

## 第 2章 脂质化学

- 一、引言
  - 二、脂肪酸
  - 三、三酰甘油和蜡
  - 四、脂质过氧化作用
  - 五、磷脂
  - 六、糖脂
  - 七、萜和类固醇
  - 八、脂蛋白
  - 九、脂质的提取、分离与分析
- 提要

# 一、引言

- (一) 脂质的定义
- (二) 脂质的分类
- (三) 脂质的生物学作用

# （一）脂质的定义

脂质（lipid，也译脂类或类脂），是一类低溶于水而高溶于非极性溶剂的生物有机分子。对大多数脂质而言，其化学本质是脂肪酸和醇所形成的酯类及其衍生物。参与脂质组成的脂肪酸多是4碳以上的长链一元羧酸、醇成分包括甘油（丙三醇）、鞘氨醇、高级一元醇和固醇。脂质的元素组成主要是**C、H、O**，有些含**N、P**及**S**。

## （二）脂质的分类

脂质是根据溶解性质定义的一类生物分子，在化学组成上变化较大，因此给这类物质的分类造成一定困难。按化学组成脂质大体上可分为三大类：

# 1. 单纯脂质 (simple lipid)

- 单纯脂质是由脂肪酸和甘油形成的酯-----  
它又可分为：
  - (1) 三酰甘油或称甘油三酯：  
由3分子脂肪酸和1分子甘油组成；
  - (2) 蜡：  
主要由长链脂肪酸和长链醇或固醇组成。

## 2. 复合脂质 (compound lipid)

- 除含脂肪酸和醇外，尚有其他称为非脂分子的成分。复合脂质按非脂成分的不同可分为：
  - **(1) 磷脂**：非脂成分是磷酸和含氮碱（如胆碱，乙醇胺）。磷脂根据醇成分的不同，又可分为甘油磷脂（如磷脂酸、磷脂酰胆碱、磷脂酰乙醇胺等）和鞘氨醇磷脂（简称鞘磷脂）；
  - **(2) 糖脂**：其非脂成分是糖（单己糖、二己糖等），并因醇成分不同，又分为鞘糖脂（如脑苷脂，神经节苷脂）和甘油糖脂（如单半乳糖基二酰基甘油、双半乳糖基二酰基甘油）。鞘氨醇磷脂和鞘糖脂合称为鞘脂类 (sphingolipid)。

### 3. 衍生脂质 (derived lipid)

衍生脂质和其他脂质，由单纯脂质和复合脂质衍生而来或与之关系密切，但也具有脂质一般性质的物质，如：

- (1) **取代烃** 主要是脂肪酸及其碱性盐（皂）和高级醇，少量脂肪醛、脂肪胺和烃；
- (2) **固醇类**（甾类）包括固醇（甾醇）、胆酸，强心苷、性激素、肾上腺皮质激素；
- (3) **萜** 包括许多天然色素（如胡萝卜素），香精油，天然橡胶等；
- (4) **其他脂质** 如维生素 A、D、E、K，脂酰 CoA，类二十碳烷（前列腺素、凝血噁烷和白三烯），脂多糖，脂蛋白等。

- 也有人把脂质分为两大类：
- 一类是能被碱水解而产生皂（脂肪酸盐）的称**可皂化脂质**（saponifiable lipid）；
- 另一类是不被碱水解生成皂的称**不可皂化脂质**（unsaponifiable lipid），类固醇和甾是两类主要的不可皂化脂质。

- 也可以根据脂质在水中和水界面上的行为不同，可把它们分为非极性（nonpolar）和极性（polar）两大类。

- 1. 非极性脂质

非极性脂质在水中的溶解度极低，即不具有容积（bulk）可溶性；也不能在空气—水界面或油—水界面分散成单分子层（monolayer）不具有界面（surface）可溶性（图2—1）。属于这类的有长链脂肪烃如植烷、胡萝卜素、鲨烯，有大芳香烃如胆甾烷、粪甾烷，长链脂肪酸和长链一元醇形成的酯，长链脂肪酸的固醇酯，长链醇的醚和固醇醚，甘油的长链三醚等。

## ■ 2. I 类极性脂质

它具有界面可溶性，但不具有容积可溶性；能掺入膜，但自身不能形成膜（双分子层）。三酸甘油、二醇甘油、长链质子化脂肪酸（ $-COOH$ 不解离）、长链正醇和正胺、叶绿醇、视黄醇（维生素A）、维生素K和E、胆固醇、链甾醇（ $24\text{-脱氢胆固醇}$ ）、豆固醇、维生素D、未电离的磷脂酸、短链酸的固醇酯、酸或醇部分小于4碳原子长度的蜡（如甲基油酸酯）、神经酰胺等属于这类脂质。

### ■ 3. II类极性脂质（磷脂和鞘糖脂）

它是成膜分子，如磷脂酰胆碱、磷脂酰乙醇胺、磷脂酰肌醇、磷脂酰丝氨酸、心磷脂、缩醛磷脂、鞘磷脂。脑苷脂、电离的磷脂酸；还有单酰甘油、 $\alpha$ -羟脂肪酸、甘油单醚、硫脑苷脂、鞘氨醇（碱式）等。它们能形成双分子层和微囊。

## ■ 4. III类极性脂质（去污剂）

它是可溶性脂质，虽具有界面可溶性，但形成的单分子层不稳定。这类分子在水中低浓度时可单独存在，高于某一浓度时形成小的球状聚集体称微团（micelle）。

属于III A类的有长链脂肪酸钠和钾盐，常见的阴离子去污剂、阳离子去污剂和非离子去污剂、溶血卵磷脂、软脂酰和油酰CoA、神经节苷脂及鞘氨醇（酸式）等；

属于III B类的有结合和游离胆汁盐、硫酸化胆汁醇、梭链孢酸（fusidic acid）钠盐、皂苷、松香皂（rosin soap）和青霉素等。

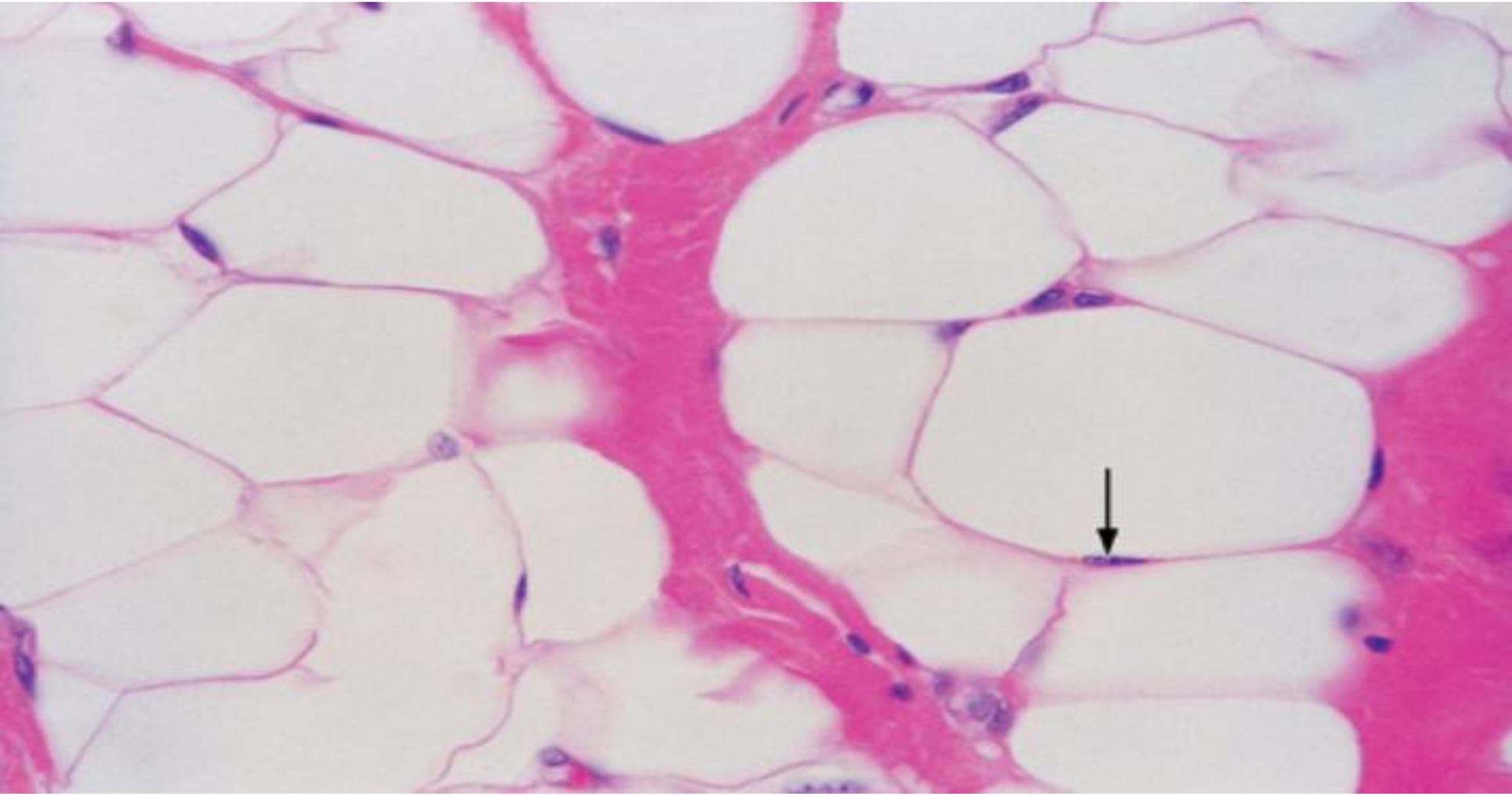
## （三）脂质的生物学作用

脂质的生物学功能也和它们的化学组成和结构一样是极其多种多样的，按脂质的生物学功能可把脂质分为三大类：

## ■ 1. 贮存脂质 (storage lipid)

属于这一类的是三酰甘油和蜡。在大多数真核细胞中三酰甘油以微小的油滴形式存在于含水的胞质溶胶 (cytosol) 中。脊椎动物的专门化细胞, 称脂肪细胞 (adipocyte), 贮存大量的三酰甘油, 几乎充满了整个细胞。许多植物的种子中存在三酸甘油, 为种子发芽提供能量和合成前体。

# 脂肪细胞

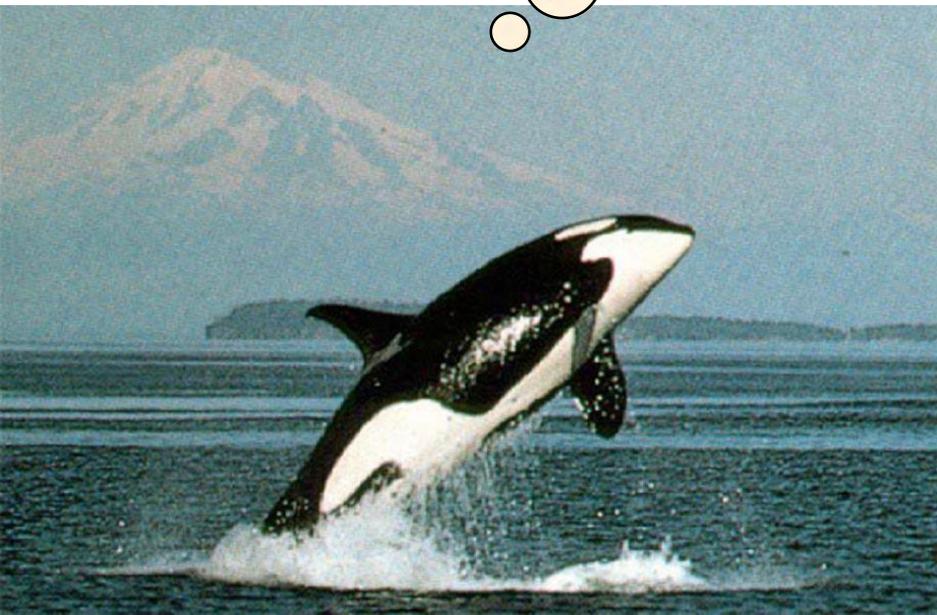


能量的主要贮存形式， 1 g油脂在体内完全氧化将产生 37 kJ (9 cal) ， 1g糖或蛋白质只产生 17 kJ能量 (4 kcal ) 。

以油脂作为贮存燃料还有一个好处是：有机体不必携带像贮存多糖那样的结合水，因为三酰甘油是疏水的。



肥胖人的脂肪组织（皮下、腹腔和乳腺中）中积储的三酰甘油可达 15—20 kg，足以供给一个月所需的能量，然而人体以糖原形式贮存的能量不够一天的需要。糖原的优点是易溶于水，能快速提供代谢所需的能量。某些动物贮存在皮下的三酸甘油不仅作为能储，而且作为抗低温的绝缘层。





下面还有更肥的呢!





# 肥胖症



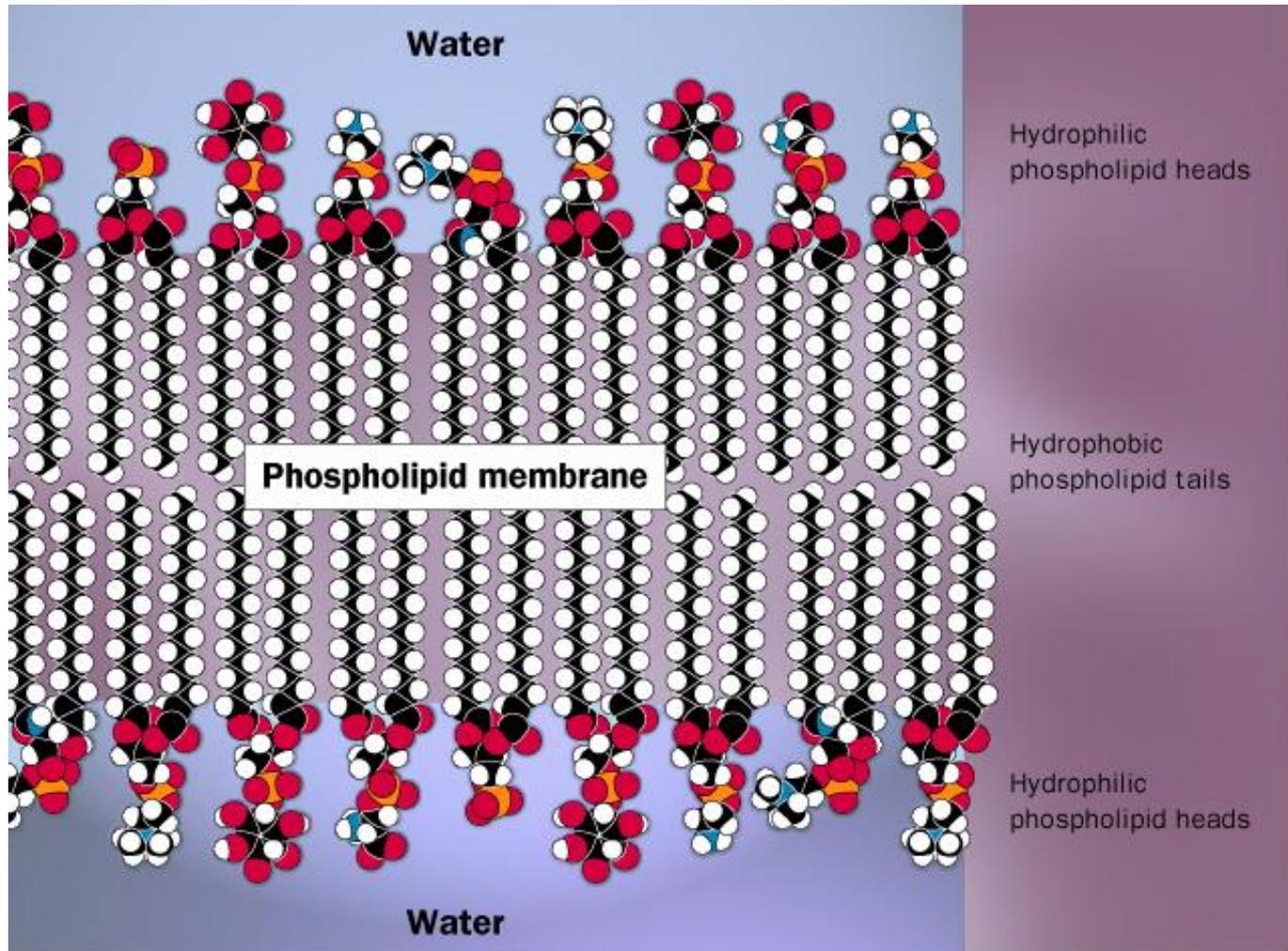
## ■ 2. 结构脂质 (structural lipid)

细胞的外周膜（质膜），核膜和各种细胞器的膜总称为生物膜（biomembrane）。主要是由磷脂类构成的双分子层或称脂双层（lipid bi-layer）。参与脂双层构成的膜脂还有固醇和糖脂。

这些膜脂在分子结构上的共同特点是具有亲水部分或称极性头（polar head）和疏水部分或称非极性尾（nonpolar tail）。称两亲化合物（amphipathic compound）。

脂双层有屏障作用，使膜两侧的亲水性物质不能自由通过，这对维持细胞正常的结构和功能是很重要的。

# 生物膜



### ■ 3. 活性脂质〔active lipid〕

贮存脂质和结构脂质是较大量的细胞成分；活性脂质是小量的细胞成分，但具有专一的重要生物活性。它们包括数百种类固醇和萜（类异成二烯）。类固醇中很重要的一类是类固醇激素，包括雄性激素、雌性激素和肾上腺皮质激素。萜类化合物包括对人体和动物的正常生长所必需的脂溶性维生素A、D、E、K和多种光合色素（如类胡萝卜素）。

## 二、脂肪酸

- (一) 脂肪酸的种类
- (二) 天然脂肪酸的结构特点
- (三) 脂肪酸的物理和化学性质
- (四) 脂肪酸盐与乳化作用
- (五) 必需多不饱和脂肪酸
- (六) 类二十碳烷

# (一) 脂肪酸的种类

从动、植物和微生物中分离出来的脂肪酸已有百多种。在生物体内大部分脂肪酸都以结合形式，如甘油三酯、磷脂、糖脂等存在，但也有少量脂肪酸以游离状态存在于组织和细胞中。

- 脂肪酸 (fatty acid, FA) 是由一条长的烃链组成的羧酸。多数是线形，分支或含环的很少。
- 饱和脂肪酸 (unsaturated FA)
- 不饱和脂肪酸。单不饱和脂肪酸 (monounsaturated FA) ；
- 多不饱和脂肪酸 (polyunsaturated FA) 。



不同脂肪酸区别在于烃链的长度（碳原子数目）、双键数目和位置。

每个脂肪酸可以有通俗名（common name），系统名（systematic name）和简写符号。

简写法是，先写出脂肪酸的碳原子数目，再写双键数目，两个数目之间用冒号（：）隔开。

如[正]十八[烷]酸（硬脂酸）的简写为18：0。

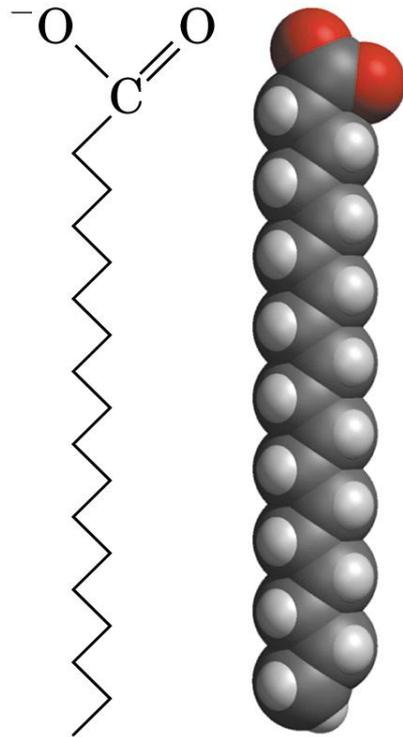
十八[碳]二烯酸（亚油酸）的符号为18：2。

双键位置用 $\Delta$ 和数字表示，并用c（cis，顺式）和t（trans，反式）标明双键的构型。例如顺，顺-9，12-十八烯酸（亚油酸）简写为：

**18：2  $\Delta$  9c, 12c**

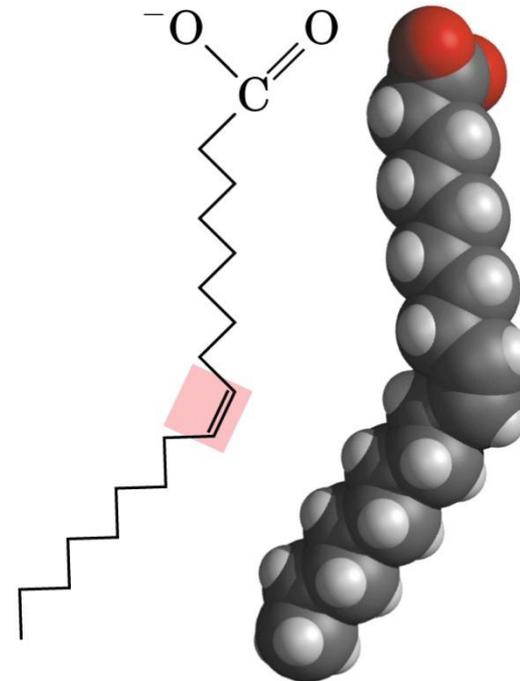
# 脂肪酸结构

Carboxyl  
group



Hydrocarbon  
chain

(a)



(b)

## (二) 天然脂肪酸的结构特点

来自动物的脂肪酸结构比较简单，碳骨架 (carbon keleton) 为线形，双键数目一般为 1~4 个，少数脂肪酸多达 6 个。

细菌所含的脂肪酸绝大多数是饱和的，少数为单烯酸，多于一个双键的极少，有些含有分支的甲基，环丙烷环或环丙烯环。

植物界特别是高等植物中不饱和脂肪酸比饱和脂肪酸丰富，植物脂肪酸除含烯键外，可含炔键、羟基、酮基、环氧基或环戊烯基等。

- 天然脂肪酸骨架的碳原子数目几乎都是偶数，这是因为在生物体内脂肪酸是以二碳单位（乙酰CoA形式）从头合成的。奇数碳原子的脂肪酸在陆地生物中含量极少，但在某些海洋生物中有相当量存在。天然脂肪酸碳骨架长度为4—36个碳原子，多数为12~24个碳，最常见的为16和18碳，如软脂酸、硬脂酸和油酸等。低于14碳的脂肪酸主要存在于乳脂中。

- **饱和与不饱和脂肪酸有着十分不同的构象。**饱和脂肪酸中烃链的柔性很大，能以很多种构象形式存在，因为碳骨架中每个单键可以完全自由旋转。完全伸展的烃链相邻原子的位阻最小能量最低，是饱和脂肪酸最可能的构象。不饱和脂肪酸烃链由于双键不能旋转，出现一个或多个结节（kink）。一个顺式构型的双键在烃链中产生约300°的刚性弯曲，而反式构型与饱和链的伸展型更相似。

- **顺式不饱和脂肪酸与某些催化剂一起加热能变为反式**，例如油酸在亚硝酸存在下容易转变为反油酸，后者有较高的熔点（43—45<sup>0</sup>C）。虽然反油酸不是天然存在的脂肪酸，但在植物油催化氢化时有相当量形成，成为人造黄油。



# 人造黄油



## （三）脂肪酸的物理和化学性质

脂肪酸和含脂肪酸化合物的物理性质很大程度上决定于脂肪酸烃链的长度与不饱和程度。非极性烃键是造成脂肪酸在水中溶解度低的原因；**烃链愈长，溶解度愈低。**

在脊椎动物中游离的脂肪酸是以与蛋白质载体（血清清蛋白）结合的形式参与血循环的。以酯或酰胺形式存在的脂肪酸（甘油三酯、磷脂、鞘脂等）其溶解度更小。

**脂肪酸可以发生氧化和过氧化，不饱和脂肪酸在双键处可以发生加成如卤化和氢化。**

## （四）脂肪酸盐与乳化作用

- 脂肪酸盐（如钠皂和钾皂）属于III类极性脂质，具有亲水基（电离的核基）和疏水基（长的烃链），是典型的两亲化合物，是一种离子型去污剂（ionic detergent）。属于离子型去污剂的还有天然的胆汁酸盐（脱氧胆酸钠），人工合成的十二烷基硫酸钠（sodium dodecyl sulfate, SDS）等去污剂都是两亲分子，在油水混合物中，形成水包油或油包水的悬浊液，此过程称为乳化。

## （五）必需多不饱和脂肪酸

人体及哺乳动物能制造多种脂肪酸，但不能向脂肪酸引入超过 $\Delta 9$ 的双键，因而不能合成亚油酸和亚麻酸。因为这两种脂肪酸对人体功能是必不可少的，但必须由膳食提供，因此被称为必需脂肪酸（essential fatty acid）

- 亚油酸和亚麻酸（ $\alpha$ -亚麻酸）属于两个不同的多不饱和脂肪酸（PUFA）家族：omega-6（ $\omega-6$ ）和omega-3（ $\omega-3$ ）系列。
- $\omega-6$ 和 $\omega-3$ 系列是分别指第一个双键离甲基末端6个碳和3个碳的PUFA。

- 亚油酸是  $\omega-6$  家族的原初成员（primary member），在人和哺乳类体内能将它转变为  $\gamma$ -亚麻酸，并继而延长为花生四烯酸。后者是维持细胞膜的结构和功能所必需的，也是合成一类生理活性脂质，类二十碳烷化合物的前体。
- 如果发生亚油酸缺乏症，则必须从膳食中获得  $\gamma$ -亚麻酸或花生四烯酸，因此在某种意义上它们也是必需脂肪酸。

- $\gamma$ -亚麻酸是 $\omega$ -3家族的原初成员。由膳食供给亚麻酸时，人体能合成 $\omega$ -3系列中的20碳和22碳成员：二十碳五烯酸（EPA）和二十二碳六烯酸（DHA）。体内许多组织含有这些重要的。 $\omega$ -3 PUFA；DHA在眼的视网膜和大脑皮层中特别活跃。
- 大脑中约一半DHA是在出生前积累的，一半是在出生后积累的，这表明脂质在怀孕和哺乳期间的重要性。（DHA在商品上称脑黄金）。（阿拉斯加鱼油）



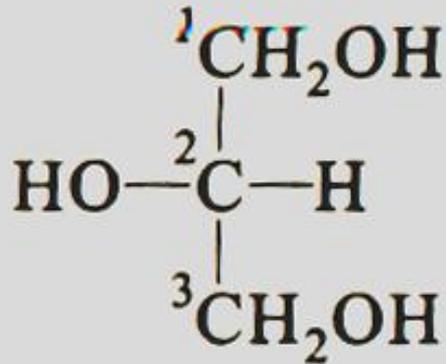
- 人体内  $\omega-6$  和  $\omega-3$  PUFA 不能互相转变。临床研究表明  $\omega-6$  PUFA 能明显降低血清胆固醇水平，但降低甘油三酯的效果一般，而  $\omega-3$  PUFA 降低血清胆固醇水平的能力不强，但能显著地降低甘油三酯水平。
- 它们对血脂水平的不同影响的生化机制尚不清楚。膳食中  $\omega-6$  PUFA 缺乏将导致皮肤病。

### 三、三酰甘油和蜡

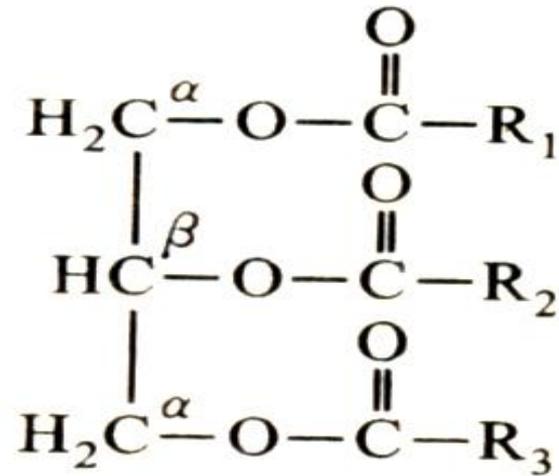
动、植物油脂的化学本质是酰基甘油 (acylglycerol)，其中主要是三酰甘油 (triacylglycerol, TG) 或称甘油三酯 (triglyceride)，此外还有少量二酰甘油和单酰甘油。常温下呈液态的酰基甘油称油 (oil)，呈固态的称脂 (fat)。植物性酰基甘油多为油 (可可脂例外)，动物性酰基甘油多为脂 (鱼油例外)。固、液态的酰基甘油统称为油脂也称中性脂 (neutral fat) 或真脂 (true fat)。

- 
- (一) 三酰甘油的类型及二酰甘油、单酰甘油
  - (二) 烷醚酰基甘油
  - (三) 三酰甘油的物理和化学性质
  - (四) 蜡

# (一) 三酰甘油的类型



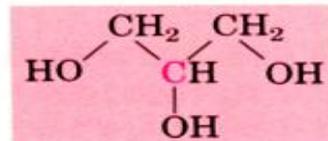
甘油



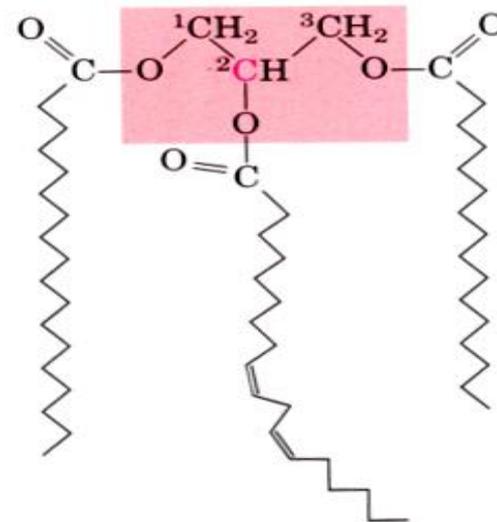
上面的三酰甘油通式中R相当于各种脂肪酰的烃链。当R相同时，该化合物称为简单三酰甘油，如棕榈酰甘油酯，油酰甘油酯，硬脂酰甘油酯；当R不相同，称为混合三酰甘油。大多数天然油脂都是简单甘油三酯和混合甘油三酯的复杂混合物。

# 三酰甘油酯结构

(结构图链接)



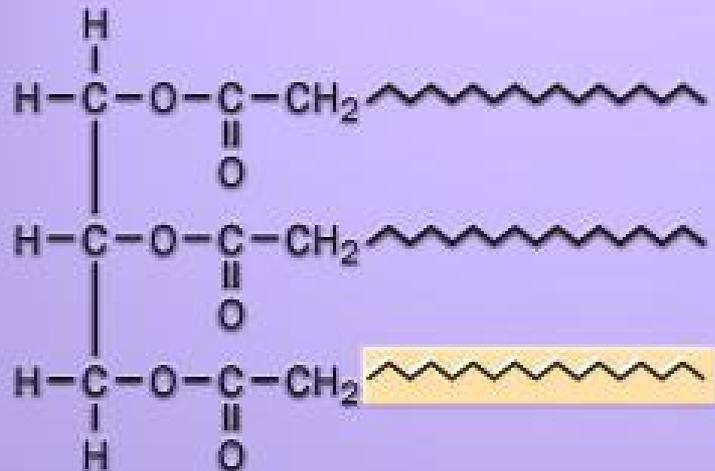
Glycerol



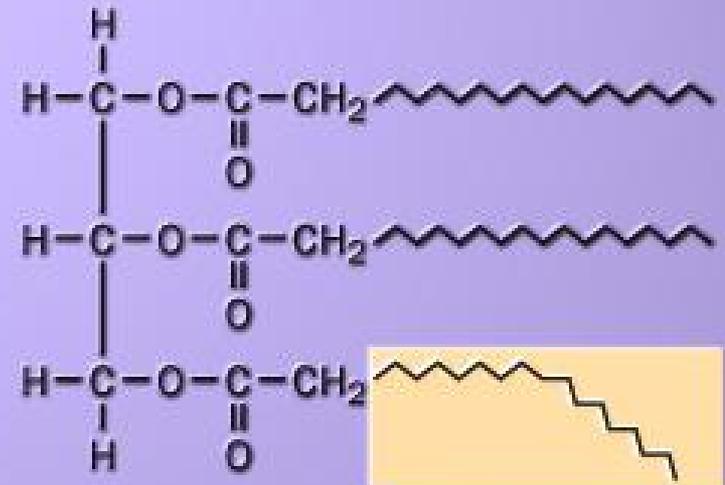
1-Stearoyl, 2-linoleoyl, 3-palmitoyl glycerol,  
a mixed triacylglycerol

## figure 11-2

**Glycerol and a triacylglycerol.** The mixed triacylglycerol shown here has three different fatty acids attached to the glycerol backbone. When glycerol has two different fatty acids at C-1 and C-3, the C-2 is a chiral center (p. 59).



**Fat**

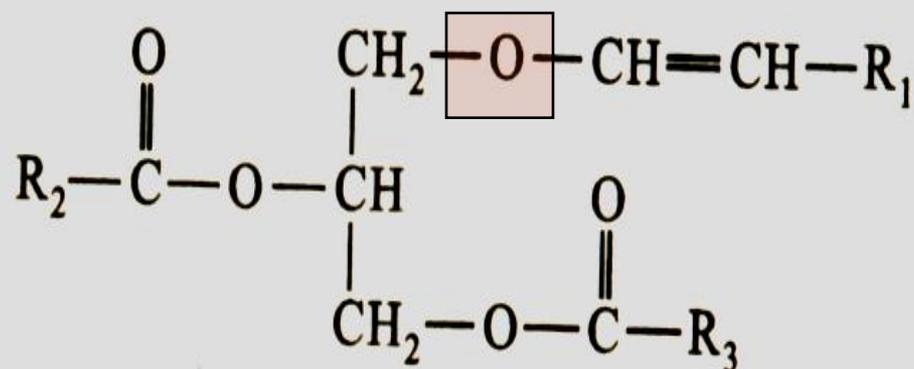
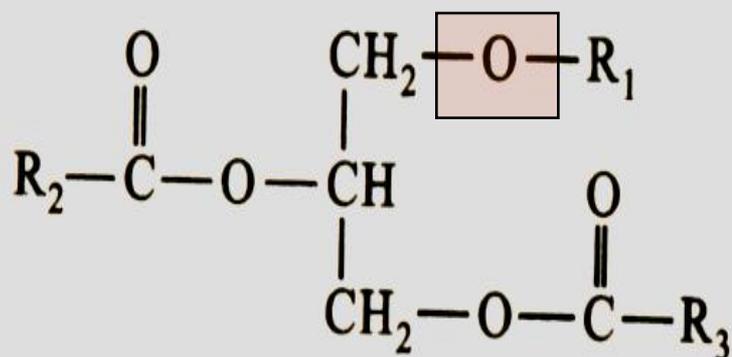


**Oil**

# Triglycerides

## (二) 烷醚酰基甘油

烷醚酰基甘油在自然界不很丰富,但分布广泛。分子结构与酰基甘油相似,甘油的一个C与烷基或烯基以醚键相连。



# （三）三酰甘油的物理和化学性质

## ■ 1. 物理性质

（1）颜色和气味 纯的三酰甘油是无色、无嗅、无味的稠性液体或蜡状固体。天然油脂的颜色来自溶于其中的色素物质（如类胡萝卜素）；气味少数是由于油脂中的挥发性短链脂肪酸所致，一般是由于非油脂成分引起的。

（2）密度和溶解度 三酰甘油的密度均小于 $1\text{g} / \text{cm}^3$ ，除极少数如肉豆蔻酰油（nutmeg oil）密度高达 $0.91\text{--}0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 。三酰甘油不溶于水微溶于低级醇，易溶于乙醚、氯仿、苯和石油醚。可被乳化。

（3）天然甘油三酯多数是混合物，没有明确的熔点，只有一个熔点范围，熔点的高低与含的脂肪酸链长短及烯键的多少有关。

表 2-4 几种膳食油脂的主要脂肪酸组成、熔点和碘值

油脂	熔点/℃	碘值	脂肪酸组成/(g 数/100g 总脂肪酸)				
			棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	其他
奶油(牛)	28~33	26~45	23~26	10~13	30~40	4~5	7~9 <sup>a</sup> , 4.6 <sup>b</sup>
牛油	40~50	31~47	24~32	14~32	35~48	2~4	2~3 <sup>a</sup> , 1~3 <sup>b</sup>
羊油	44~52	32~50	25 <sup>h</sup>	31	36	4.3	4.6 <sup>a</sup>
猪油	28~46	46~68	25~28	12~18	43~52	7~9	1~3 <sup>b</sup> , 2~3 <sup>f</sup>
沙丁鱼油	—	120~190	10~16	1~2	18	18	7 <sup>a</sup> , 12 <sup>b</sup> , 32 <sup>f</sup>
大豆油	-10~-16	122~134	7~10	2~5	22~30	50~60	5~9 <sup>c</sup> , 1~3 <sup>g</sup>
花生油	0~3	88~98	6~10	3~6	40~64	18~38	5~8 <sup>g</sup>
菜籽油	-10	94~103	3~10	3~10	14~29	12~24	1~10 <sup>e</sup> , 40~54 <sup>d</sup>
葵花籽油	-16~-18	129~136	10~13	10~13	21~39	51~68	
棉籽油	12~-13	103~111	17~23	1~3	18~44	34~55	
玉米油	-10~-20	111~128	8~13	1~4	24~50	34~61	0.6 <sup>c</sup> , 2 <sup>e</sup>
芝麻油	-4~-16	106~117	8~9	4~6	35~49	38~48	
可可油	27~34	33~42	24~25	34~36	38~40	2~3	

a. 豆蔻酸 b. 棕榈油酸 c. 亚麻酸 d. 芥子酸 e. 花生四烯酸 f. C<sub>20-22</sub>PUFA g. C<sub>20-24</sub>FA h. 未指出范围者为平均值

## 2、化学性质

(1) 水解与皂化 三酰甘油能在酸、碱或脂酶 (lipas。) 的作用下水解为脂肪酸和甘油。如果在碱溶液中水解，产物之一是脂肪酸的盐类 (如钠、钾盐)，俗称皂；油脂的碱水解作用称皂化作用 (saponification)：

**皂化1g油脂所需的 KOH mg数称为皂化值 (价)**

皂化值是三酰甘油中脂肪酸平均链长即三酰 (TG) 平均相对分子质量的量度。

$$\text{皂化值} = 3 \text{ mol KOH} / 1\text{molTG} = 3 \times 56 \times 1000 / \text{Mr}$$

式中 56是 KOH的 Mr；因此，中和1molTG 需要3mol KOH。

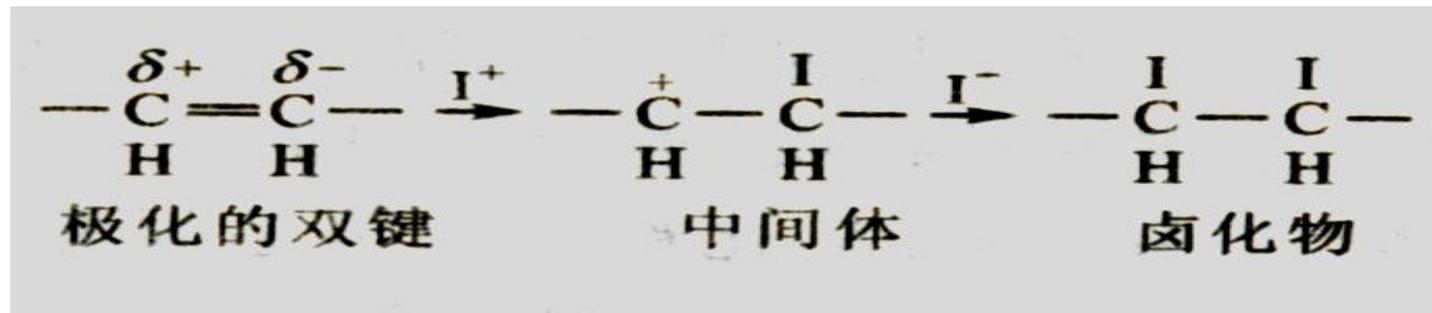


- 1948年以前，甘油几乎全部作为制皂工业的副产品获得的。甘油味甜，密度  $1.26 \text{ g}$ 此时 ( $20^\circ\text{C}$ )，熔点 $18^\circ\text{C}$ （但凝固点比熔点低得多），沸点  $182^\circ\text{C}/2.67 \text{ kPa}$ ，能与水或乙醇互溶，但不溶于乙醚、氯仿和苯。甘油可被过氧化氢氧化、形成二羟丙酮和甘油醛的混合物。甘油在脱水剂如硫酸氢钾存在下加热则脱水。生成具有刺激性臭味的气体丙烯醛，这是用于鉴定甘油的特征反应。

- **(2) 氢化和卤化（加成反应）** 油脂分子中的不饱和脂肪酸也和游离不饱和脂肪酸一样，能与氢或卤素起加成反应（addtion reaction）。
- 在催化剂如 Ni的存在下油脂中的双键与氢发生加成称氢化（hydrogenation）。氢化作用可以将液态的植物油转变成固态的脂，在食品工业中被用于制造人造黄油（margarin。）和半固体的烹调脂。
- 不饱和油脂与卤素中的溴或碘发生加成而成饱和的卤化脂，此过程称卤化（halogenation）。

卤化反应中吸收卤素的量反映不饱和键的多少。通常用碘值（价）（iedine value）来表示油脂的不饱和程度。

**碘值指100 g油脂卤化时所能吸收碘的克数。**



- **(3) 乙酰化 (acetylation)** 含羟脂肪酸（如蓖麻油酸）的油脂可与乙酸酐或其他酰化剂作用形成乙酰化油脂或其他酰化油脂。油脂的羟基化程度一般用乙酰化值（价）（acetylation number）表示。

**乙酰值指中和从1g乙酰化产物中释放的乙酰所需的KOHmg数。**

蓖麻油含 88%—94%的蓖麻油酸，因此它的乙酰价很高（124~150），但其他常见的油脂乙酰价在2和20之间。

- **(4) 酸败与自动氧化** 天然油脂长时间暴露在空气中会产生难闻的气味，这种现象称为酸败 (rancidity)。

酸败的原因上要是油脂的不饱和成分发生自动氧化 (autoxidation)，产生过氧化物并进而降解成挥发性醛、酮、酸的复杂混合物。其次是微生物的作用，它们把油脂分解为游离的脂肪酸和甘油，一些低级脂肪酸本身就有臭味，而且脂肪酸经系列酶促反应也产生挥发性的低级酮，甘油可被氧化成具有异臭的1, 2-环氧丙醛。

- 酸败程度一般用酸值 (价) (acid value) 来表示。

**酸值即是中和1克油脂中的游离脂肪酸所需的KOH 的mg数。**

## 为防止自动氧化

- 1、加入合成抗氧化剂如**丁化羟基苯甲醚** (butylated hydroxyanisole, BHA) 和 **2, 6-二叔丁基对甲酚**或称**丁化羟基甲苯** (butylated hydroxytoluene, BHT)
- 2、 **$\alpha$ -生育酚** ( $\alpha$ -tocopherol 维生素E) 等。植物油的抗自动氧化能力比动物油脂强，就是因为存在天然的  $\alpha$ -生育酚和  $\beta$ -胡萝卜素。
- 3、**排除氧气** (真空、充氮)，降低温度 (冷藏)，消去其他促进自动氧化的因素 (如光、高能辐射) 也能防止和延缓酸败发生。



- 油脂自动氧化的结果之一是形成粘稠、胶状乃至固化的聚合物。油漆、涂料成分中的高不饱和油也称干性油（如我国特有的桐油、南美的亚麻子油）在干燥过程中变硬就是这种聚合作用的结果。



PCouse/小编提醒：用生桐油、虫胶漆或清漆等涂料，刷家具表面

## （四）蜡

■ 蜡 (wax) 是长链脂肪酸和长链一元醇或固醇形成的酯。长链是指烃基碳数为16或16以上者。简单蜡酯的通式为 $RCOOR'$ 。

■ 实际上天然的蜡是多种蜡酯的混合物，还常含有烃类以及二元醇，羟基醇和二元醇的酯。蜡分子含一个很弱的极性头（酯基部分）和一个非极性尾（一般为两条长烃链），因此蜡完全不溶于水。蜡的硬度由烃链的长度和饱和度决定。

- (1) 蜂蜡 (beewax) 是挂建造蜂巢的物质, 完全不透水, 熔点为 $60\sim 82^{\circ}\text{C}$ 。总脂肪酰中 25%是羟基酰, 其中有 14-羟棕榈酸, 10%—14%是烃类, 以  $\text{C}_{31}$ 为主。
- (2) 白蜡 (Chinese, wax) 也称中国虫蜡, 是胭脂虫属的一种昆虫(俗称白蜡虫)所分泌的蜡。
- (3) 鲸蜡 抹香鲸鲸油含的蜡。
- (4) 羊毛脂, 羊毛表面上的蜡。
- (5) 巴西棕榈蜡, 很高的经济价值。

# 蜂蜡及产品



# 五、磷脂（phospholipid）

磷脂包括甘油磷脂和鞘磷脂两类；它们主要参与细胞膜系统的组成，少量存在于细胞的其他部位。

甘油磷脂是第一大类膜脂，鞘脂类（包括鞘磷脂和鞘糖脂）是第二大类膜脂。

（一）甘油磷脂的结构

（二）甘油磷脂的一般性质

（三）几种常见的甘油磷脂

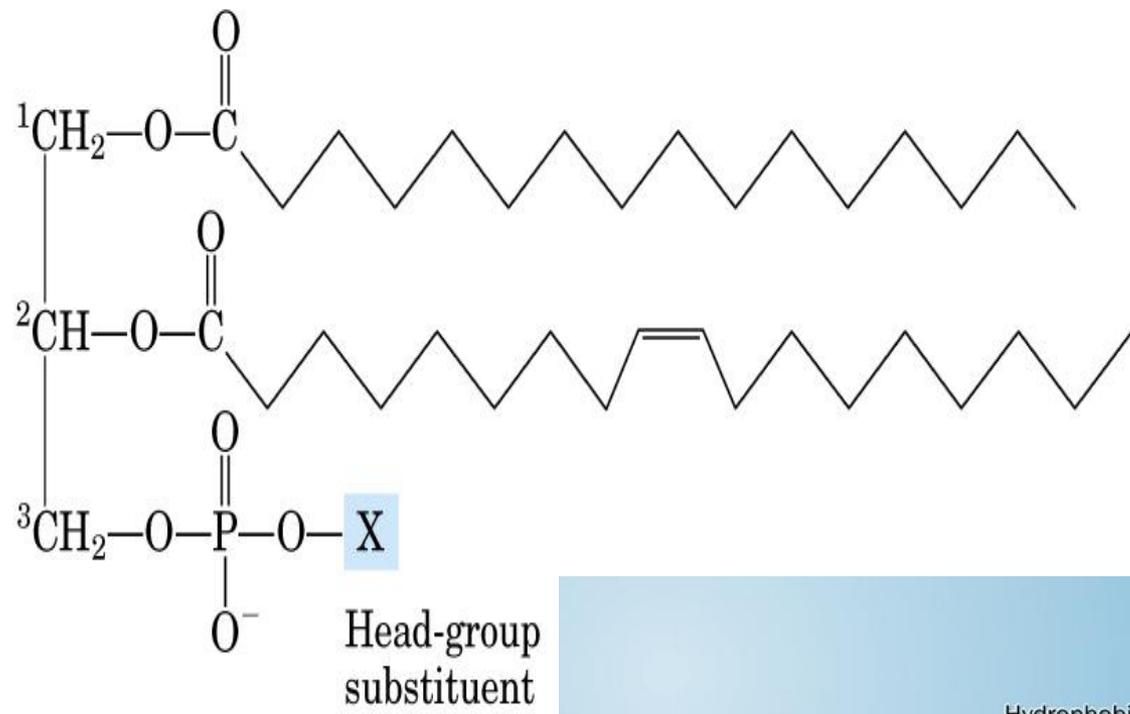
（四）醚甘油磷脂

（五）鞘磷脂

# (一) 甘油磷脂的结构

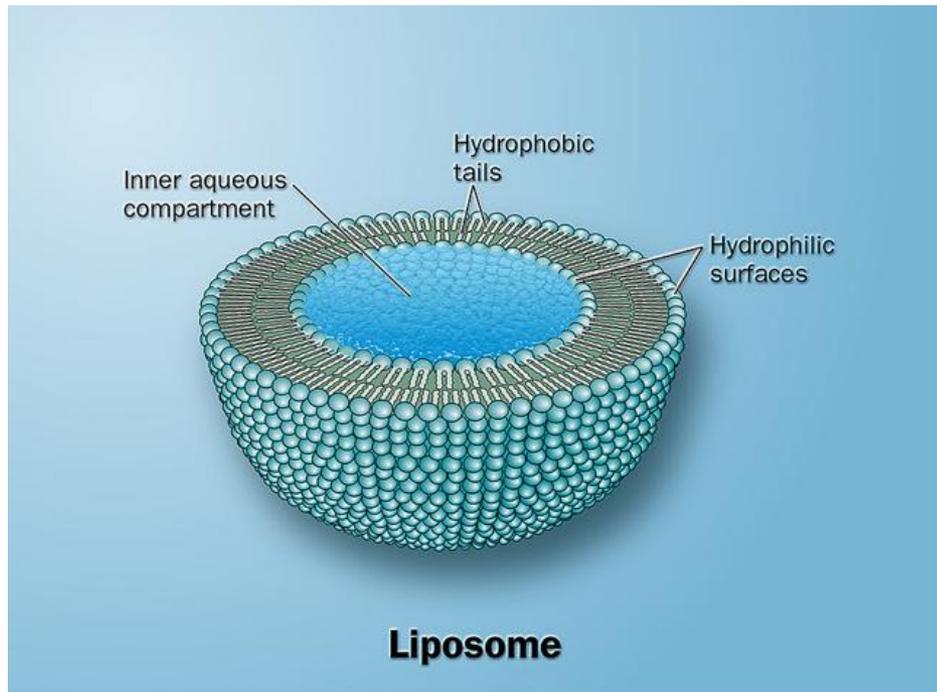
- 甘油磷脂 (glycerophospholipid, ) 也称磷酰甘油酯。最简单的磷酰甘油酯是由sn-甘油-3-磷酸 (图) 衍生而来的。它是一个最简单的甘油磷脂, 是其他甘油磷脂的母体化合物。磷脂酸少量地存在于大多数生物体内, 是甘油磷脂生物合成的重要中间物。磷脂酸的磷酸基进一步被一个极性醇 (X-OH) 酯化, 形成各种常见的甘油磷脂。

Glycerophospholipid  
(general structure)



Saturated fatty acid  
(e.g., palmitic acid)

Unsaturated fatty acid  
(e.g., oleic acid)

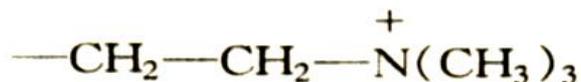


甘油磷脂的结构：磷酸分子上的羟基被酯化可以形成各种甘油磷脂。

X 的名称

极性头基中 X 部分的结构

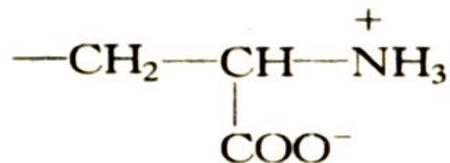
胆碱



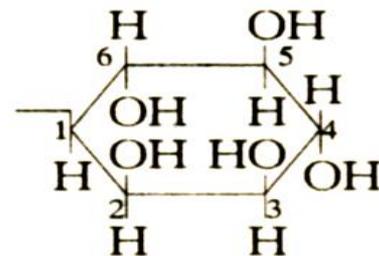
乙醇胺



丝氨酸

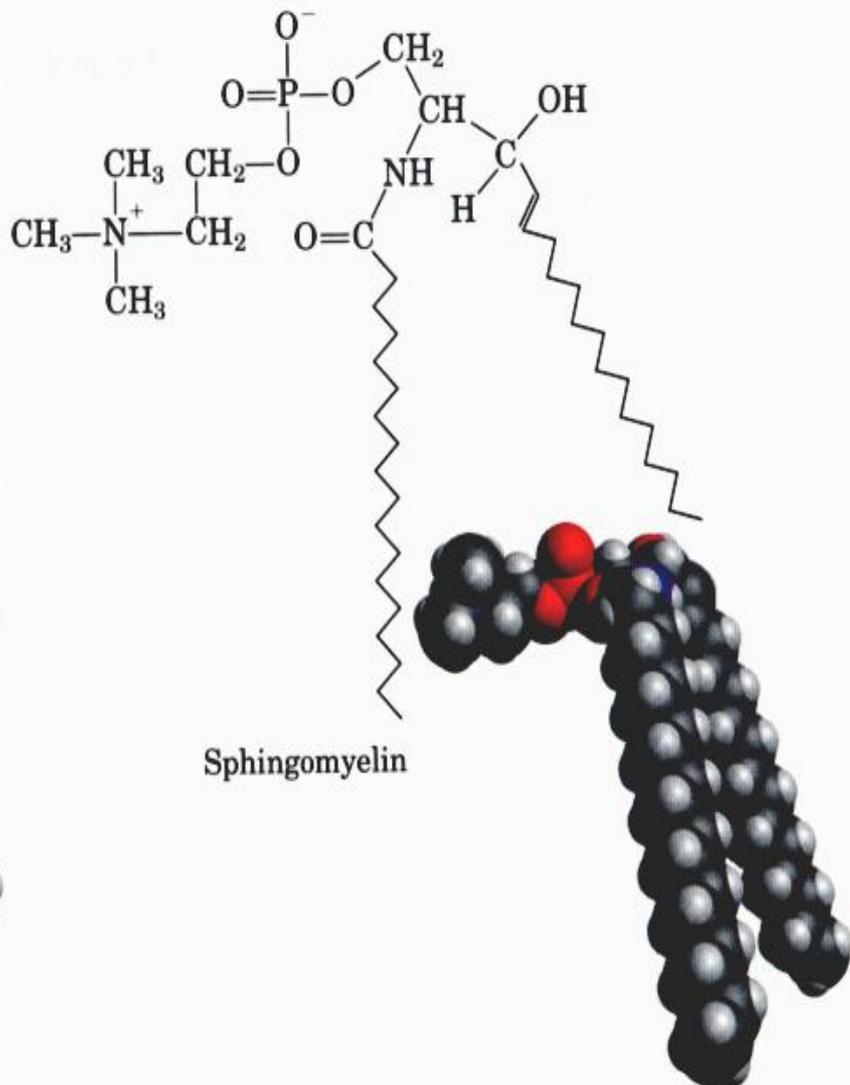
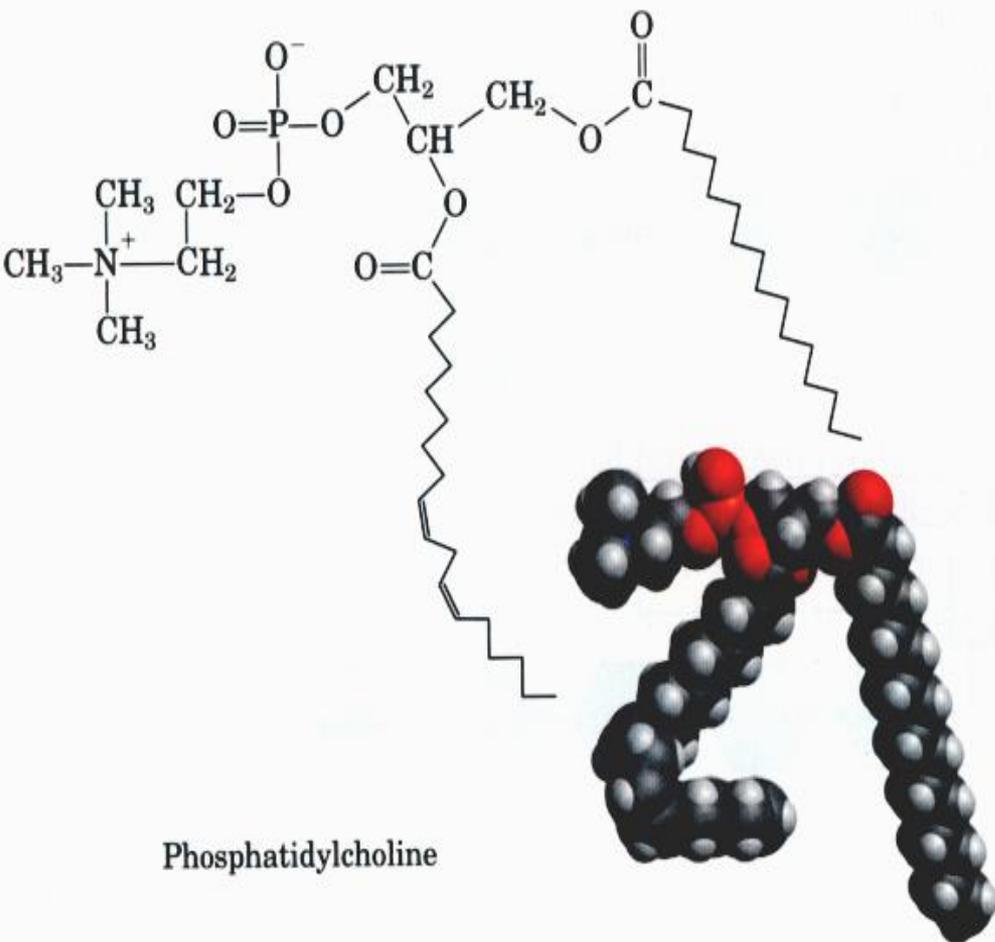


1D-肌醇



(1D 指逆时针方向编号)

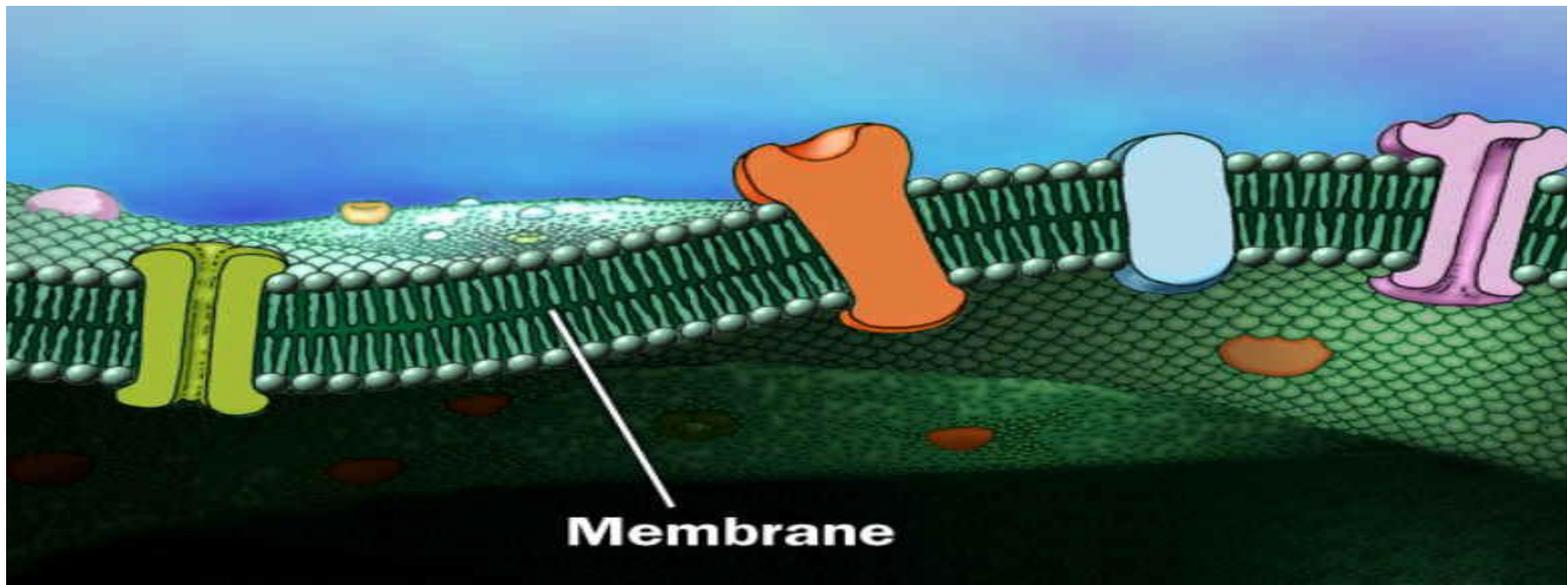




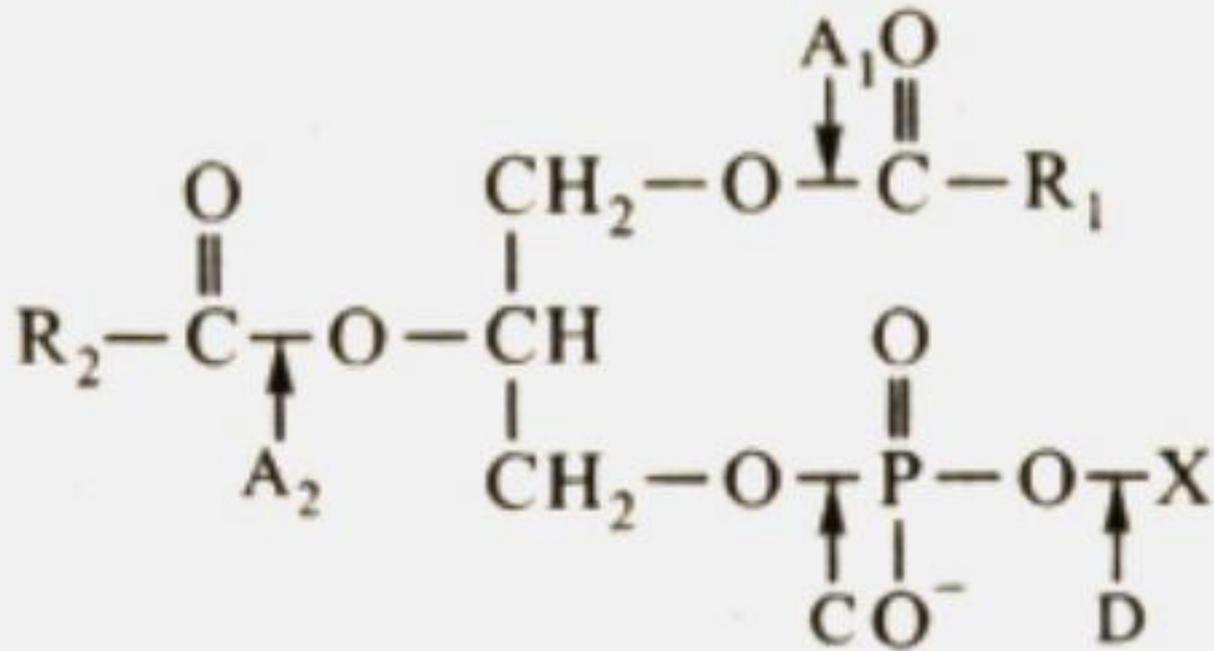
## （二）甘油磷脂的一般性质

纯的甘油磷脂为白色蜡状固体。暴露于空气中由于多不饱和脂肪酸的过氧化作用，磷脂颜色逐渐变暗。甘油磷脂溶于大多数含少量水的非极性溶剂，但难溶于无水丙酮。用氯仿-甲醇混合液可从细胞和组织中提取磷脂。

磷脂属于两亲脂质，是成膜分子，在水中能形成双分子层的微囊。



- 甘油磷脂的酯键和磷酸二酯键能被磷脂酶（phospholipase）专一地水解。这些脂酶根据它们所水解的键分别命名为磷脂酶A1，A2，C 和 D：磷脂酶A1广泛分布于生物界；磷脂酶A2主要存在于蛇毒，蜂毒和哺乳类胰脏（酶原形式）；磷脂酶C来源于细菌及其他生物组织；磷脂酶D存在于高等植物中。



磷脂酶A1、A2、C、D的酶切位点

- 磷脂酶A1 或A2 分别专一地除去甘油磷脂sn-1位或sn-2位上的脂肪酸，生成的仅含一个脂肪酸的产物称溶血甘油磷脂（lysophosphoglyceride）如溶血磷脂酰乙醇胺。



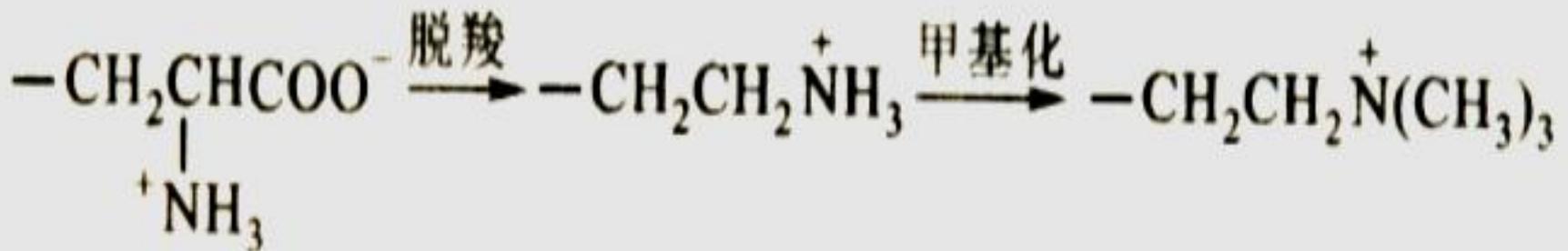
- 它们是体内甘油磷脂代谢的中间产物，但在细胞或组织中含量很小，如果浓度高，则将对膜造成毒害。因为溶血甘油磷脂是一种很强的表面活性剂，能使细胞膜如红细胞膜溶解。菱背响尾蛇和印度眼镜蛇的蛇毒含磷脂酶 A2。在印度眼镜蛇每年毒死数千人。



### (三) 几种常见的甘油磷脂

- (1) 磷脂酰胆碱 也称卵磷脂 (lecithin)。 名称为1, 2-二酰基-Sn-甘油-3-磷酸胆碱。它和磷脂酰乙醇胺两个是细胞膜中最丰富的脂质。乙酰化的胆碱, 乙酰胆碱 (acetylcholine, 是一种神经递质, 与神经冲动的传导有关。卵磷脂和胆碱被认为有防止脂肪肝形成的作用。卵磷脂在蛋黄和大豆中特别丰富, 食品工业中广泛用作乳化剂。工业用卵磷脂主要是作为大豆油精炼过程中的副产品获得。

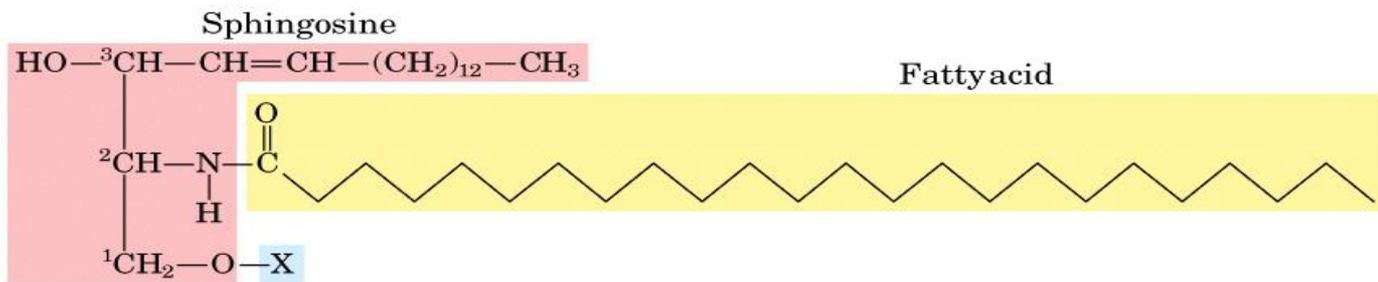
- (2) 磷脂酰乙醇胺 也称脑磷脂。后一名称有时也包括磷脂酰丝氨酸在内。
- (3) 磷脂酰丝氨酸 (phosphatidylserine) 血小板膜中带负电荷的酸性磷脂，主要是磷脂酰丝氨酸，称血小板第三因子。当血小板因组织受损而被激活时，膜中的这些磷脂转向外侧，作为表面催化剂与其他凝血因子一起致使凝血酶原活化。
- 磷脂酰丝氨酸与磷脂酰乙醇胺、磷脂酰胆碱的含氮碱 (-X) 之间的关系如下：



## （五）鞘磷脂

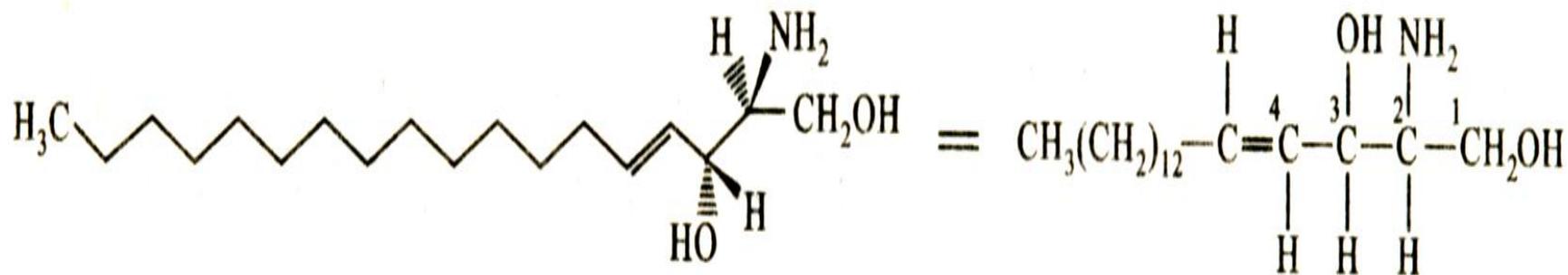
- 鞘磷脂（sphingomyelin）即鞘氨醇磷脂（phosphosphingolipid），在高等动物的脑髓鞘和红细胞膜中特别丰富，也存在于许多植物种子中。鞘磷脂由鞘氨醇、脂肪酸和磷酸胆碱（少数是磷酸乙醇胺）组成。

Sphingolipid  
(general  
structure)



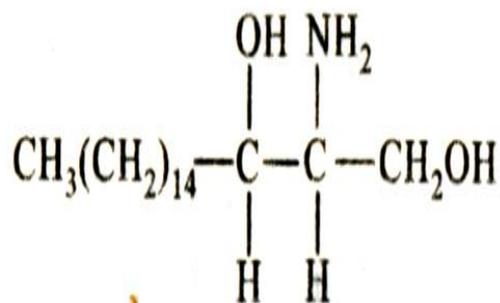
Name of sphingolipid	Name of X	Formula of X
Ceramide	—	— H
Sphingomyelin	Phosphocholine	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—P—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{O}^- \end{array}$
Neutral glycolipids Glucosylcerebroside	Glucose	
Lactosylceramide (a globoside)	Di-, tri-, or tetrasaccharide	
Ganglioside GM2	Complex oligosaccharide	

(1) 鞘氨醇 (sphingosine) 至今发现的鞘氨醇已有60多种。哺乳动物的鞘磷脂中最常见的是18碳不饱和的4-烯鞘氨酸 (4-sphinganine), 常称D-鞘氨醇 (D-sphinganine), 其次为饱和的二氢鞘氨醇和4-羟二氢鞘氨醇, 又称植物鞘氨醇 (phytosphingosine), 它们的结构见下面:

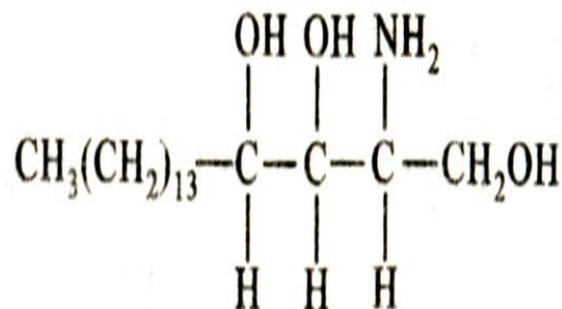


### D-鞘氨醇

(反式-D-赤藓糖型-2-氨基-4-十八碳烯-1,3-二醇)



二氢鞘氨醇



植物鞘氨醇

## 六、糖脂

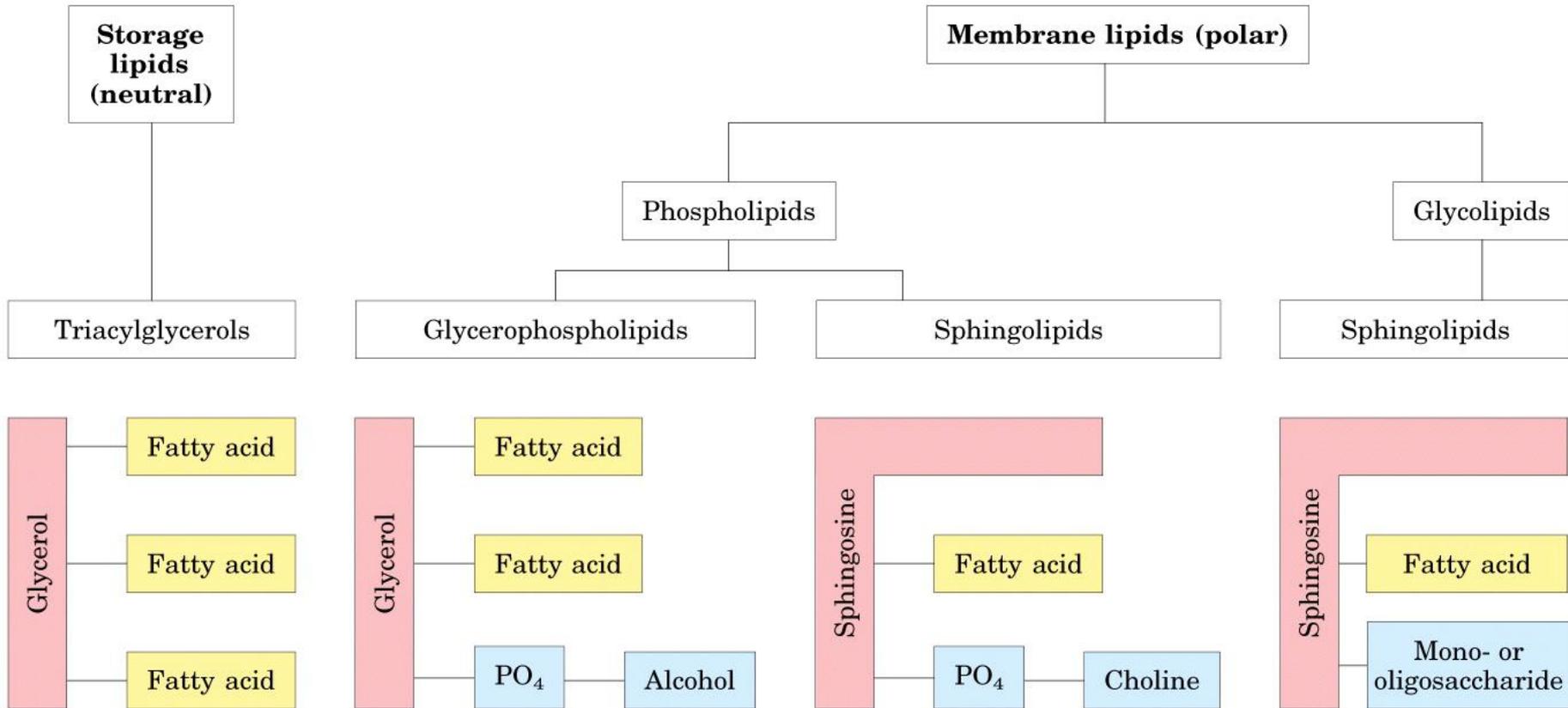
糖脂是指糖通过其半缩醛羟基以及糖苷键与脂质连接的化合物。植物的鞘糖脂虽含糖基，但它不是以糖苷键与脂质相连，因此不应归为糖脂类。鉴于脂质的不同，糖脂可分为鞘糖脂和甘油糖脂等。

(一) 鞘糖脂

(二) 甘油糖



# 脂类的总结



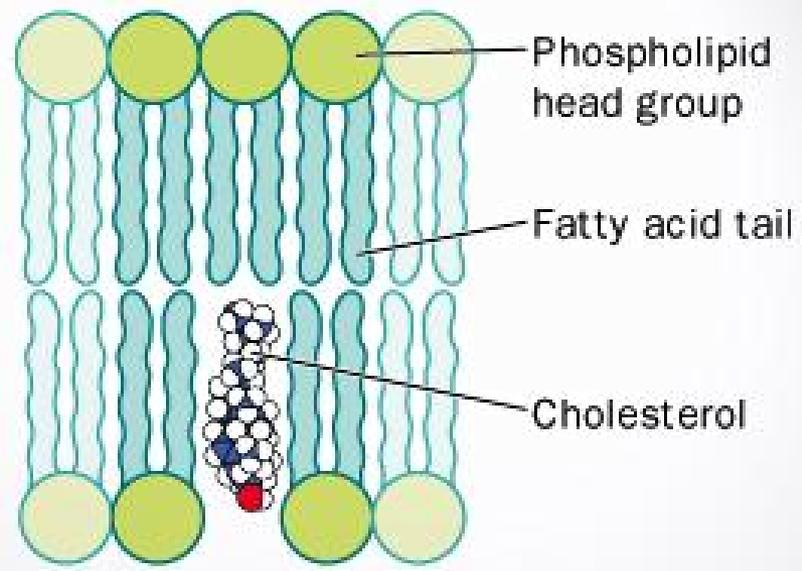
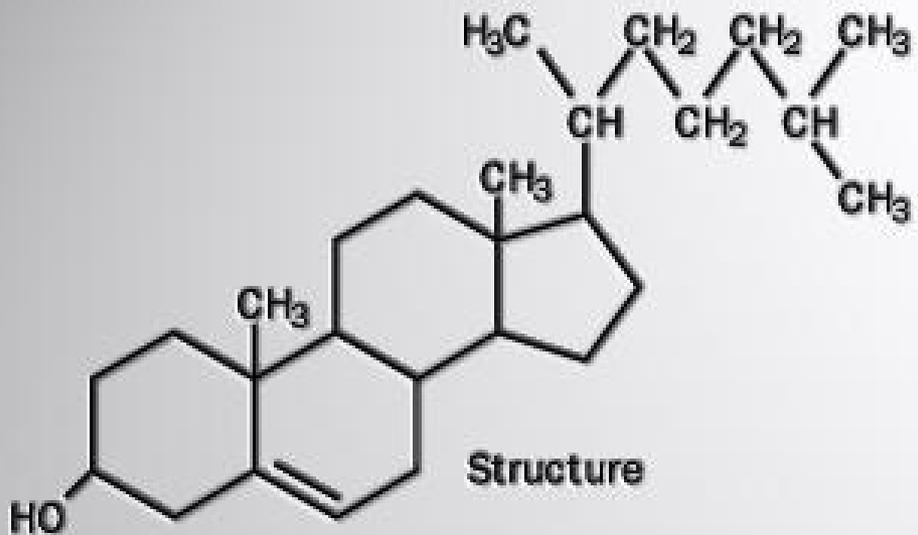
# 七、类固醇

(一) 类固醇

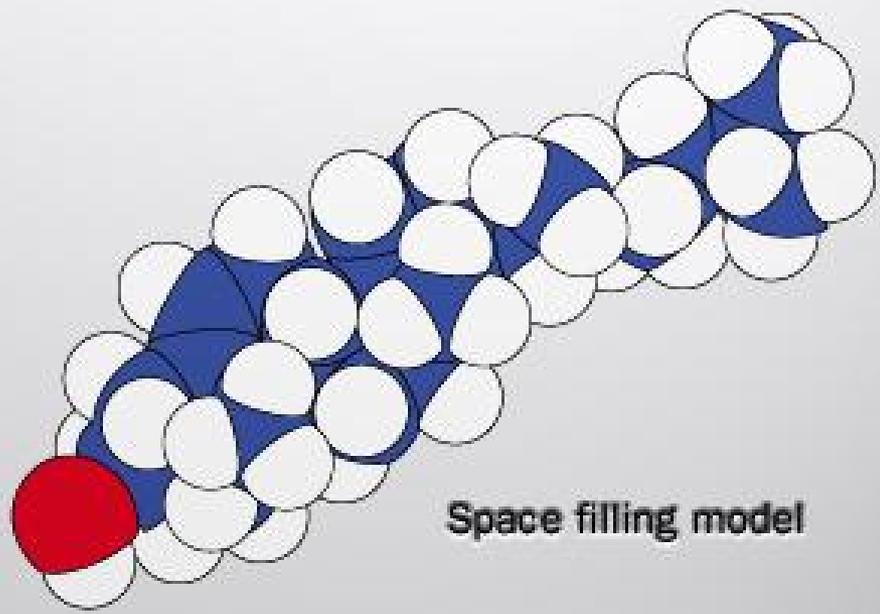
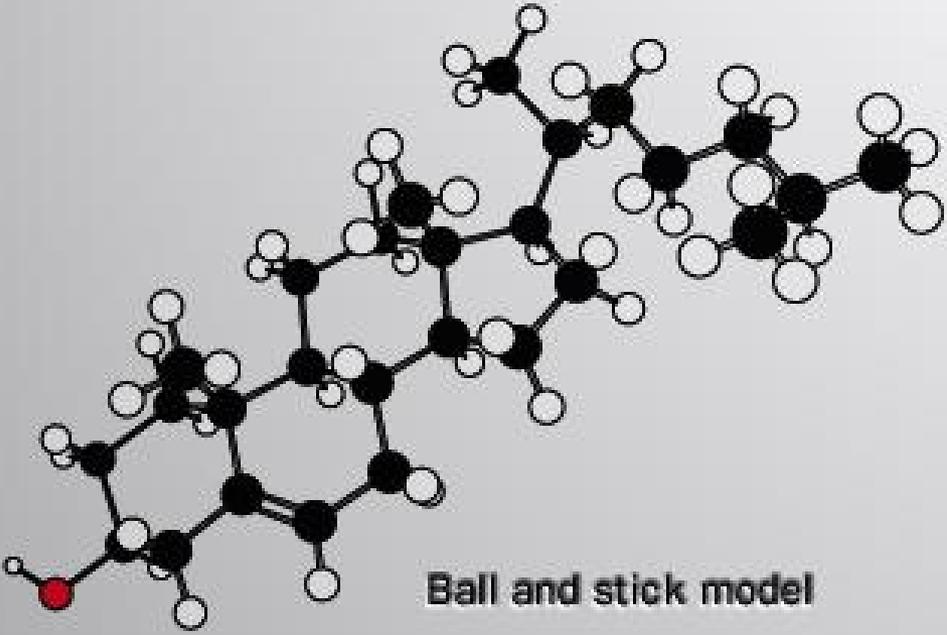
(二) 胆固醇和非动物固醇

(三) 固醇衍生物

# Cholesterol



Plasma membrane

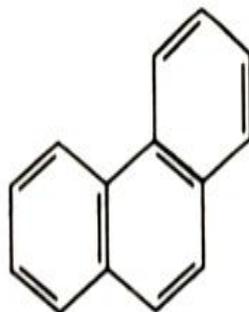


# (一) 类固醇

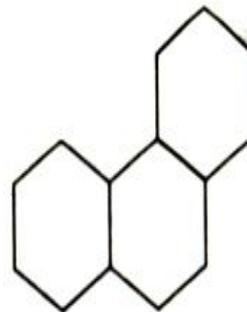
1、类固醇  
也称甾体化合物，这类化合物的结构以环戊烷多氢菲为基础。



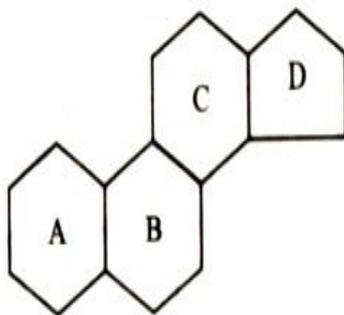
环戊烷



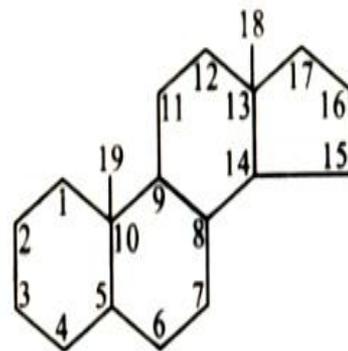
菲



多氢菲



环戊烷多氢菲



甾核

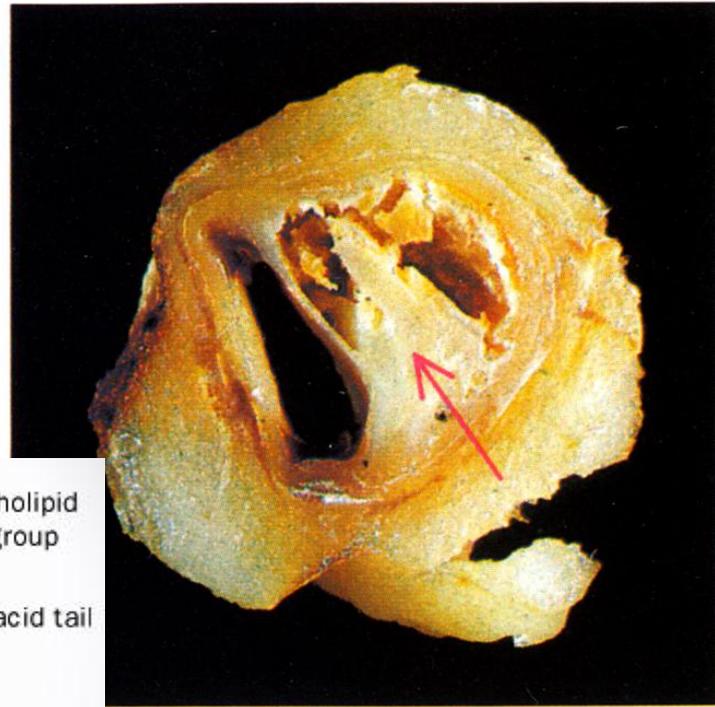
图 2-14 环戊烷多氢菲和甾核的结构

## （二）胆固醇和非动物固醇

- 类固醇中有一大类称为固醇或甾醇化合物，其结构特点是在甾核的C3上有一个羟基，C17碳上有一个含8—10个碳原子的烃链。固醇类存在于大多数真核细胞膜中，但细菌不含固醇类。固醇可以游离存在也可以以酯存在。

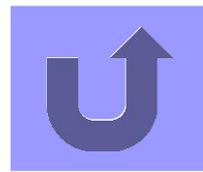
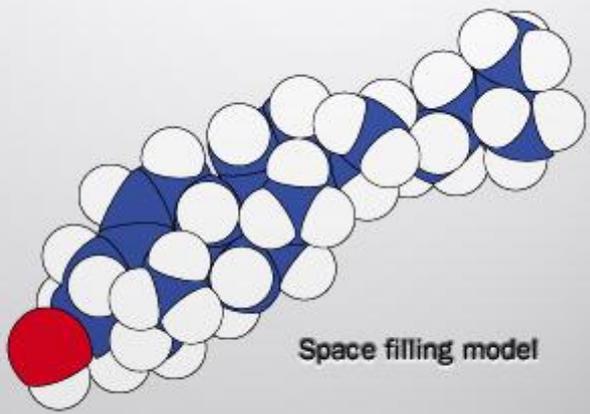
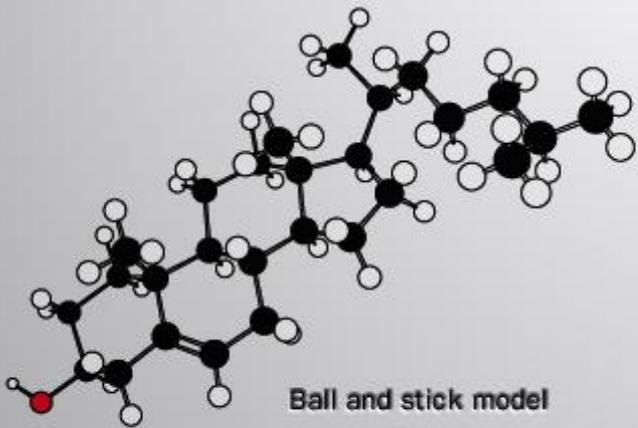
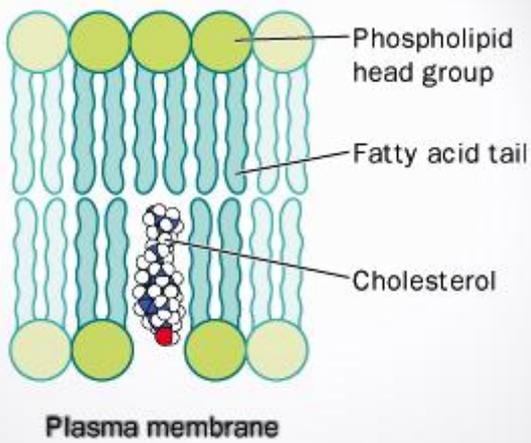
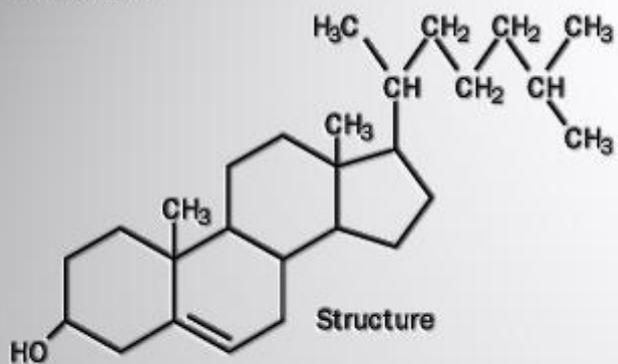
- 1、胆固醇：动物中最常见的固醇，多存在于脑、肝、肾和蛋黄中。
- 胆固醇可以在人体内自我合成，也可由膳食提供。胆固醇的生理功能是1、参与细胞膜的组成，2、转化成维生素D，3、转化成胆汁酸盐，4、转化成性激素。胆固醇既是生理所必需，而又不能过多。胆结石症的结石组要成分是胆固醇。与动脉硬化有关。
- 除胆固醇外动物体内还含有其它种类的固醇，如羊毛固醇、胆甾烷醇、粪固醇等。
- 2、非动物固醇：植物含胆固醇极少，但含有其他固醇。如谷固醇、豆固醇，微生物体内的麦角固醇等。

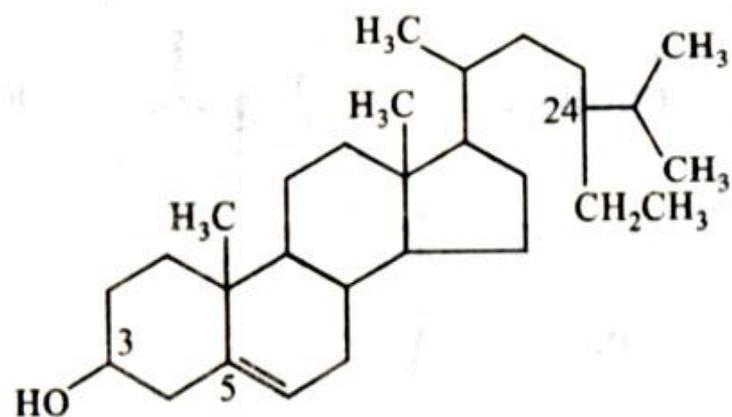
# 胆固醇及非动物固醇的结构



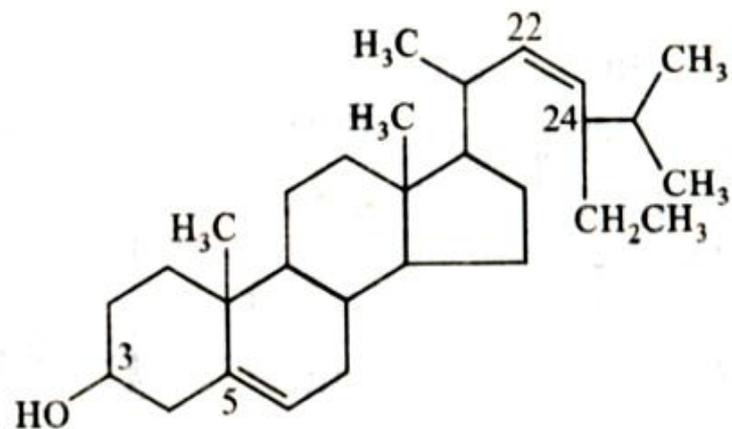
5 mm

Cholesterol

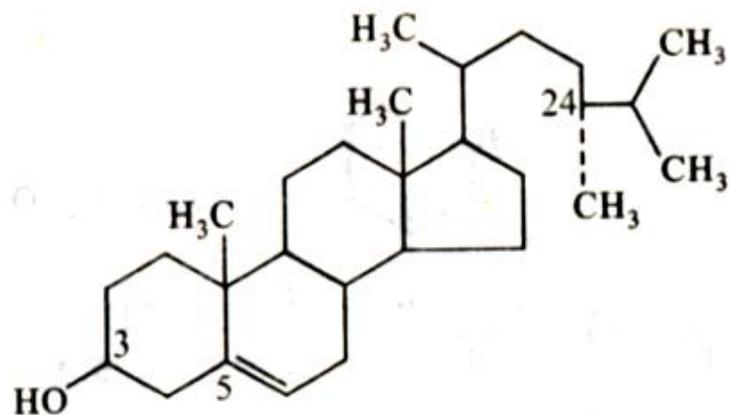




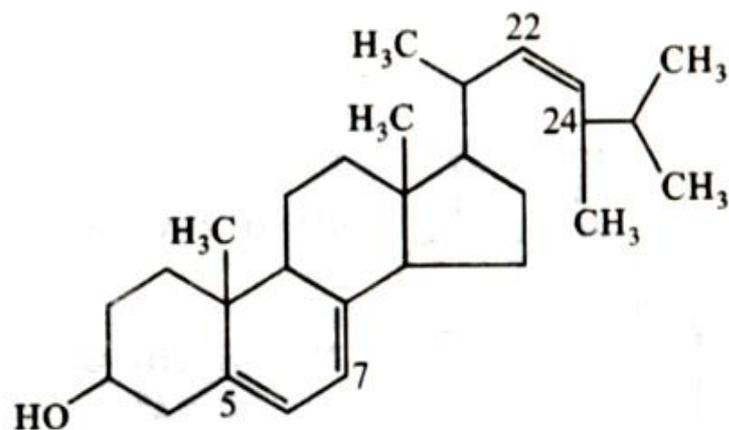
$\beta$ -谷固醇(24- $\beta$ -乙基胆固醇)



豆固醇(24  $\beta$ -乙基-5,22-胆甾二烯-3  $\beta$ -醇)



菜油固醇(24  $\alpha$ -甲基-5-胆甾烯-3  $\beta$ -醇)



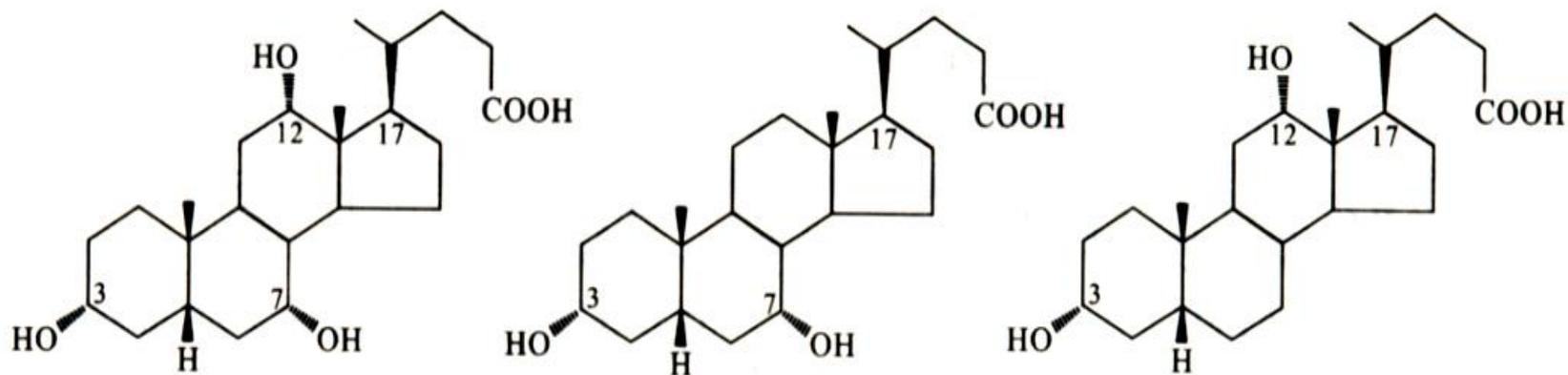
麦角固醇(24  $\beta$ -甲基-5,7,22-胆甾三烯-3  $\beta$ -醇)

图 2-17 几种植物固醇和真菌固醇

## （三）固醇衍生物

固醇衍生物是动物体内将胆固醇转化为其他的甾体化合物。

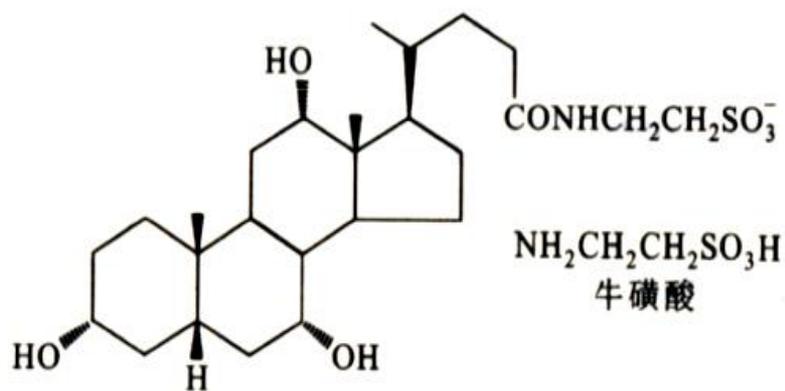
- 1、固醇类激素：雄激素、雌激素、孕酮、糖皮质激素、盐皮质激素。
- 2、维生素D
- 3、胆汁酸
- 4、其他物质：植物中的某些皂甙、昆虫蜕皮激素、蟾毒素等。



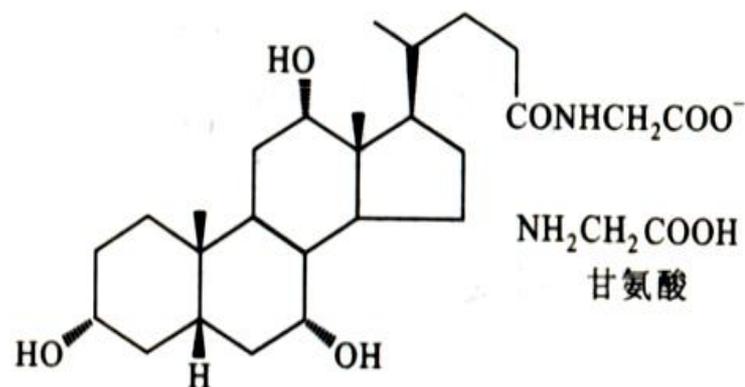
胆酸 ( $3\alpha, 7\alpha, 12\alpha$ -  
三羟- $5\beta$ -胆烷酸)

鹅胆酸 ( $3\alpha, 7\alpha$ -  
二羟- $5\beta$ -胆烷酸)

脱氧胆酸 ( $3\alpha, 12\alpha$ -  
二羟- $5\beta$ -胆烷酸)

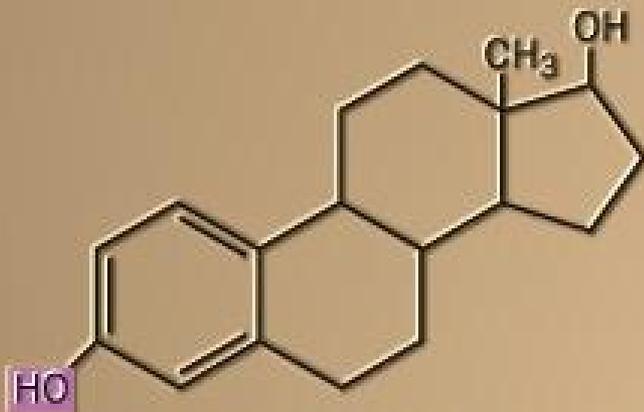


牛磺胆酸

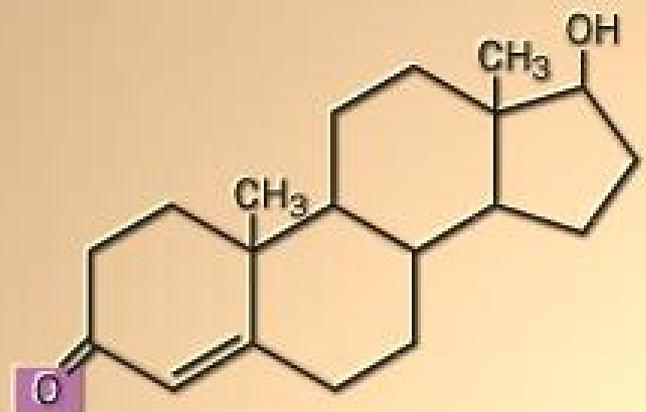


甘氨酸胆酸

图 2-18 胆汁酸和结合胆汁酸



**Estradiol** is a female sex hormone



**Testosterone** is a male sex hormone

## Steroid

# 八、脂蛋白

脂蛋白（lipoprotein）是由脂质和蛋白质以非共价键结合而成的复合物。脂蛋白广泛存在与血液中，因此称为血浆脂蛋白。细胞膜内的脂蛋白称为细胞脂蛋白。

- （一）血浆脂蛋白的分类
- （二）血浆脂蛋白的结构与功能

# （一）血浆脂蛋白的分类

- 大多数脂质在血液中的运转是以脂蛋白复合体形式进行的。血浆中的脂质和蛋白质含量是相对固定的，而脂蛋白的密度与复合体中的脂质和蛋白质的相对含量有关。复合体的蛋白质含量越高脂质越少，复合体的密度越高。因此，根据复合体的密度可以将脂蛋白分为：
  - 乳糜微粒 (chylomicron)、
  - 极低密度脂蛋白 (very low density lipoprotein VLDL)、
  - 中密度脂蛋白 (intermediate density lipoprotein IDL)、
  - 低密度脂蛋白 (low density lipoprotein LDL)、
  - 高密度脂蛋白 (high density lipoprotein HDL)。

## （二）血浆脂蛋白的结构与功能

血浆脂蛋白都是球形颗粒，由一个疏水脂（甘油三酯和胆固醇酯）组成核心和一个极性脂（磷脂和游离胆固醇）与载脂蛋白参与的外壳构成。

乳糜微粒是由小肠上皮细胞合成。功能是：从小肠转运三酰甘油、胆固醇到血液和其他组织。

VLDL在肝脏中合成，功能是：从肝脏运送三酰甘油和胆固醇到各靶组织。

### IDL可被直接吸收。

LDL是血液中胆固醇的主要载体。主要功能：转运胆固醇到外周组织。

HDL在肝脏和小肠中合成，收集转运靶组织中的胆固醇、磷脂到血浆中。

经研究，脂蛋白代谢不正常是造成动脉硬化的主要原因，血浆中的LDL水平高而HDL水平低的个体易患心血管病。

# 八、脂质的提取、分离与分析

脂质存在于细胞、细胞外的体液如血浆、胆汁、乳和肠液中。欲研究某一特定部分（如红细胞、脂蛋白或线粒体）的脂质，首先须将这部分组织或细胞分离出来。由于脂质不溶于水，从组织中提取和随后的分级分离都要求使用有机溶剂和某些特殊技术，这与纯化水溶性分子如蛋白质和糖是很不相同的。

### (一) 脂质的有机溶剂提取

- 非极性脂质（三酰甘油、蜡和色素等）用乙醚、氯仿或本等很容易从组织中提取出来，在这些溶剂中不会发生因疏水作用引起的脂质聚集。

- 膜脂（磷脂、糖脂、固醇等）要用极性有机溶剂如乙醇或甲醇提取，种溶剂既能降低脂质分子间的疏水作用，又能减弱膜脂与膜蛋白之间的氢键结合和静电相互作用。常用这的提取剂（extractant）是氯仿、甲醇和水（1：2：0.8，V / V / V）的混合液。

## (二) 脂质的色谱分离

被提取的脂质混合物可采用色谱（层析）方法进行分级分离。

### （三）混合脂肪酸的气液色谱分析

- 气液色谱（GLC）可用于分析分离混合物中的挥发性成分。除某些脂质具有天然挥发性外，大多数脂质沸点很高，6碳以上的脂肪酸沸点都在 $200^{\circ}\text{C}$ 以上。因此进行分析前必须先将脂质转变为衍生物以增加它们的挥发性（即降低沸点）。

### (四) 脂质结构的测定

某些脂质对在特异条件下的降解特别敏感，例如三酰甘油，甘油磷脂和固醇酯中的所有酯键连接的脂肪酸只要用温和的酸或碱处理则被释放。而鞘脂中的酰胺键连接的脂肪酸需要在较强的水解条件下才能被释放。专一性水解某些脂质的酶也被用于脂质结构的测定。



# 思考

- **本章节所付习题作为思考题。**