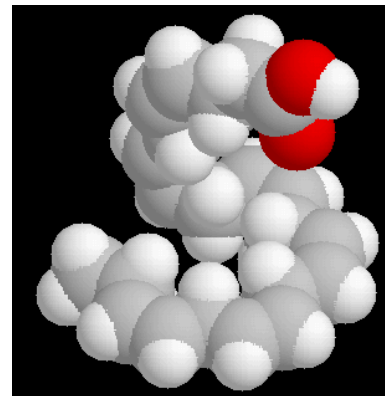
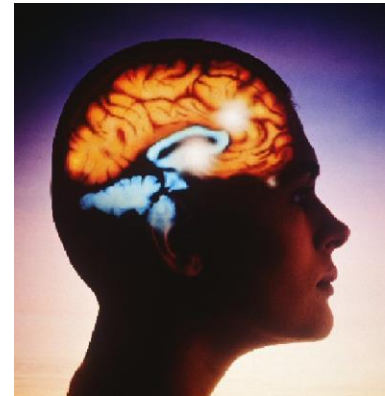
维持细胞膜结构
和功能

亚麻酸 ($\omega - 3$)

二十碳五烯酸
(EPA)

二十二碳六烯酸
(DHA)

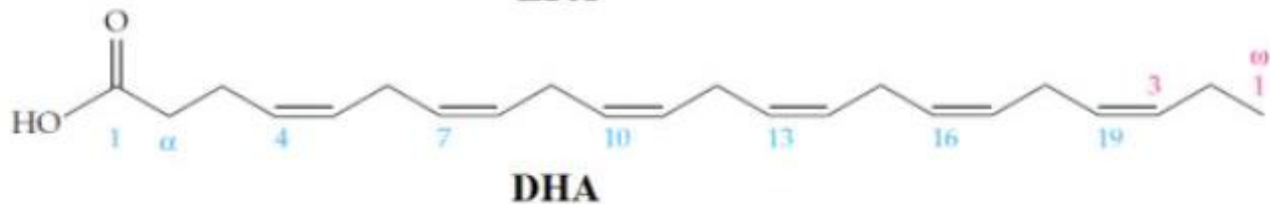
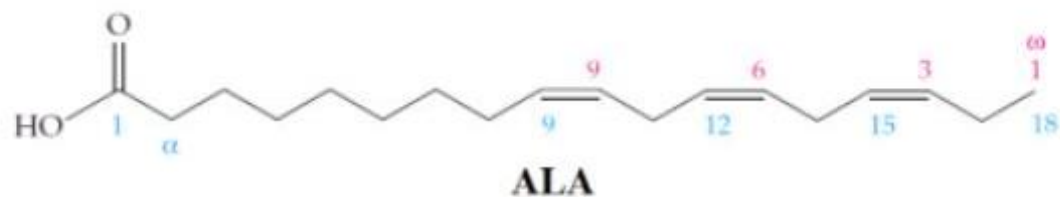
3-D Model of DHA



生化与健康



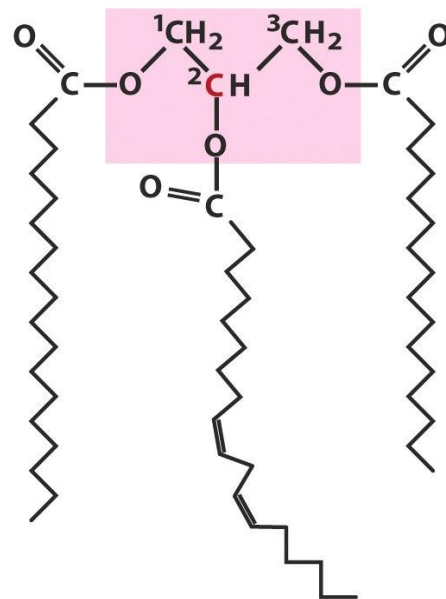
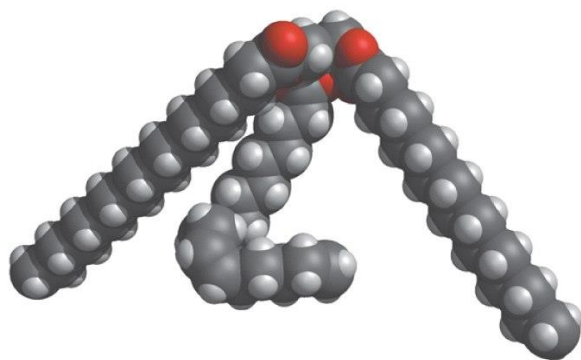
因纽特人 (Inuit) 健康的秘密



三种 ω -3脂肪酸的化学结构

甘油三酯

甘油三酯的结构示意图



1-硬脂酰, 2 - 亚油酰, 3 - 棕榈酰甘油
一种混合的三酰甘油

甘油三酯的性质

- 甘油三酯性质与其中的脂肪酸性质有关（如熔点：组分中的脂肪酸碳链越长、饱和度越高则熔点越高）
- **皂化与皂化值**：可用来推算油脂的平均分子量
油脂在碱性溶液中的水解称为皂化。
皂化值：指皂化1克油脂所需要的氢氧化钾的毫克数。
- **酸败与酸值**：测游离脂肪酸含量，表示油脂品质好坏
低级脂肪酸以及醛、酮类物质
酸值：指中和1克油脂中游离脂肪酸所消耗氢氧化钾的毫克数。
- **卤化与碘值**：可用来测定油脂中脂肪酸的不饱和度
100克油脂所能吸收的碘的克数。

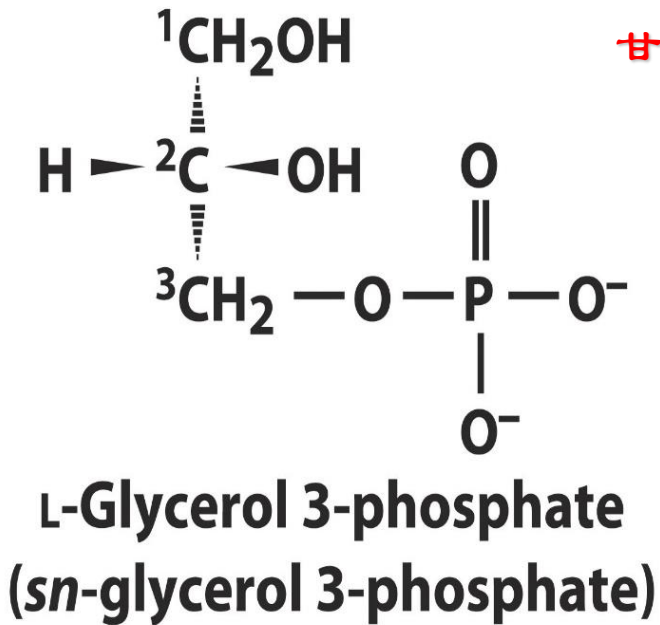


3.3 磷脂类

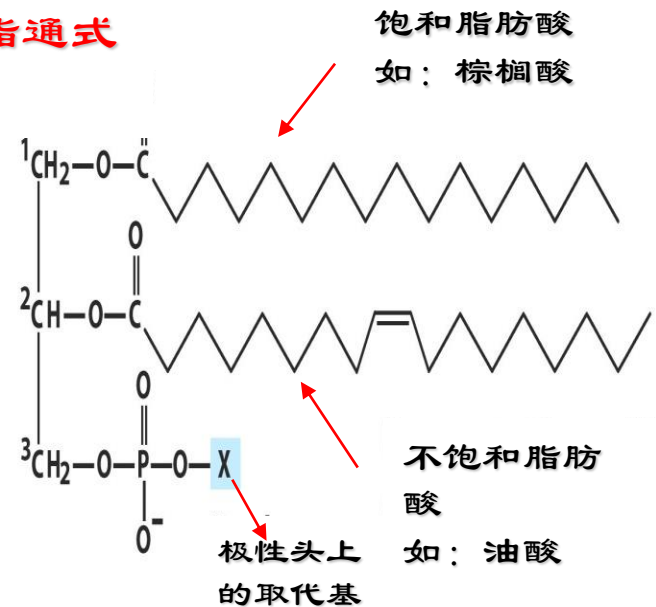
- 磷脂类是分子中含磷酸的复合脂，包括含甘油的甘油磷脂和含鞘氨醇的鞘磷脂两大类，它们是生物膜的重要成分。
- 磷脂的结构
 - ◆ 甘油磷脂
 - ◆ 鞘磷脂
- 磷脂的性质

甘油磷脂

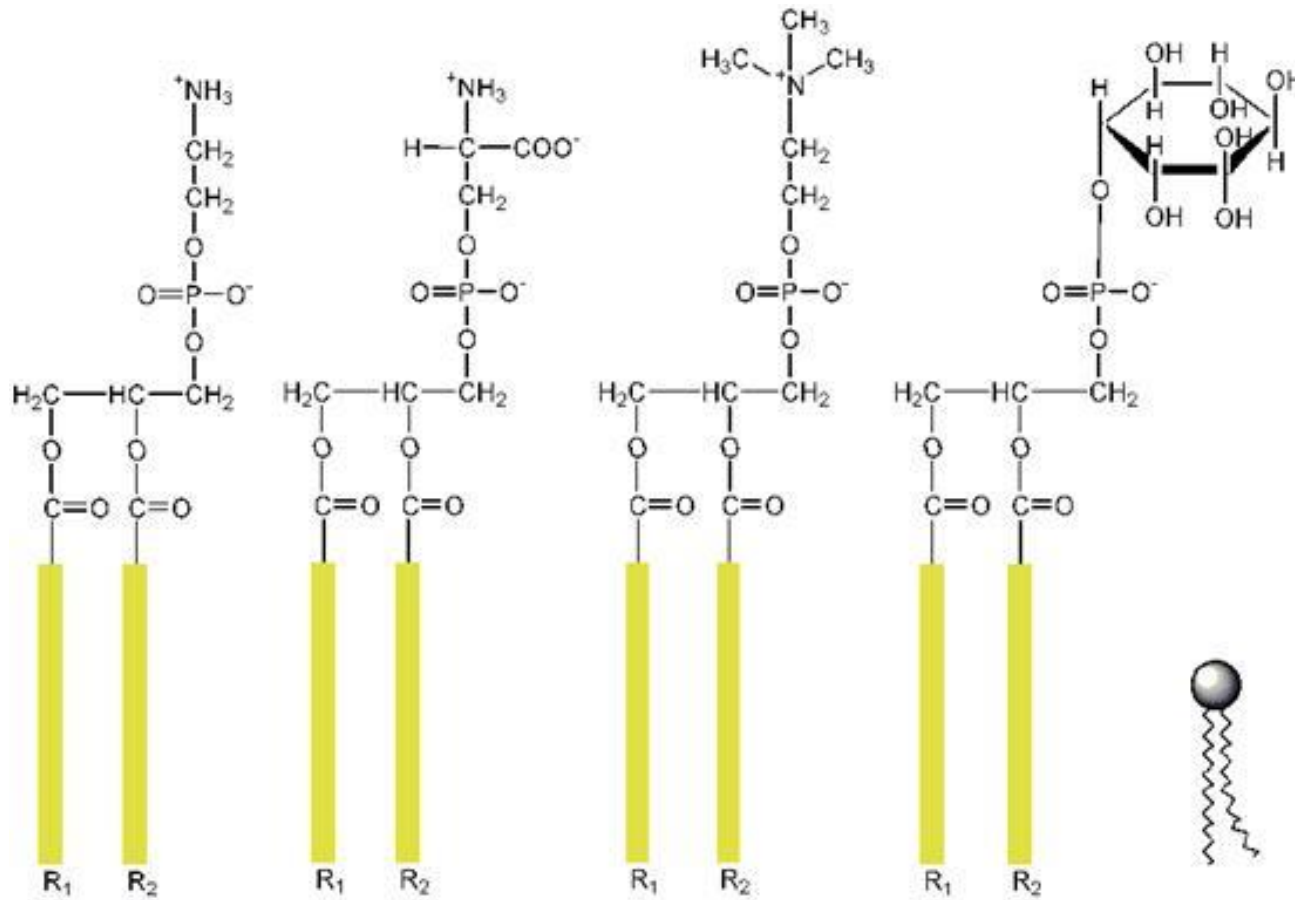
- 甘油磷脂均有一个 S_n -甘油-3-磷酸主链，甘油 C_1 和 C_2 位上羟基通常被脂肪酸所酰化。



甘油磷脂通式



不同类型的甘油磷脂



PE
磷脂酰乙醇胺

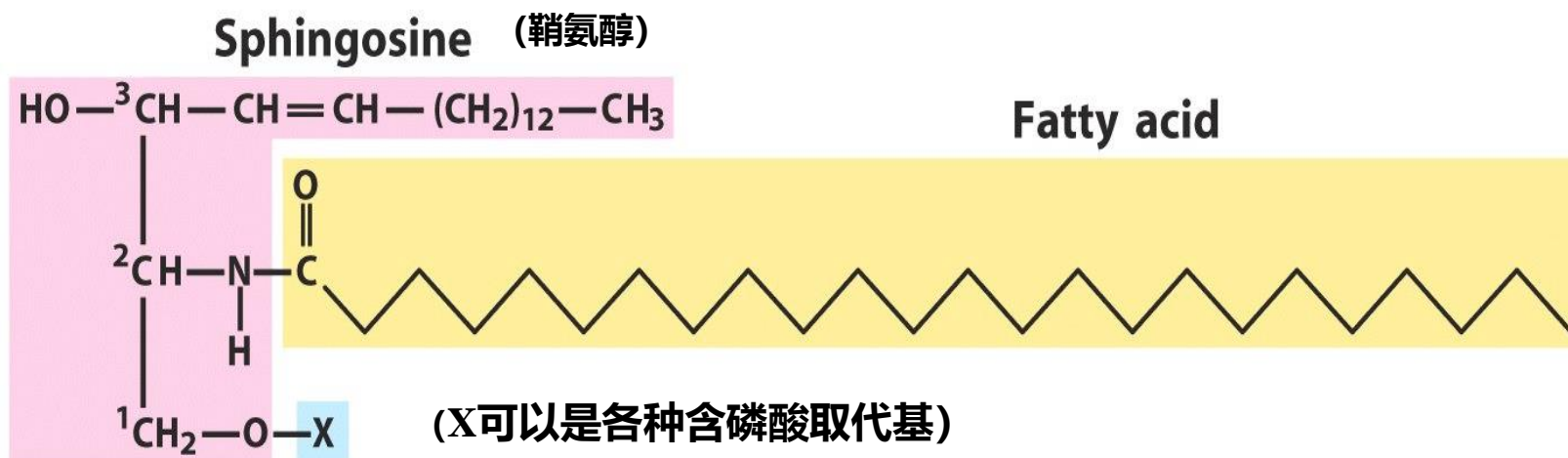
PS
磷脂酰丝氨酸

PC
磷脂酰胆碱

PI
磷脂酰肌醇

鞘磷脂

- 鞘磷脂是由**鞘氨醇**、**脂肪酸**、**磷酸**、**胆碱**等组成的脂类。



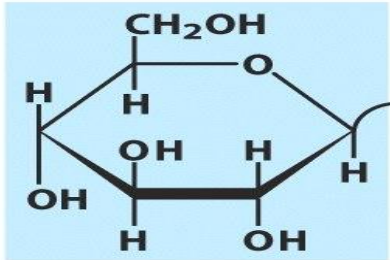

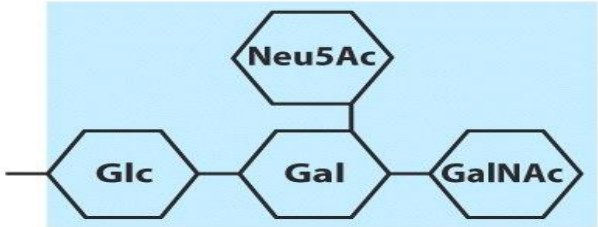
Sphingolipid
(general
structure)

鞘脂类的基本结构

鞘磷脂

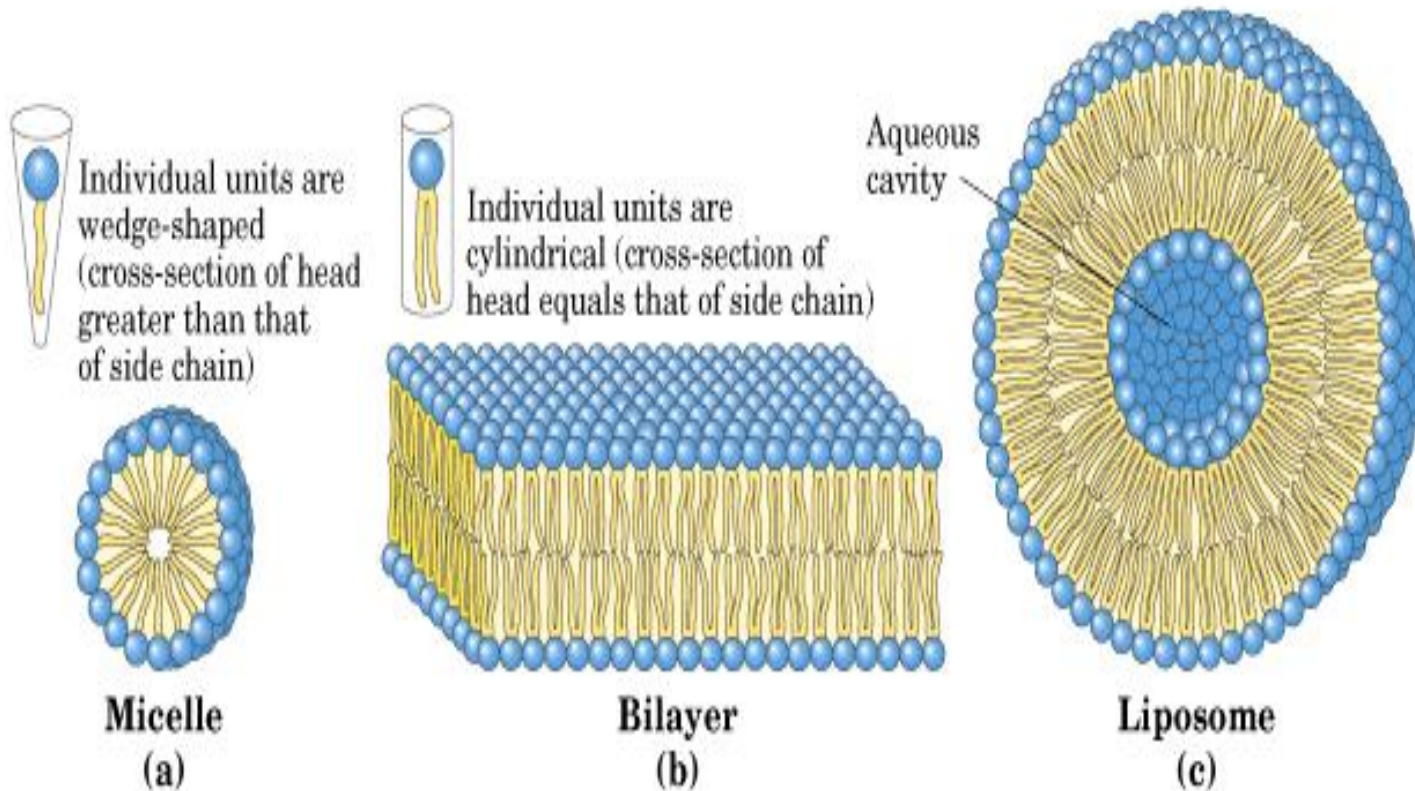
- 鞘磷脂对细胞膜的微控功能十分重要，可调节生长因子受体并为微生物、微生物毒素和病毒提供结合位点。
- 胞外药物可通过激活鞘磷脂酶水解鞘磷脂，从而释放神经酰胺，通过其调节多种酶的功能

其它鞘磷脂类(如糖鞘脂)

鞘脂类名称	X名称	X结构
神经酰胺	—	— H
鞘磷脂	磷脂酰胆碱	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{— P — O — CH}_2\text{—CH}_2\text{— N}^+(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{O}^- \end{array}$
中性鞘糖脂： 葡萄糖脑苷脂	葡萄糖	
乳糖苷脂酰鞘氨醇（红细 胞糖苷脂）	二、三或四糖	
神经节苷脂	寡糖复合物	

磷脂的性质

(1) 两性分子

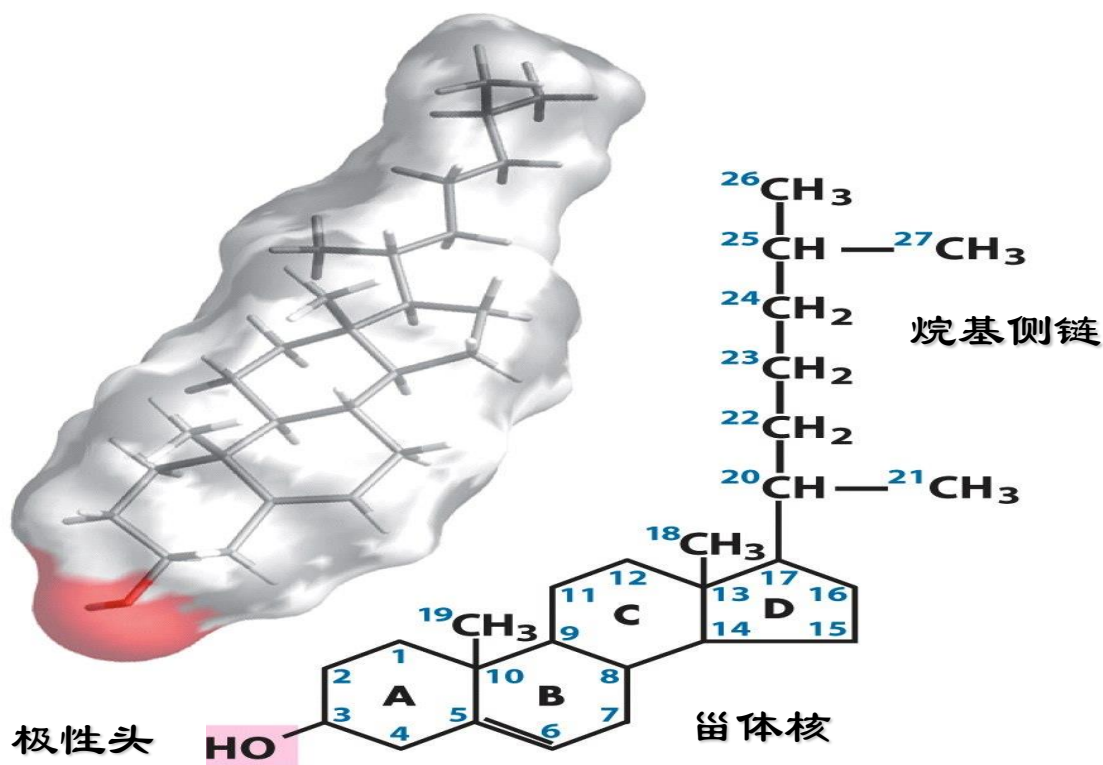


3.4 萜类和类固醇类

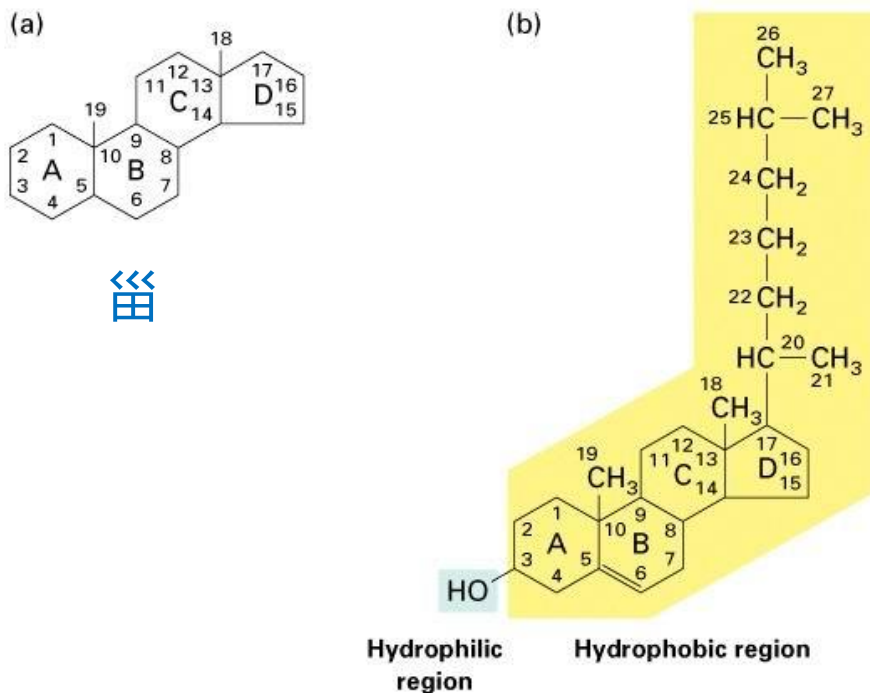
- 萜和类固醇与前述的各类脂质不同，一般**不含脂肪酸**，属**不可皂化脂质**。
- 萜类化合物
 - ◆ 萜类化合物属于简单脂类，**不含脂肪酸**，是**异戊二烯的衍生物**。
 - ◆ 根据萜类化合物所含异戊二烯的数目，可将其分为单萜、倍半萜、二萜、三萜、四萜和多萜数种。
- 类固醇化合物
 - ◆ 类固醇化合物**不含脂肪酸**，是**环戊烷多氢菲的衍生物**。

类固醇化合物结构示意图

是环戊烷多氢菲的衍生物



胆固醇



胆固醇

- **胆固醇分子是两性分子**
- **分子的一端有一极性头部基团羟基而亲水，另一端具有烃链及固醇的环状结构而疏水**
- **胆固醇存在于许多动物细胞的质膜和血浆脂蛋白中，是动物组织中其它类固醇的前体**

类固醇化合物在生物体中的作用

- 转化为**维生素D3**
- 转化为**胆酸和胆汁酸盐**
- 转化为**激素(如性激素)**

维生素D₃的作用

- 参与钙磷代谢促进成骨作用



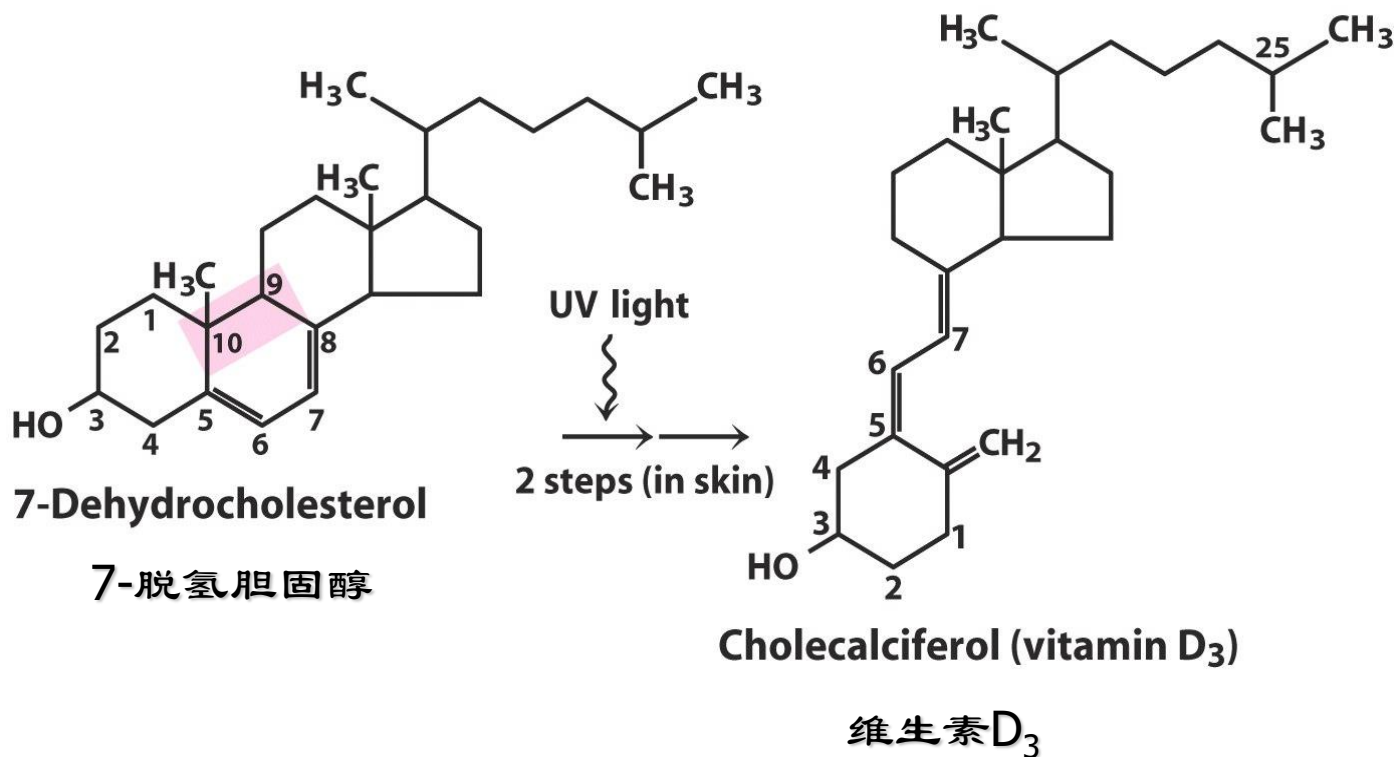
Before vitamin D treatment



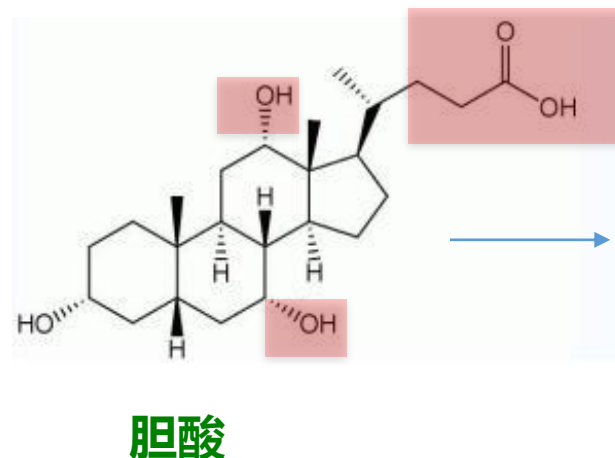
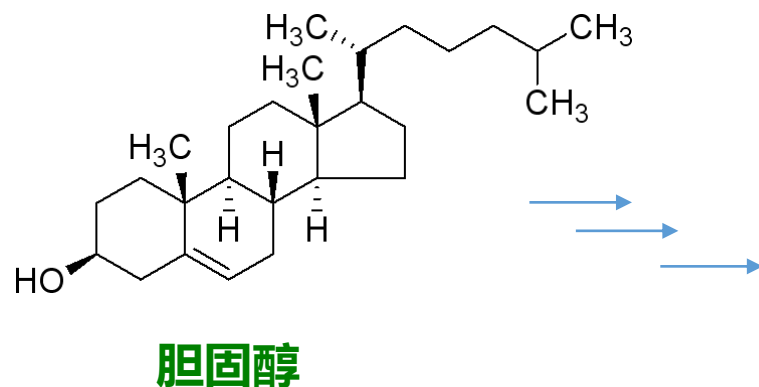
After 14 months of vitamin D treatment

维生素D₃的生成

- 胆固醇在7、8位上脱氢后的化合物是7-脱氢胆固醇，存在于人类和动物组织内，其在皮肤内经太阳光照射可转变成维生素D₃



胆酸和胆汁酸盐



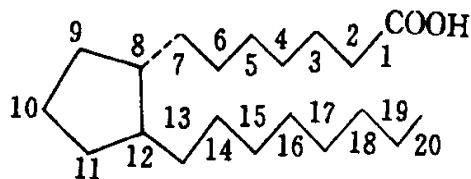
牛黄胆酸
脱氧胆酸
鹅脱氧胆酸
熊脱氧胆酸

- 是体内天然的**乳化剂**
- 促进肠道内脂肪、胆固醇以及脂溶性维生素的乳化
- **活化脂肪酶**

3.5 前列腺素及蜡类

□ 前列腺素

前列腺素(PG)广泛存在于许多组织中，**是一类廿碳不饱和脂肪酸的衍生物，其基本结构为前列烷酸**，有着广泛的生物学活性及生理功能



前列烷酸

□ 蜡类

蜡广泛分布在自然界，**主要成分是高级脂肪酸和高级一元醇或固醇所形成的酯。**

前列腺素

- **前列腺素具有五元环**，由C₂₀多聚不饱和脂肪酸(前列烷酸)经过生物合成过程形成。
- **各种不同种类的前列腺素区别在于取代的环戊烷的环结构有所不同**，按结构可分为 A、B、C、D、E、F、G、H、I等类型。
- **前列腺素的作用极为广泛复杂。各类型的前列腺素对不同的细胞可产生完全不同的作用。**例如PGE能扩张血管，增加器官血流量，降低外周阻力，并有排钠作用，从而使血压下降；而PGF作用比较复杂，可使兔、猫血压下降，却又使大鼠、狗的血压升高。PGE使支气管平滑肌舒张，降低通气阻力；而PGF却使支气管平滑肌收缩。

蜡类

- 蜡是高级脂肪酸和高级一元醇或固醇所形成的酯。
- 蜡是不溶于水的固体，温度稍高时变软，温度下降时变硬。**其生物功能是作为生物体对外界环境的保护层**，存在于皮肤、毛皮、羽毛、植物叶片、果实以及许多昆虫的外骨骼的表面。
- 组成蜡的高级脂肪酸和醇都是**含偶数碳原子**。
- 几种常见的重要蜡，按其来源分为**动物蜡**和**植物蜡**两类。
 - 动物蜡有蜂蜡、虫蜡、羊毛蜡等。
 - 植物蜡有巴西棕榈蜡等。

蜂蜡的组成



3.6 结合脂类

□ 糖脂

是指含一个或多个糖基的脂类，**糖和脂质以共价键结合**。根据与脂肪酸酯化的醇(鞘氨醇或甘油)不同，糖脂可分为

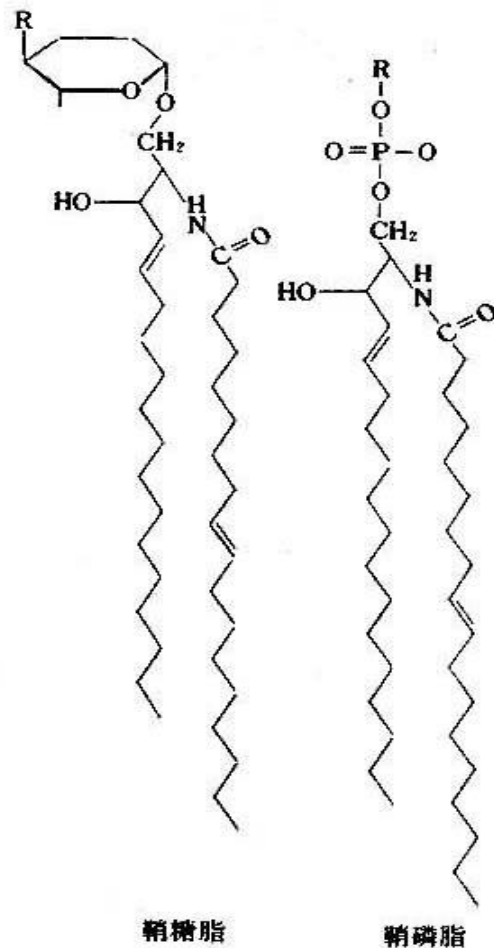
- 鞘糖脂类主要是**动物细胞膜**的结构和功能物质。
- **糖基甘油脂类**则是**植物和微生物**的重要结构成分。

□ 脂蛋白

是由脂质和蛋白质组成的复合物，**脂蛋白通过脂质的非极性部分与蛋白质组分之间的疏水相互作用结合在一起**。

鞘糖脂

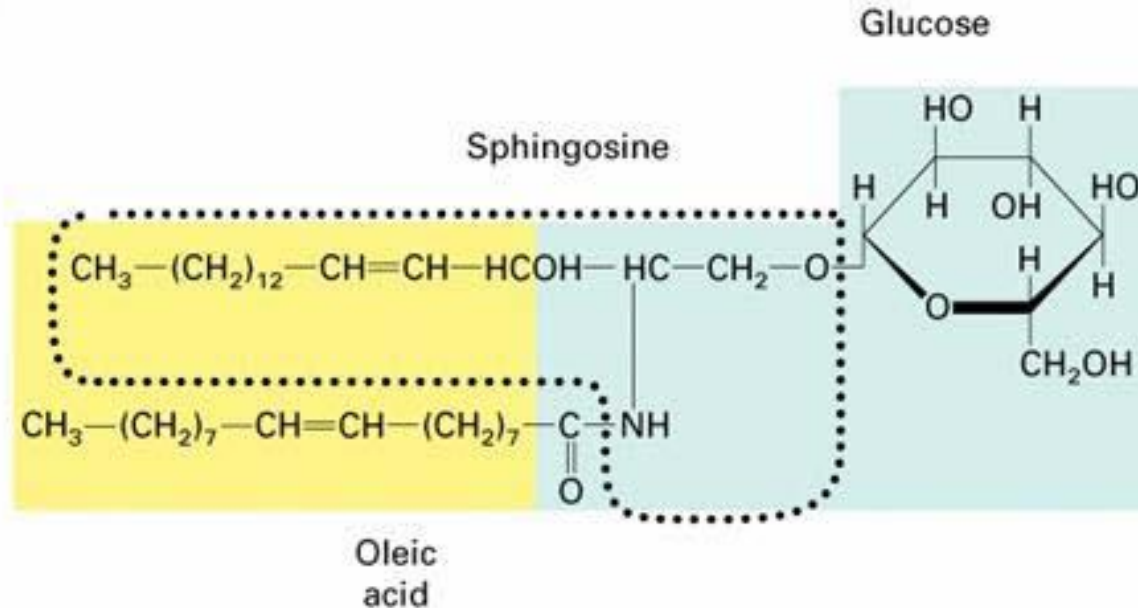
- 鞘糖脂与鞘磷脂相似，因极性基团不同，形成不同类型的鞘脂。
如右图：含有糖基的，称为鞘糖脂；含有磷酸的称为鞘磷脂。
- 鞘糖脂由脂肪酸、鞘氨醇和糖组成。
- 鞘糖脂可按所含糖基的种类分为
 - 中性鞘糖脂类(仅含中性糖基)
 - 酸性鞘糖脂类(含有N-乙酰神经氨酸，即唾液酸)
- 鞘糖脂的生物学功能



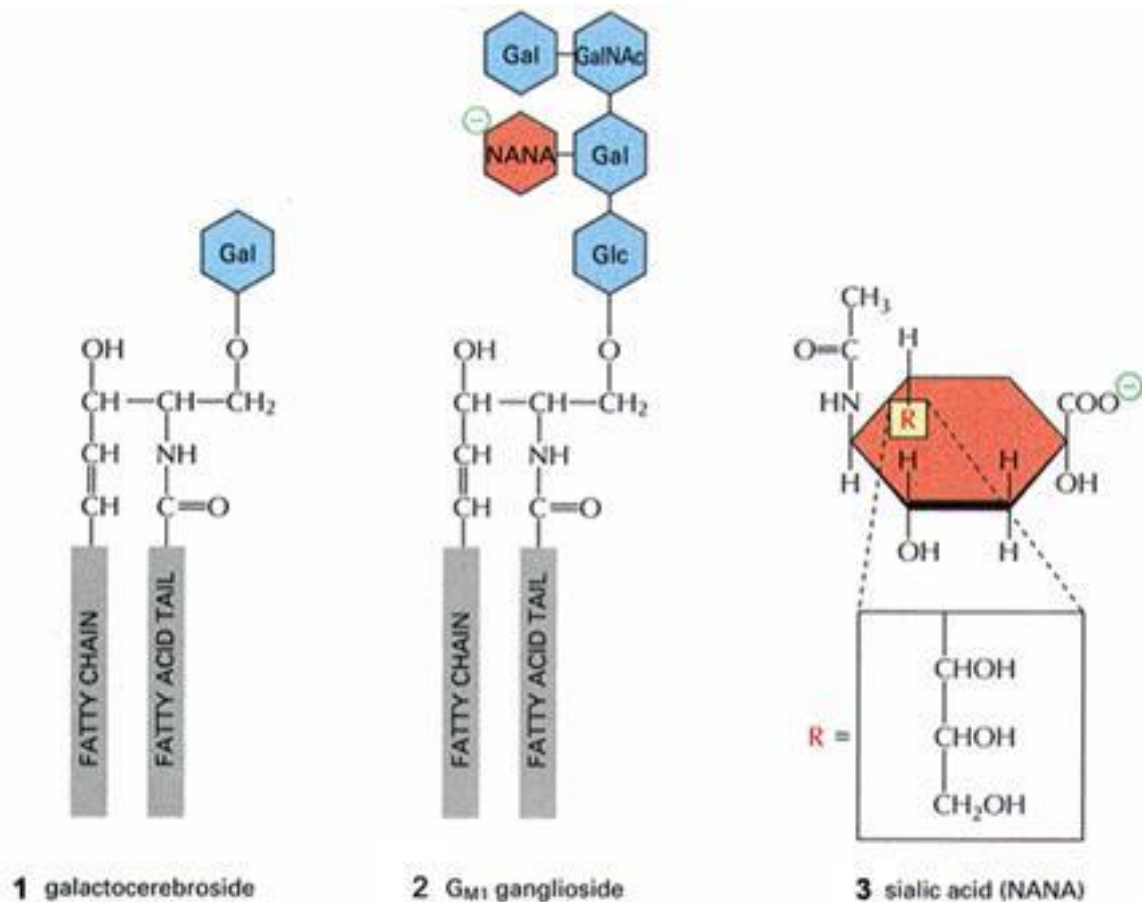
鞘脂类的基本结构

葡萄糖脑苷脂

- 最简单的脑苷脂是在神经酰胺的伯羟基上，以 β 糖苷键连接一个半乳糖或葡萄糖。



神经节苷脂



1. 半乳糖脑苷脂; 2. GM1神经节苷脂; 3. 唾液酸

鞘糖脂的生物学作用

鞘糖脂作为各种细胞质膜及细胞内膜不可缺少的成分，生物学作用相当复杂

- **糖脂作为膜的结构成分可改变膜的物理性质，如赋予质膜一定的刚性，使膜处于最适于发挥其作用的物理状态。**
- **鞘糖脂参与细胞的生长控制，如有些神经节苷脂具有生长因子样作用，另一些有生长抑制因子样作用**
- **鞘糖脂参与细胞间的识别及粘合。**

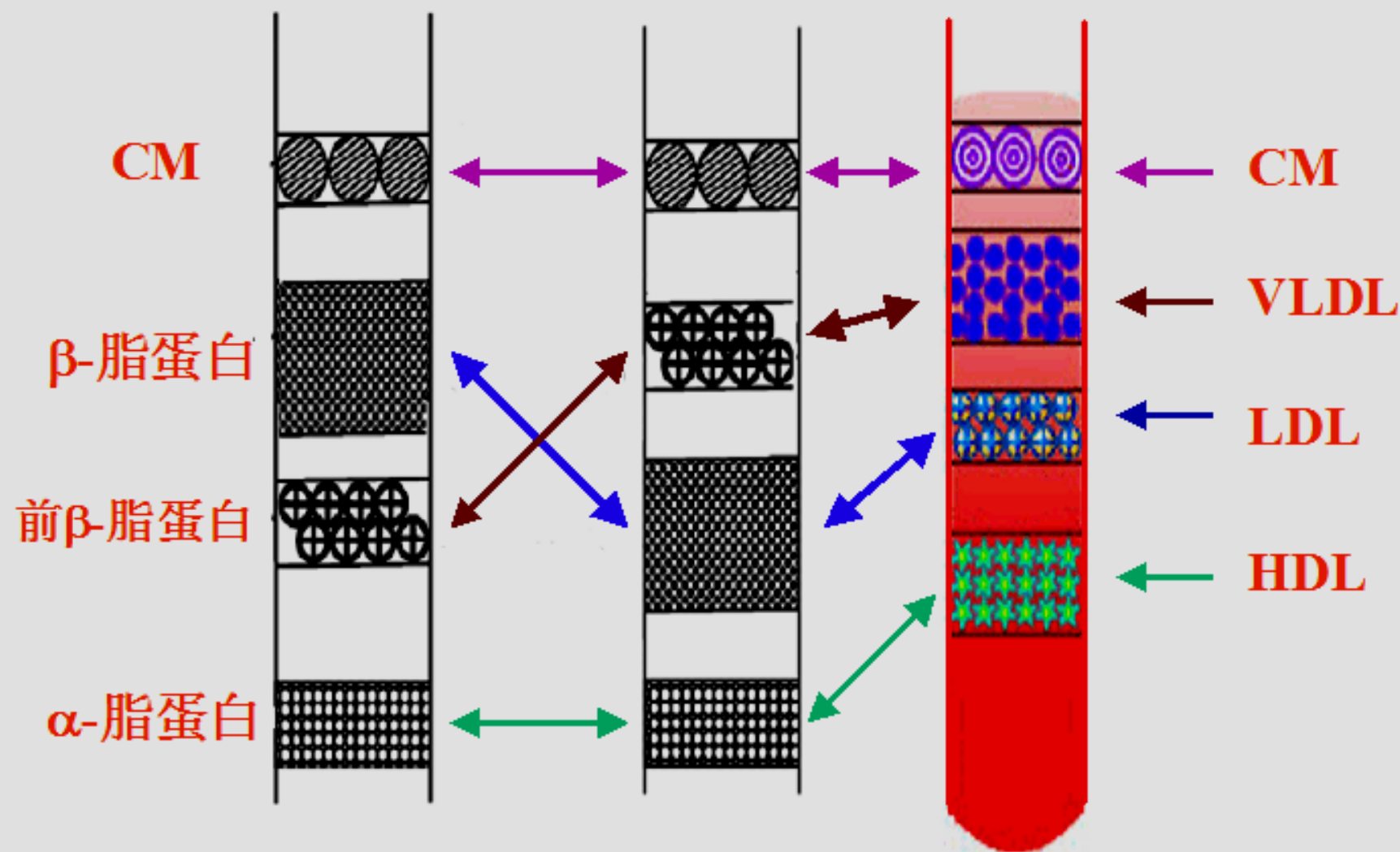
脂蛋白

- 由于各种脂蛋白所含脂类及蛋白质的数量不同，因而密度也各不相同。
- 血浆脂蛋白在一定密度的盐溶液中进行超速离心时，可被分离为四类：
 - 乳糜微粒(Chylomicron, CM)——甘油三酯含量最多，密度最小
 - 极低密度脂蛋白(Very low density lipoprotein, VLDL)
 - 低密度脂蛋白(Low density lipoprotein, LDL)
 - 高密度脂蛋白(High density lipoprotein, HDL)——蛋白质含量最多，密度最高

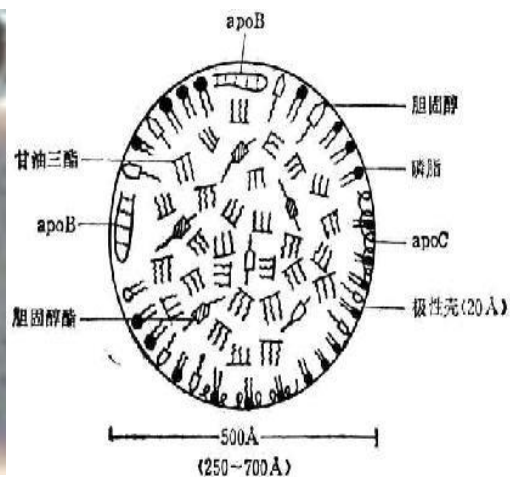
琼脂糖凝胶电泳

聚丙烯酰胺
凝胶电泳

超速离心

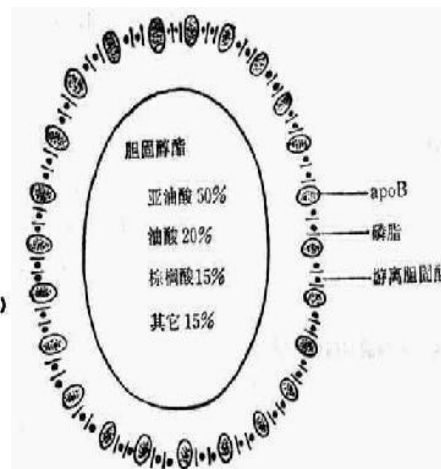


脂蛋白

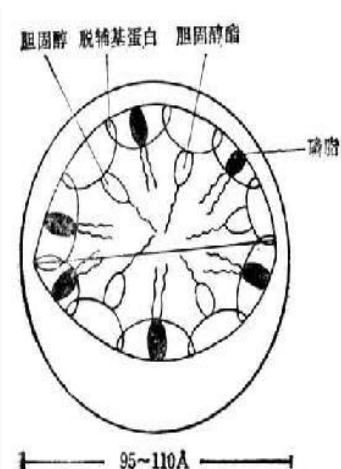


乳糜微粒

极低密度脂蛋白



低密度脂蛋白



高密度脂蛋白

脂蛋白异常

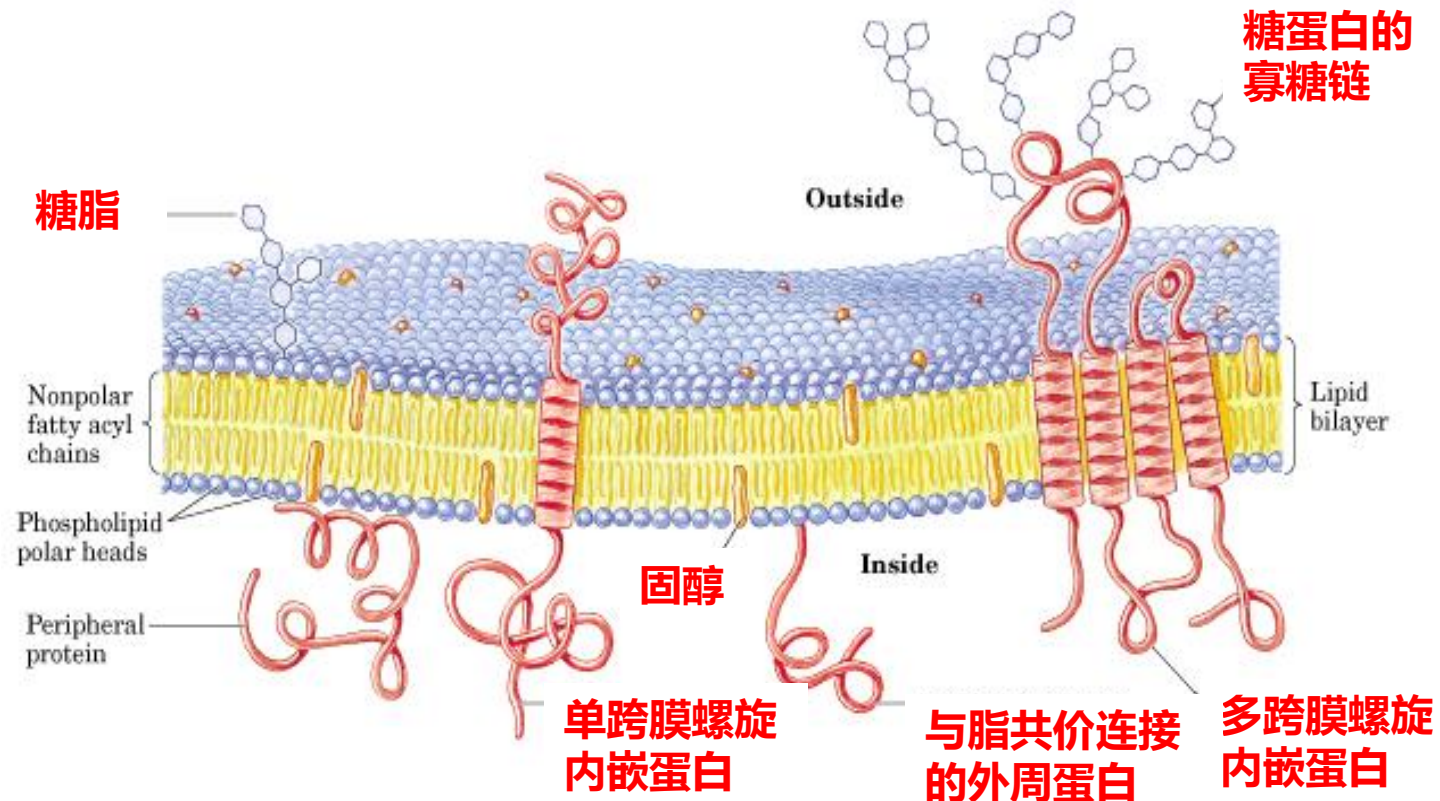
- 由于脂肪代谢或运转异常使血浆中一种或几种脂质高于正常称为**高脂血症** (hyperlipidemia)
- 可表现为高胆固醇血症(hypercholesterolemia)、高甘油三酯血症(hypertriglyceridemia) 或两者兼有 (混合型高脂血症)
- 几乎所有的脂蛋白都具有运输或载体的功能，蛋白质与脂质结合可将脂质从它们的吸收部位和合成部位运送到储存部位或其他相关部位发挥作用。人体脂蛋白代谢的任一环节的失调都可能导致高脂血症。

3.7 生物膜的结构和功能

- 生物膜的化学组成
- 生物膜的结构模型——流动镶嵌模型
- 生物膜的功能
- 人工膜技术

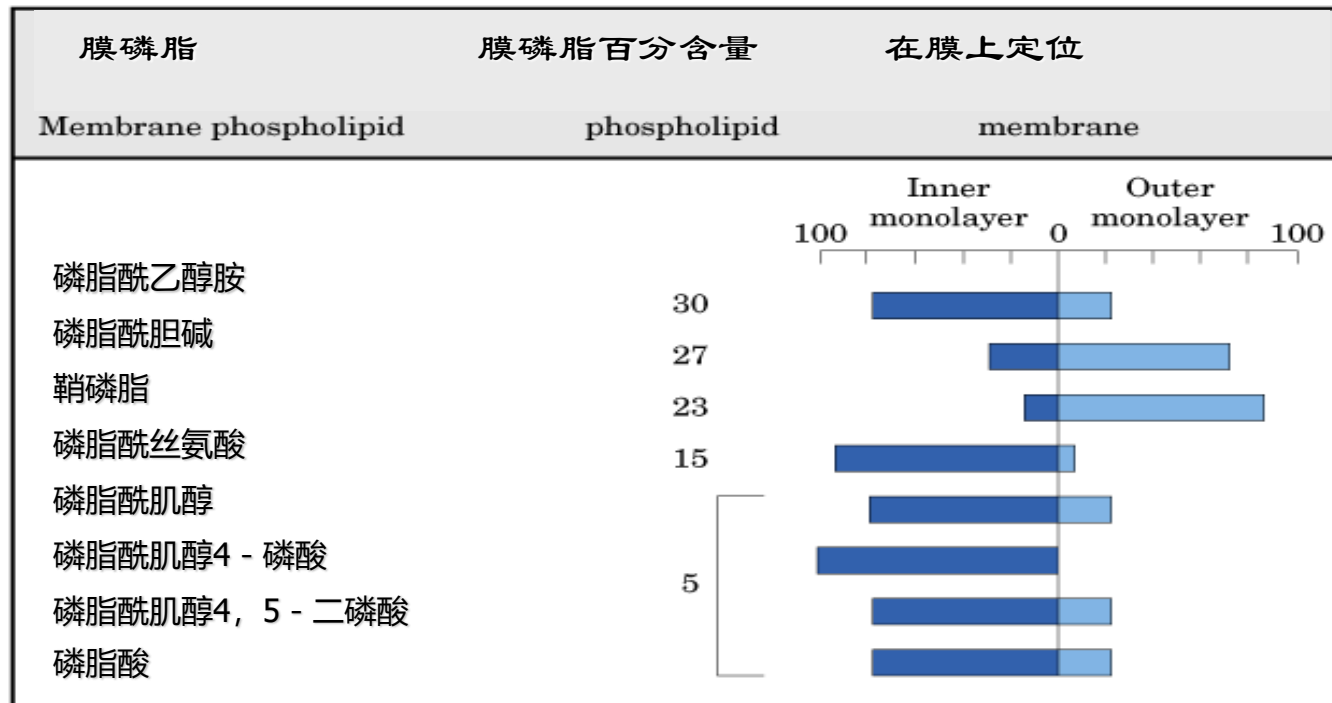
生物膜的化学组成

生物膜主要由脂质、蛋白质和糖组成，还有少量的水和无机盐。



磷脂是生物膜的主要脂类

- 组成生物膜的脂类物质主要为**磷脂**、**糖脂**和**胆固醇**，其中磷脂含量最高，分布最广。



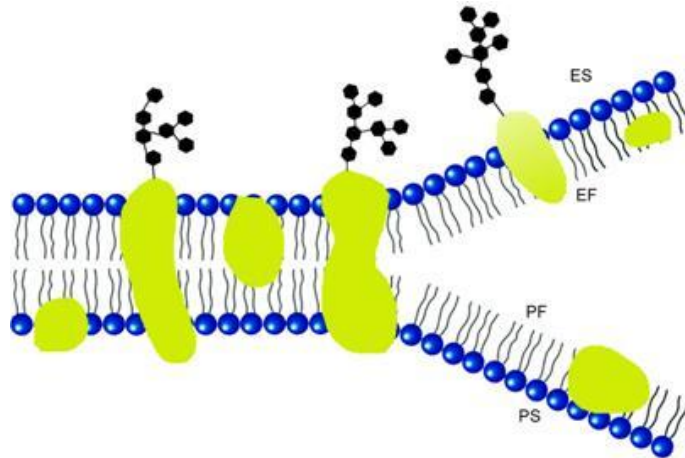
生物膜结构模型特点

生物膜的结构是**流动镶嵌模型**：

1. 膜结构的**连续主体是极性的脂质双分子层**，脂双层中的脂类既是内在蛋白的溶剂，也是物质通透屏障；
2. 膜脂与特定的膜蛋白专一的相互作用，**膜蛋白穿入膜的任一边或跨膜完全伸展**；
3. 脂双分子层具有**流动性**，**膜是不对称的**，膜蛋白可以做侧向扩散，但一般不能从膜的一侧翻转到另一侧；
4. 双分子层中的脂质分子之间或蛋白质组分与脂质之间**无共价结合**。

膜的不对称性

- 质膜的内外两层的组分和功能有明显的差异，称为膜的不对称性。



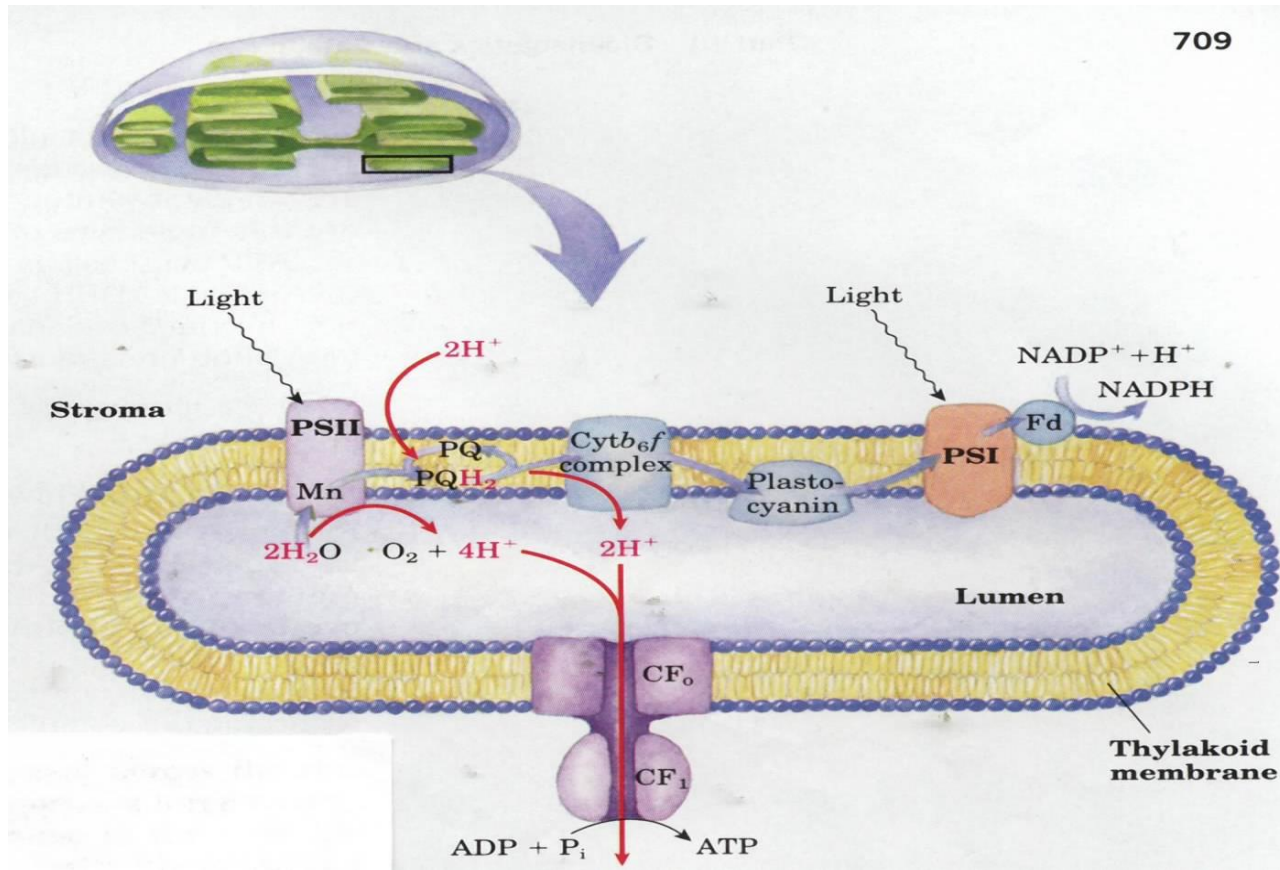
- 膜脂、膜蛋白和复合糖在膜上均呈不对称分布，导致膜功能的不对称性和方向性，即膜内外两层的流动性不同，使物质传递有一定方向，信号的接受和传递也有一定方向等。

生物膜的功能

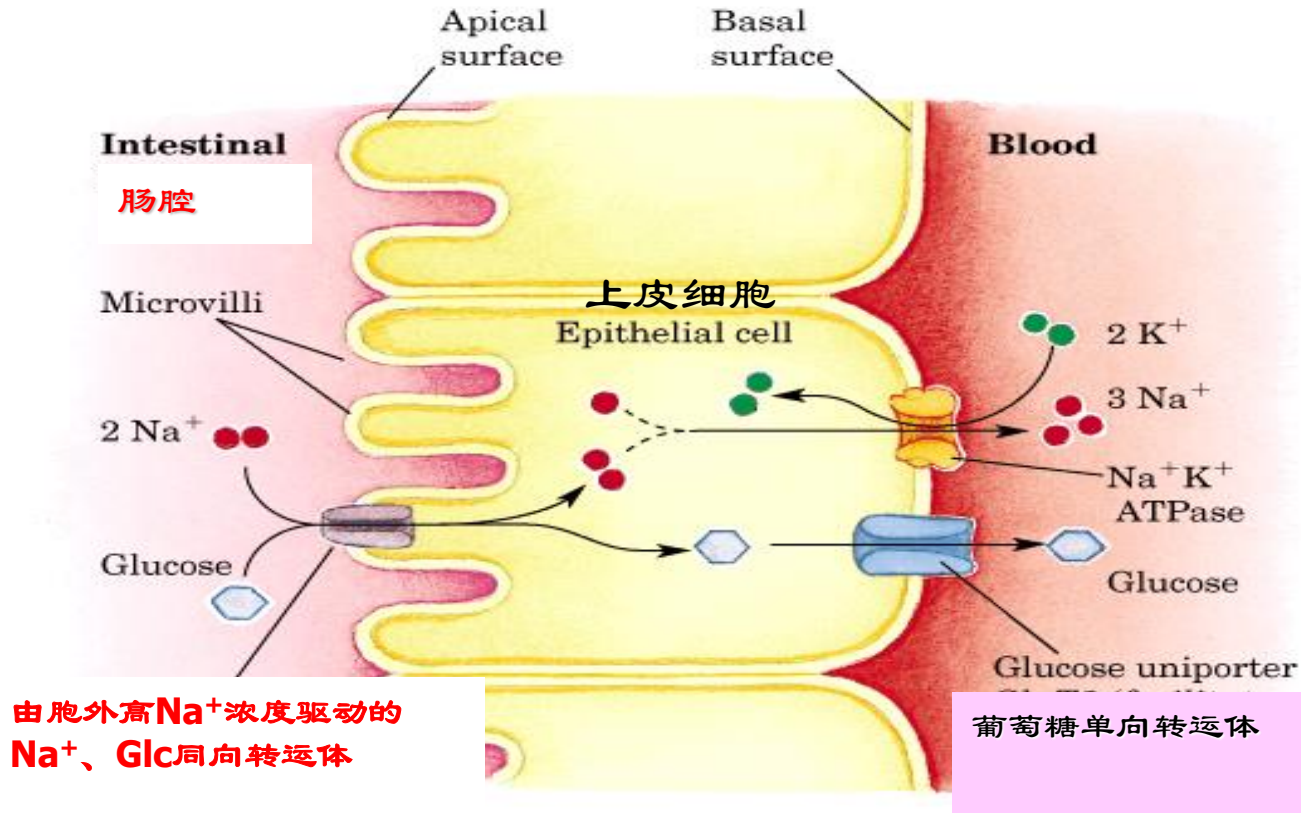
- 能量转换
- 物质转运
- 信息传递
- 免疫功能
- 运动功能

返回

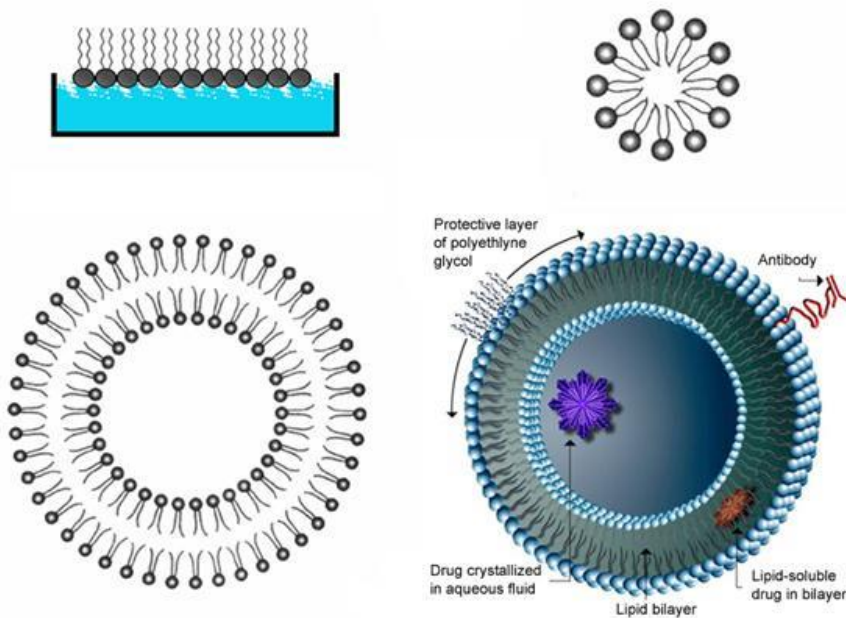
能量转换(光合作用)



物质转运(钠钾泵偶联的葡萄糖转运)



脂质体



脂质体(liposome)是一种人工膜。

在水中磷脂分子亲水头部插入水中，疏水尾部伸向空气，搅动后形成双层脂分子的球形脂质体，直径25~1000nm不等。

脂质体可用于转基因，或制备的药物，利用脂质体可以和细胞膜融合的特点，将药物送入细胞内部。