

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第2章 脂质



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

一、引言

(一) 脂质的定义

脂质是低溶于水，高溶于非极性溶剂的有机分子。

(二) 脂质的分类

按照化学组成可分为：

1. 单纯脂质：主要有甘油三酯和蜡；
2. 复合脂质：主要有磷脂和糖脂；
3. 衍生脂质：主要有取代烃，固醇类，萜和其他脂质。

按照极性可分为非极性脂质和4类极性脂质（参见表2-1）

非极性脂质：水不溶，不能形成单分子层。如胆甾烷、长链脂肪酸和长链一元醇形成的酯等。

I 类极性脂质：能参入膜，但自身不能形成膜，如三酰甘油、胆固醇等；

II 类极性脂质：能形成膜，如磷脂和鞘糖脂；

III 类极性脂质：具可溶性，如脂肪酸盐、胆质酸盐、皂苷等。III A类有长链脂肪酸的盐；阴离子、阳离子和非离子去污剂；溶血磷脂酸；脂酰CoA等。III B类有胆汁酸、皂苷等。

(三) 脂质的生物学作用

1. 贮存能量；
2. 构成体质；
3. 生物活性物质。

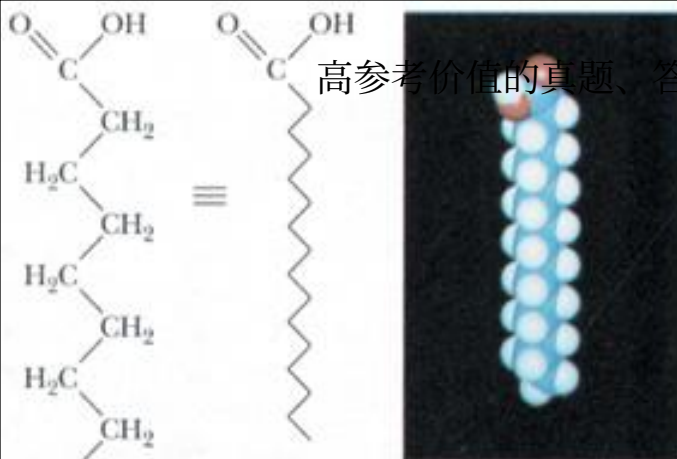
二、脂肪酸

(一) 脂肪酸的种类(见表2-2)

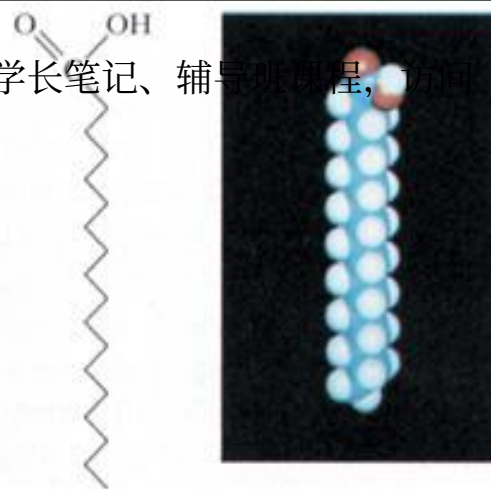
其中棕榈酸 (16: 0)、硬脂酸 (18: 0)、棕榈油酸 (16: 1, Δ^9)、油酸 (18: 1, Δ^9)、芥子酸 (22: 1, Δ^{13})、亚油酸 (18: 2)、 α -亚麻酸 (18: 3, $\Delta^{9, 12, 15}$)、 γ -亚麻酸 (18: 3, $\Delta^{6, 9, 12}$)、花生四烯酸 (18: 3, $\Delta^{5, 8, 11, 14}$)、EPA (20: 5, $\Delta^{5, 8, 11, 14, 17}$) 和DHA (22: 6, $\Delta^{4, 7, 10, 13, 16, 19}$) 等较重要。

(二) 天然脂肪酸的结构特点

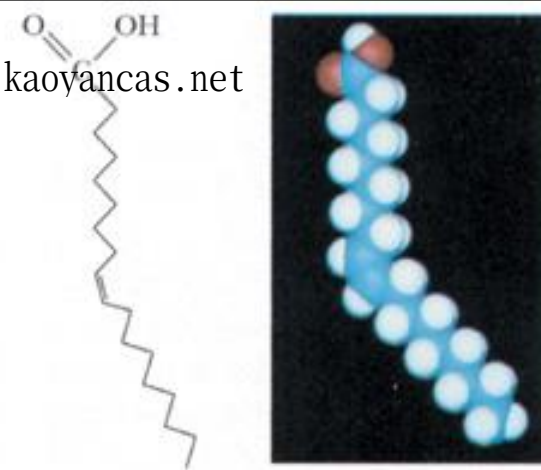
1. 碳原子数多为偶数；
2. 单不饱和脂肪酸的双键多在第9位, 第2和第3个双键多在第12和第15位；
3. 双键多为顺式, 少数为反式。



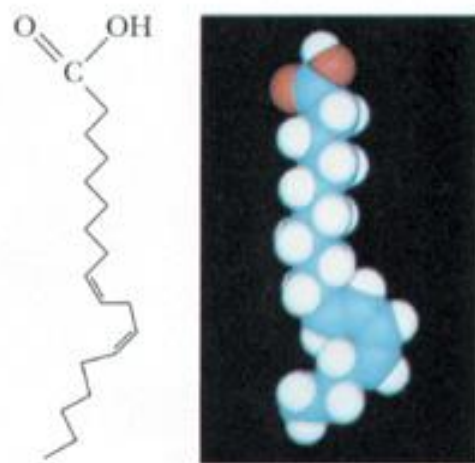
Palmitic acid



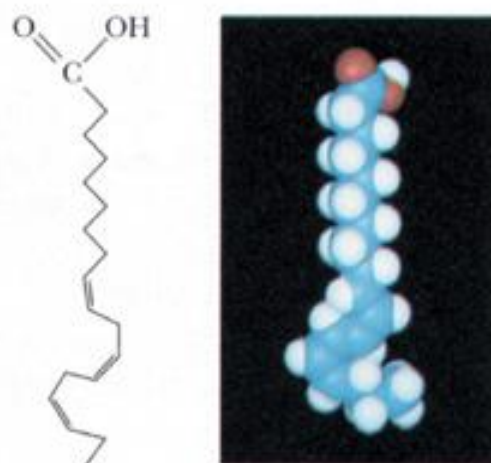
Stearic acid



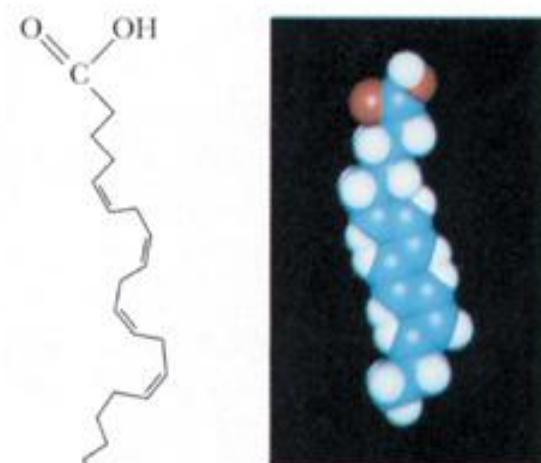
Oleic acid



Linoleic acid



α-Linolenic acid



Arachidonic acid

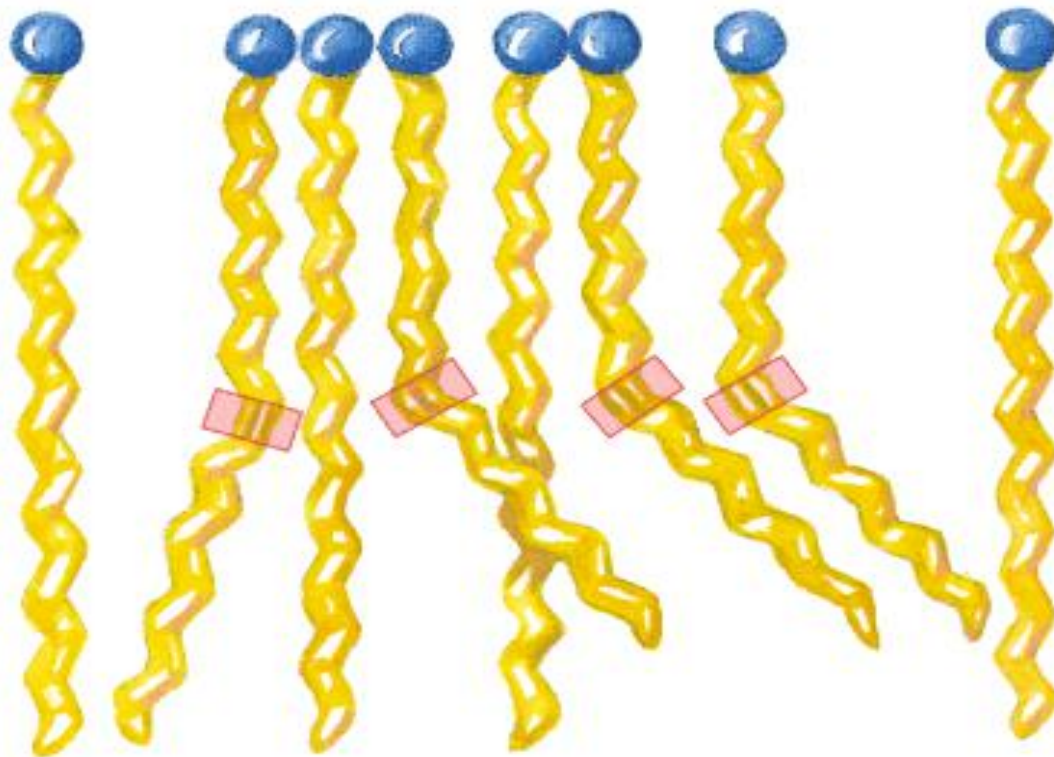
(三) 脂肪酸的理化性质

链长则在水中的溶解度低；双键多则熔点低；顺式异构体的熔点比反式异构体低；可以发生氧化，加成等化学反应。



Saturated
fatty acids

(c)



Mixture of saturated and
unsaturated fatty acids

(d)

(四) 脂肪酸盐和乳化作用

脂肪酸盐有亲水部分和疏水部分，可以使脂类形成小滴，分散到水中，可以作为去污剂使用，也可以用于生化实验，分离膜蛋白会使蛋白质变性失活。

(五) 多不饱和脂肪酸 (PUFA)

亚油酸是 ω -6家族PUFA的原初成员，也是二十碳烷化合物的前体， **α -亚麻酸**是 ω -3家族PUFA的原初成员， **ω -6家族**PUFA可降低血清胆固醇， **ω -3家族**PUFA可显著降低血清甘油三酯，防治神经、视觉和心脏疾病，人类可能缺乏 ω -3家族PUFA。EPA(20碳五稀酸)和DHA(22碳六稀酸)有保健价值。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

(六) 类二十碳烷

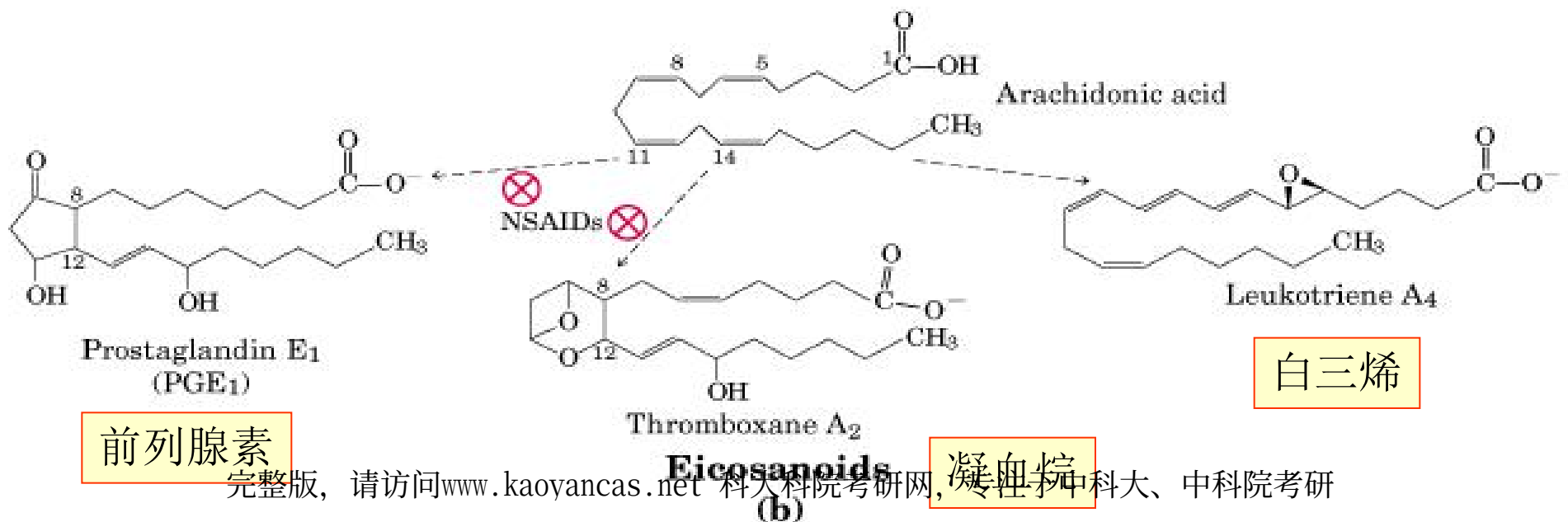
类二十碳烷是由20碳PUFA衍生而成的，包括前列腺素、凝血烷和白三烯等，合成的前体主要是花生四烯酸。

前列腺素存在广泛，种类较多，不同的前列腺素或同一前列腺素作用于不同的细胞，产生不同的生理效应，如升高体温，促进炎症，控制跨膜转运，调整突触传递，诱导睡眠，扩张血管等。

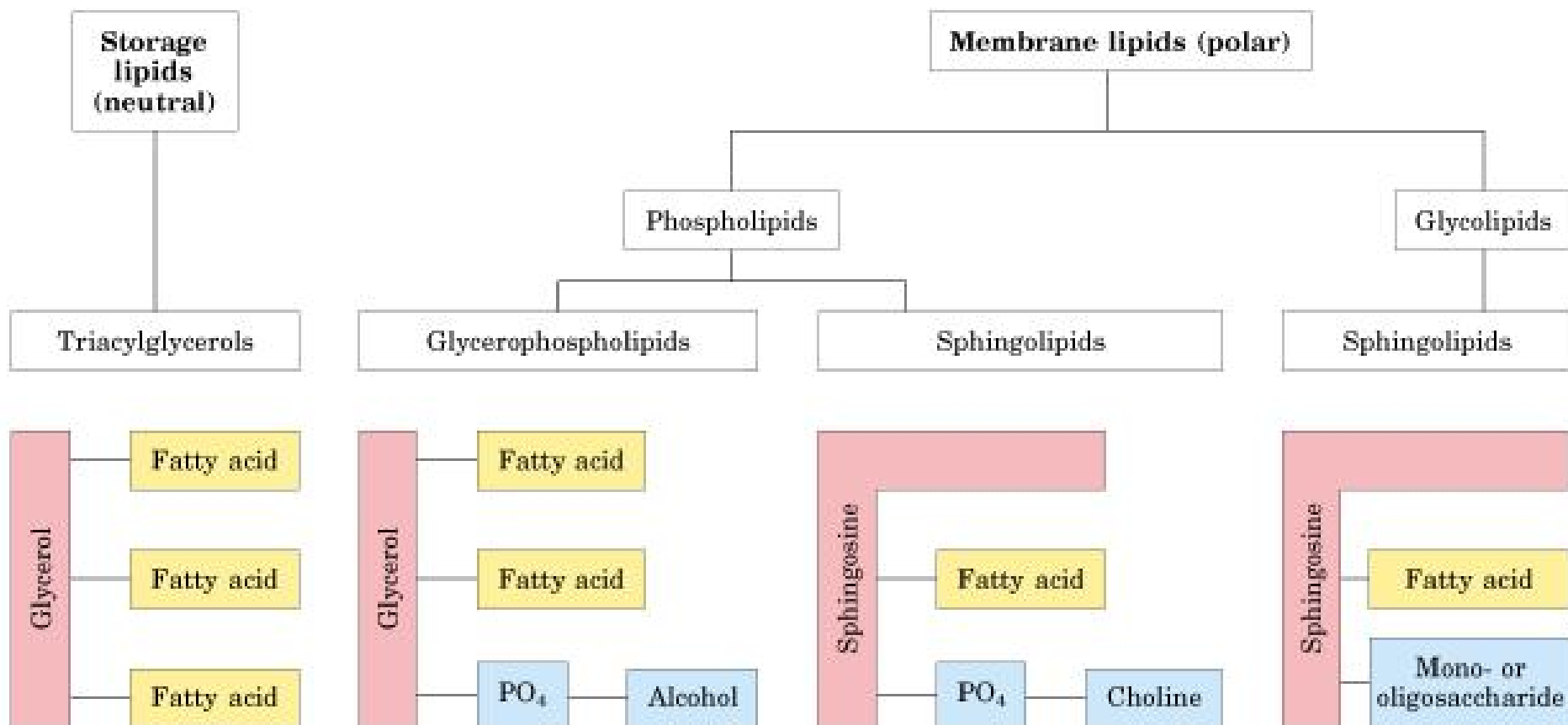
凝血烷最早从血小板分离获得，能引起动脉收缩，诱发血小板聚集，促进血栓形成。

白三烯最早从白细胞分离获得，能促进趋化性，炎症和变态反应。

阿司匹林消炎、镇痛、退热的原因是抑制前列腺素的合成，也抑制凝血烷合成，因而有抗凝血作用。

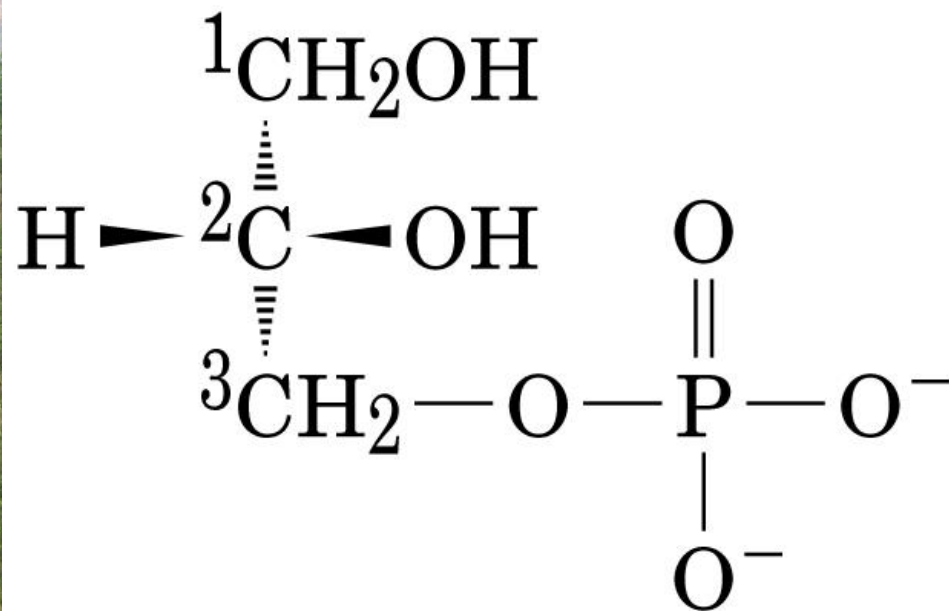


三、三酰甘油和蜡



(一) 甘油取代物的构型

以手性碳原子为中心，S（反时针）-原羟甲基（增加该基团优先性时，手性原中心为S-构型）为1位，R（顺时针）-原羟甲基（增加该基团优先性时，手性原中心为R-构型）为3位，称作立体专一编号系统（sn-系统）。



(二) 三酰甘油的类型及二酰甘油、单酰甘油

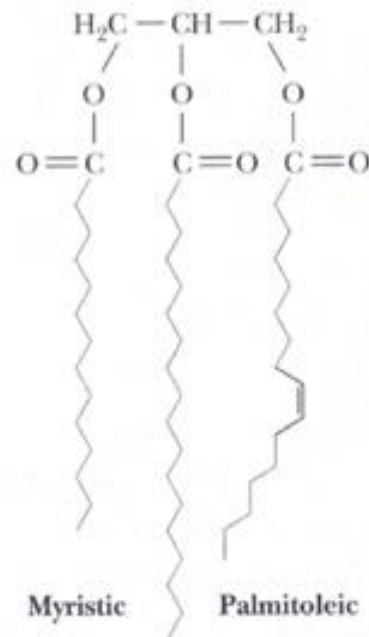
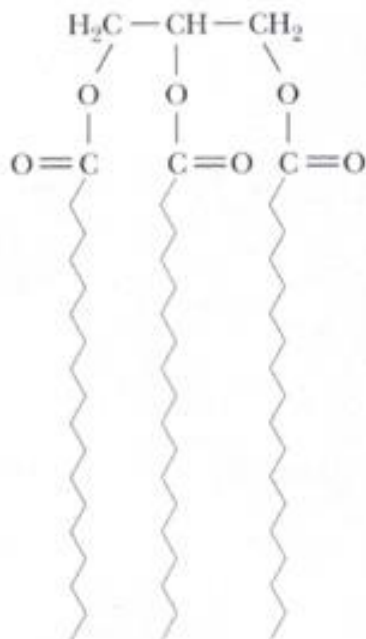
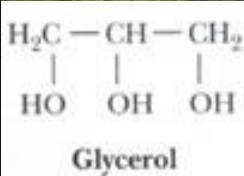
高价值真题、答案、学长笔记、辅导课程，访问：www.kaoyancas.net

三酰甘油的R1, R2, R3相同时，为简单三酰甘油，若R1, R2, R3不同则为混合三酰甘油，大多数天然油脂是简单三酰甘油和混合三酰甘油的混合物。

二酰甘油和单酰甘油在自然界存在不多，是合成反应的中间物，单酰甘油在食品工业中可用作乳化剂。

(三) 烷醚酰基甘油

其分子结构与三酰甘油相似，但其中一个—羟基以醚键与长链烷基相连。在自然界存在不多，但分布广泛。



Myristic

Palmitoleic



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考

(a simple triacylglycerol)

Stearic
A mixed triacylglycerol

三酰甘油能在酸、碱或酶作用下水解成脂肪酸和甘油，碱水解称作皂化，皂化1g油脂所需的KOH mg数称作**皂化价**；

油脂中的双键氢化可制造人造黄油；油脂中的双键还可与碘反应，100g油脂所能吸收的碘的克数称作**碘值**；

油脂中的羟基可被乙酰化，中和1g油脂中乙酰基释放的乙酸所需的KOH mg数称作**乙酰价**；

油脂自动氧化生成挥发性醛、酮、酸称作酸败，中和1g油脂中游离脂肪酸所需的KOH mg数称作**酸价**；

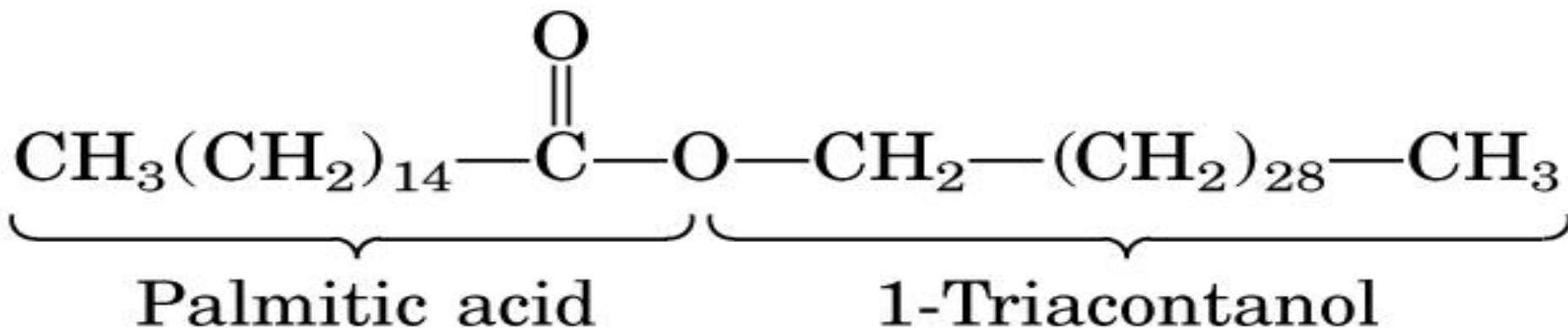
在油脂中加入抗氧化剂，可以防止油脂酸败。

(五) 蜡 高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

蜡是长链脂肪酸和长链一元醇或固醇形成的酯，天然蜡是多种蜡酯的混合物。

蜡分子含一个很弱的极性头和一个非极性尾，因此完全不溶于水，蜡的硬度由烃链的长度和饱和度决定。

蜂蜡存在于蜂巢；**白蜡**是白蜡虫的分泌物，可用作涂料、润滑剂和其他化工原料；**鲸蜡**是抹香鲸头部鲸油冷却时析出的白色晶体；洗涤羊毛得到的**羊毛蜡**可用作药品和化妆品的底料；来源于棕榈树叶片的巴西**棕榈蜡**可用作高级抛光剂。



四、脂质过氧化作用

(一) 自由基、活性氧和自由基链反应

1. 自由基

定义：含有奇数价电子并因此在一个轨道上有一个未成对电子的原子或原子团。

特征：有顺磁性；反应性强；寿命短。

产生：辐射诱导；热诱导；单电子氧化还原。

2. 活性氧

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

概念：含氧的高反应活性分子。

几种重要的活性氧：

(1) **普通氧**：氧分子有顺磁性，是一种双自由基。基态氧反应活性较低。

(2) **超氧阴离子**：有一个未成对电子，有顺磁性，可由酶促反应和非酶促反应如电离辐射生成，既是氧化剂，又是还原剂，可发生歧化反应，引起脂质过氧化，**寿命较长**，可促进其他氧自由基的生成。

(3) **羟自由基**：是已知最强的氧化剂，几乎能与所有的细胞成分进行抽氢、加成、电子转移等反应，**反应速度极高**。羟自由基寿命短，可由辐射和氧自由基转化生成，过渡金属对羟自由基生成有促进作用。

(4) **过氧化氢**：过氧键不稳定，见光均裂成羟自由基。可由超氧阴离子自由基歧化生成，也可由酶促反应直接生成。过氧化氢通过生成羟自由基对细胞造成伤害。

(5) **单线态氧**：是普通氧的激发态，无顺磁性，虽不是自由基，但反应活性高，可在自由基反应中生成。

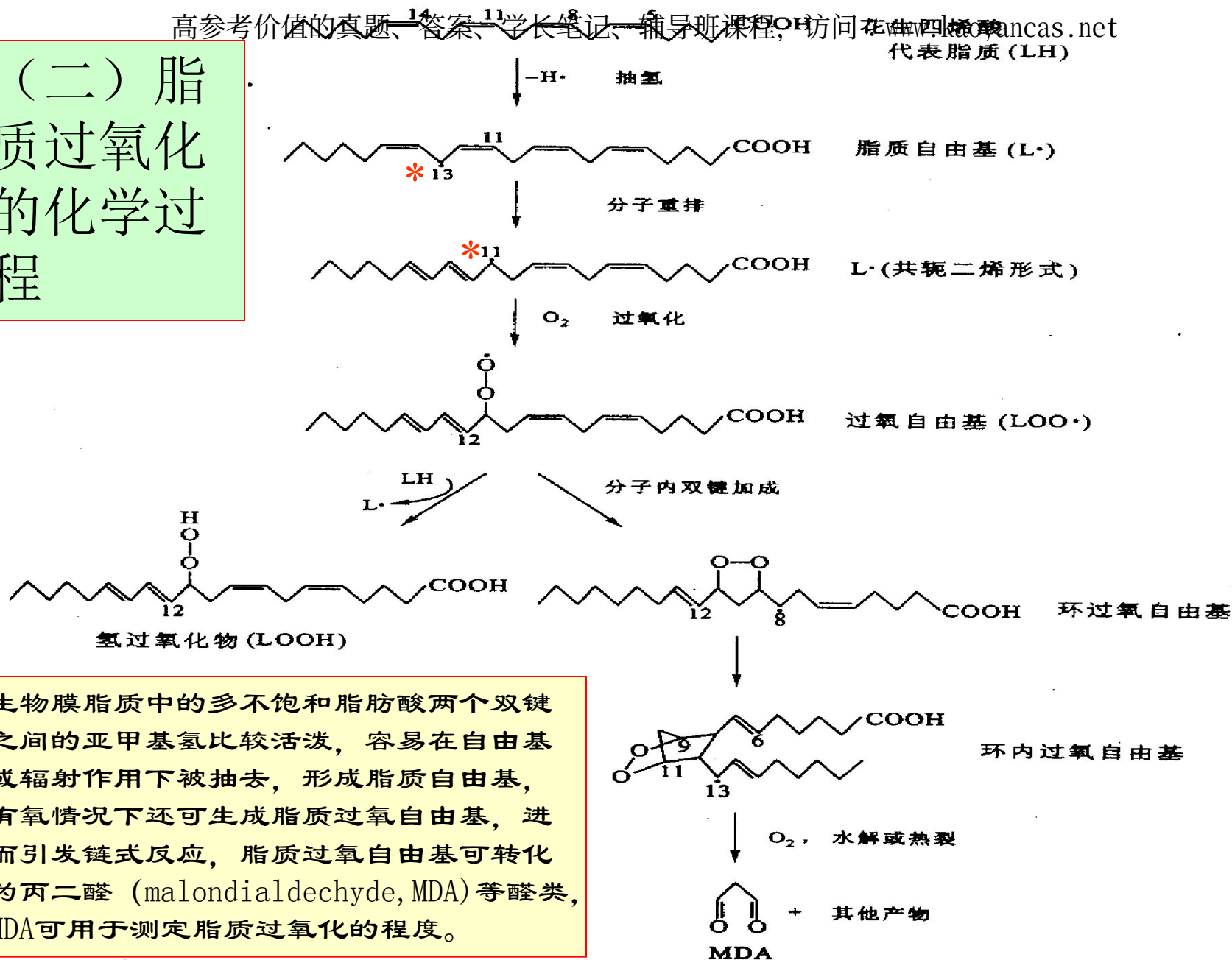
3. 自由基链反应

引发：反应性足够强的起始自由基抽去脂质分子的氢原子，或高能辐射使脂质分子均裂，可生成起始脂质自由基。

增长：起始脂质自由基通过加成、抽氢、断裂等一种或几种方式生成更多的脂质自由基，这种反应反复进行，即成为链式反应。

终止：两个自由基之间可发生偶联或歧化反应，消除自由基，使链式反应终止。

(二) 脂质过氧化 的化学过程



(三) 脂质过氧化作用对机体的损伤

1. 脂质过氧化的中间产物脂质自由基、脂质过氧自由基作为引发剂通过抽氢使蛋白质分子变成自由基，引起链式反应，导致**蛋白质聚合**。
2. 丙二醛导致**蛋白质交联**。
3. 脂质过氧化导致**生物膜功能异常**。
4. 脂质过氧化导致**动脉粥样硬化**。
5. 脂质过氧化导致**衰老**，使脂褐素含量增加。
6. 脂质过氧化导致**DNA损伤**。

但一定量的自由基对某些疾病有一定的预防作用。

(四)抗氧化剂的保护作用

1. 基本概念

具有还原性，能抑制自由基链式反应的物质称**抗氧化剂**。

能将自由基还原为非自由基的抗氧化剂称**自由基清除剂**。

可消除链式反应引发剂的称**预防型抗氧化剂**。

可消除链式反应产生的自由基，中断或延缓链式反应的称**阻断型抗氧化剂**。

有一些抗氧化剂为**酶类**，另一些为**小分子**，有一些是**天然的**，另一些是**人工合成的**。

2. 常见的抗氧化剂

高价值真题答案解析、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

- (1) **超氧化物歧化酶** (superoxide dismutase, SOD) : 存在广泛, 可清除超氧阴离子;
- (2) **过氧化氢酶** (catalase) : 存在于过氧化物酶体, 可将过氧化氢转化为水和氧;
- (3) **谷胱甘肽过氧化物酶** (glutathione peroxidase, GSH-PX) : 存在广泛, 可还原脂质氢过氧化物或将过氧化氢转化为水, 同时将谷胱甘肽转化为氧化型;
- (4) **维生素E** : 可清除生物膜中活性氧自由基, 是生物体内最重要的自由基清除剂。
- (5) 某些**中药活性成分** : 如黄酮类和某些苷类化合物。
- (6) **人工合成的抗氧化剂** : 主要有丁基羟基茴香醚 (Butyl Hydroxy Anisol, BHA)、二丁基羟基甲苯 (Dibutyl Hydroxy Toleuene, BHT) 和没食子酸丙酯 (Propyl Gallate, PG), 主要用于防止油脂的腐败。在规定的剂量范围内使用是安全的。

完整版, 请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网, 专注于中科大、中科院考研

五、磷脂

(一) 甘油磷脂的结构

甘油磷脂是由sn-甘油-3-磷酸衍生而来的，甘油骨架的C1和C2被脂肪酸酯化，胆碱、乙醇胺、丝氨酸、肌醇、甘油、磷脂磷脂酰甘油等极性头与磷酸连接。



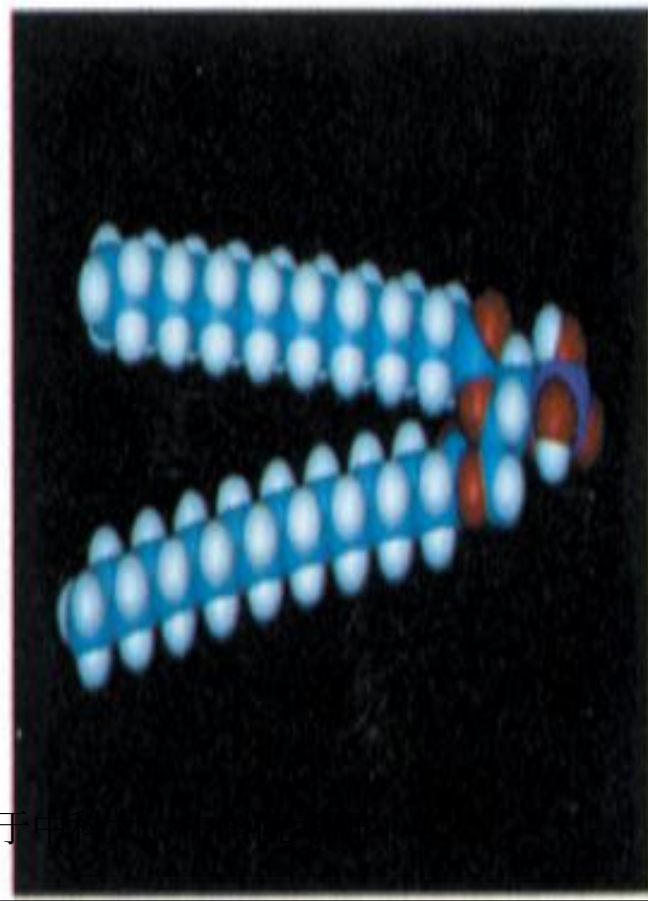
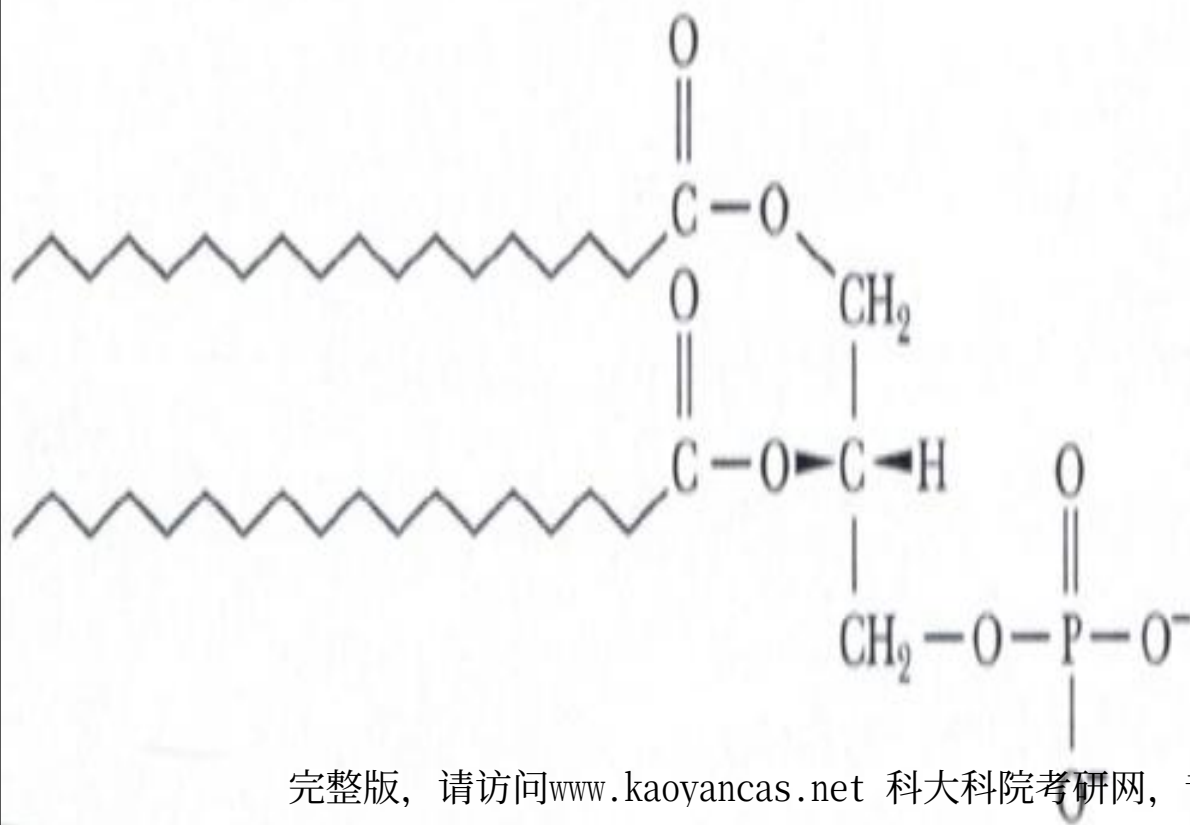
Name of glycerophospholipid	Name of X	Formula of X	Net charge (at pH 7)
Phosphatidic acid	—	—H	-1
Phosphatidylethanolamine	Ethanolamine	—CH ₂ —CH ₂ —NH ₂	0
Phosphatidylcholine	Choline	—CH ₂ —CH ₂ —N ⁺ (CH ₃) ₃	0
Phosphatidylserine	Serine	—CH ₂ —CH(NH ₂)—COO ⁻	-1
Phosphatidylglycerol	Glycerol	—CH ₂ —CH(OH)—CH ₂ —OH	-1
Phosphatidylinositol 4,5-bisphosphate	myo-Inositol 4,5-bisphosphate		-4
Cardiolipin	Phosphatidylglycerol		-2

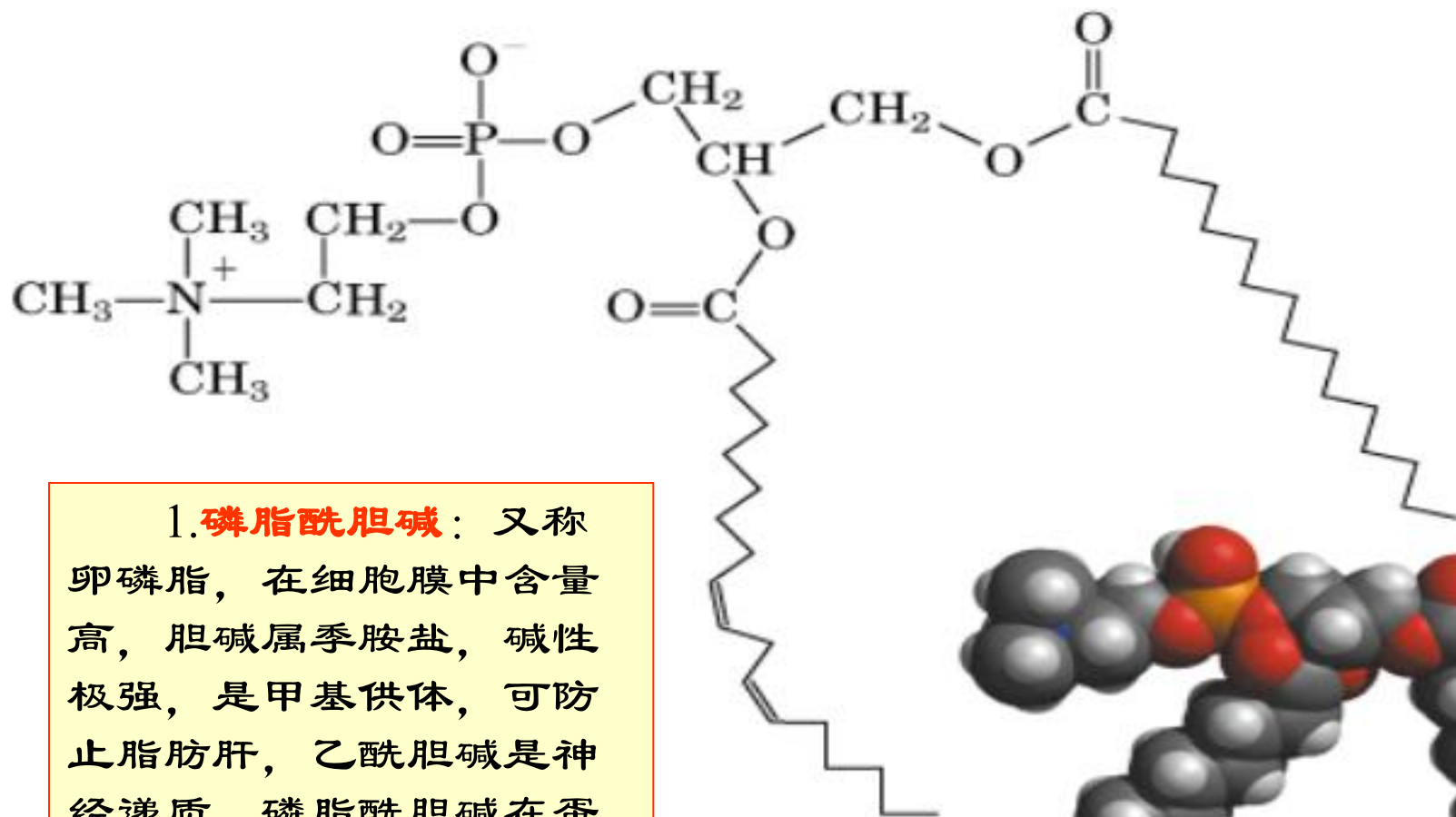
(二) 甘油磷脂的一般性质

属于两亲分子，在水中能形成双分子微囊，可构成生物膜。

用碱或酶可水解成脂肪酸、甘油和含氮碱，酶水解的一些中间物如溶血甘油磷脂是强表面活性剂，可使细胞膜溶解。

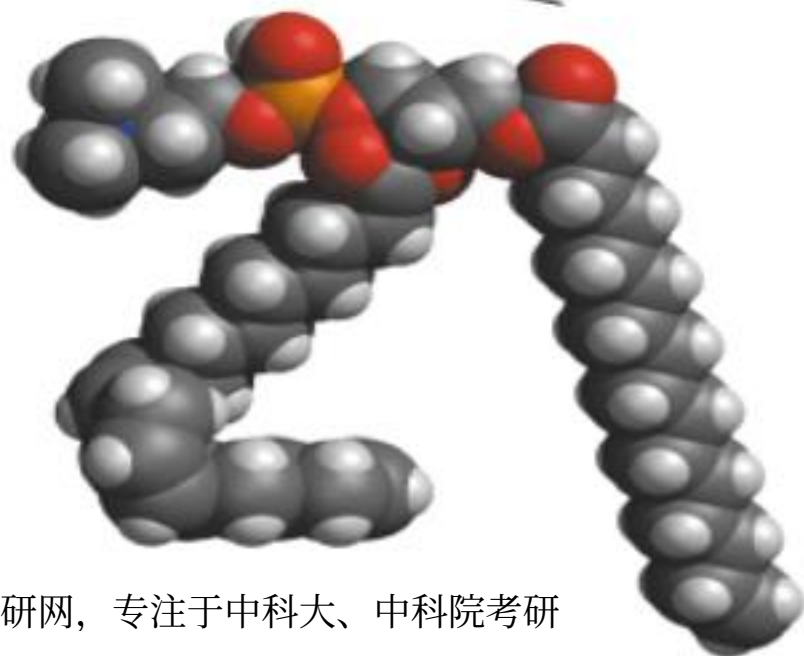
磷脂酶作为工具酶与薄层层析一起用于磷脂的结构分析。





1. 磷脂酰胆碱： 又称卵磷脂，在细胞膜中含量高，胆碱属季胺盐，碱性极强，是甲基供体，可防止脂肪肝，乙酰胆碱是神经递质。磷脂酰胆碱在蛋黄和大豆中含量丰富。

Phosphatidylcholine



2. 磷脂酰乙醇胺： 又称脑磷脂，在细胞膜中含量高。

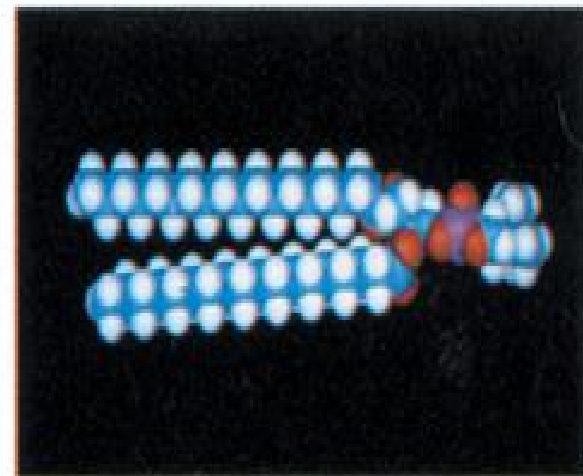
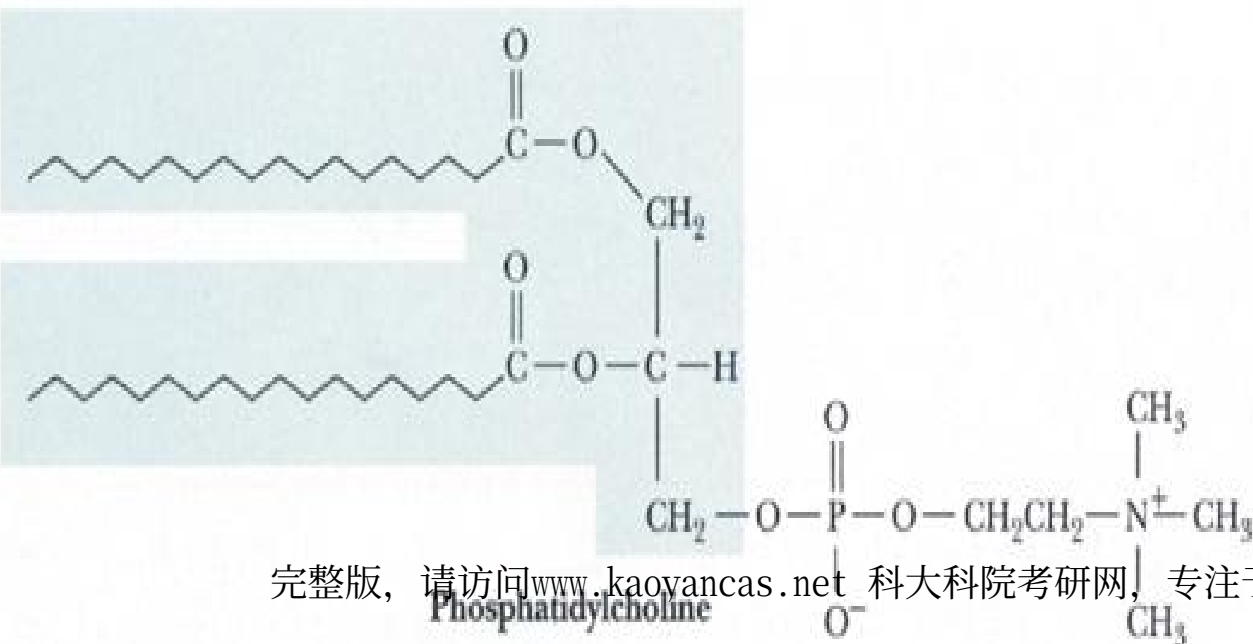
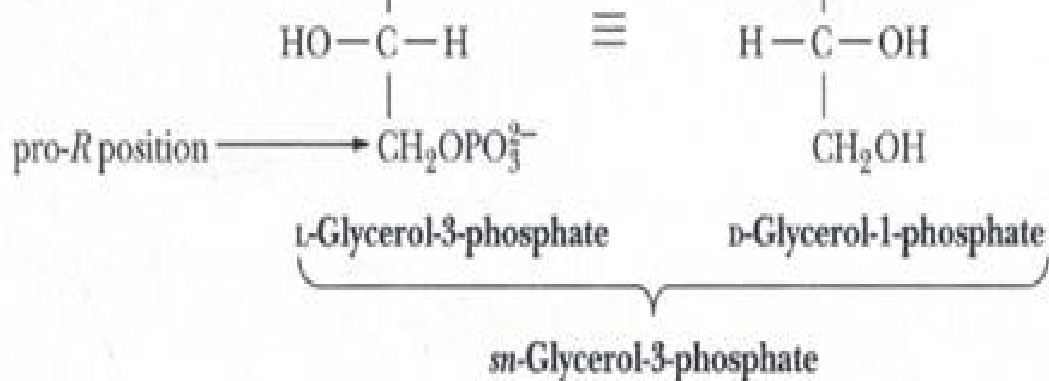
3. 磷脂酰丝氨酸： 在血小板膜中含量高，血小板被激活时，磷脂酰丝氨酸转向膜外侧，参与凝血酶原活化。

4. 磷脂酰肌醇： 存在于哺乳动物细胞膜，细胞膜含有磷脂酰肌醇-4-单磷酸和-4, 5-双磷酸，后者可转化为细胞内信使肌醇-1, 4, 5-三磷酸和1, 2-二酰甘油。

5. 磷脂酰甘油： 在细菌细胞膜中含量高，是心磷脂的头基部分。

6. 双磷脂酰甘油： 由两个磷脂分子通过一个甘油分子共价连接而成。在心线粒体中含量丰富。

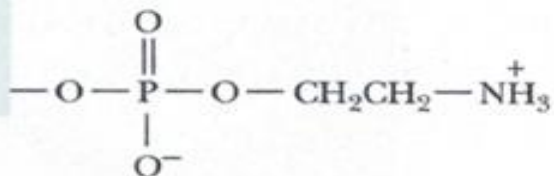
pro-*S* position $\longrightarrow$ CH_2OH
 高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



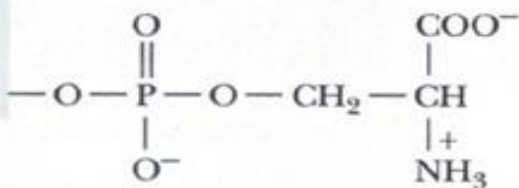
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

GLYCEROLIPIDS WITH OTHER HEAD GROUPS:

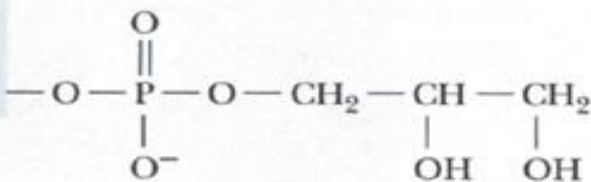
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



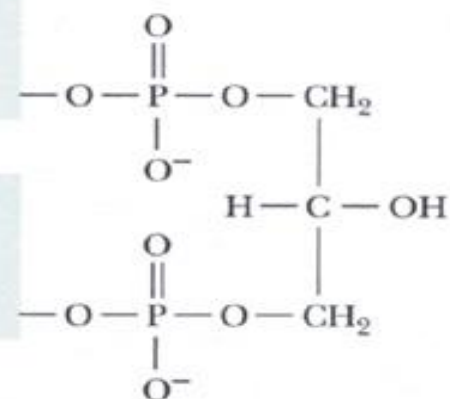
Phosphatidylethanolamine



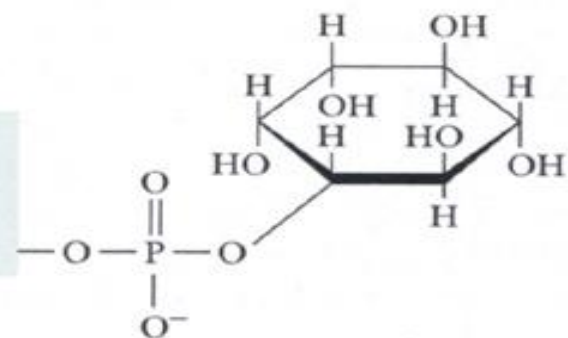
Phosphatidylserine



Phosphatidylglycerol



Diphosphatidylglycerol (Cardiolipin)

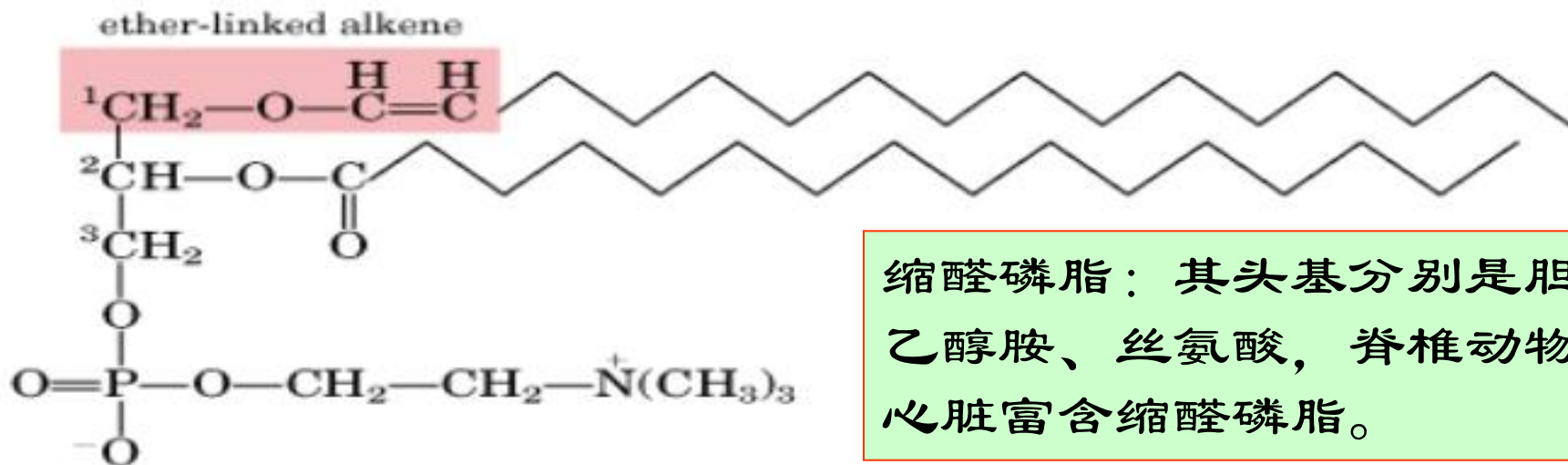


Phosphatidylinositol

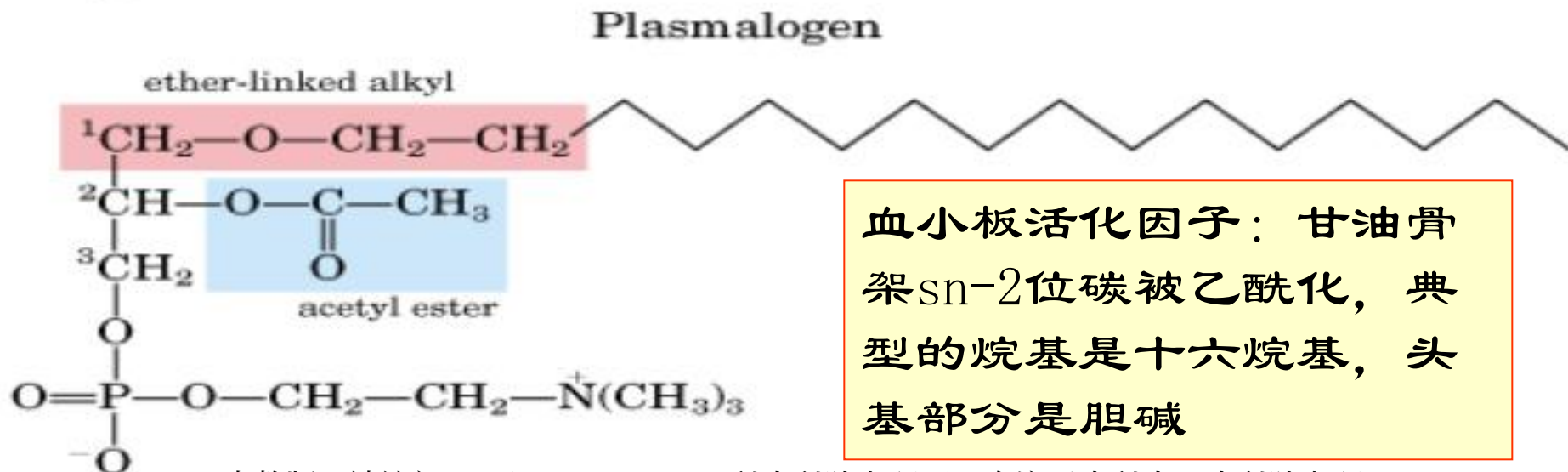


(四) 高价值真题答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

其甘油骨架sn-1位碳连接的是烃基而不是酰基。



缩醛磷脂：其头基分别是胆碱、乙醇胺、丝氨酸，脊椎动物的心脏富含缩醛磷脂。

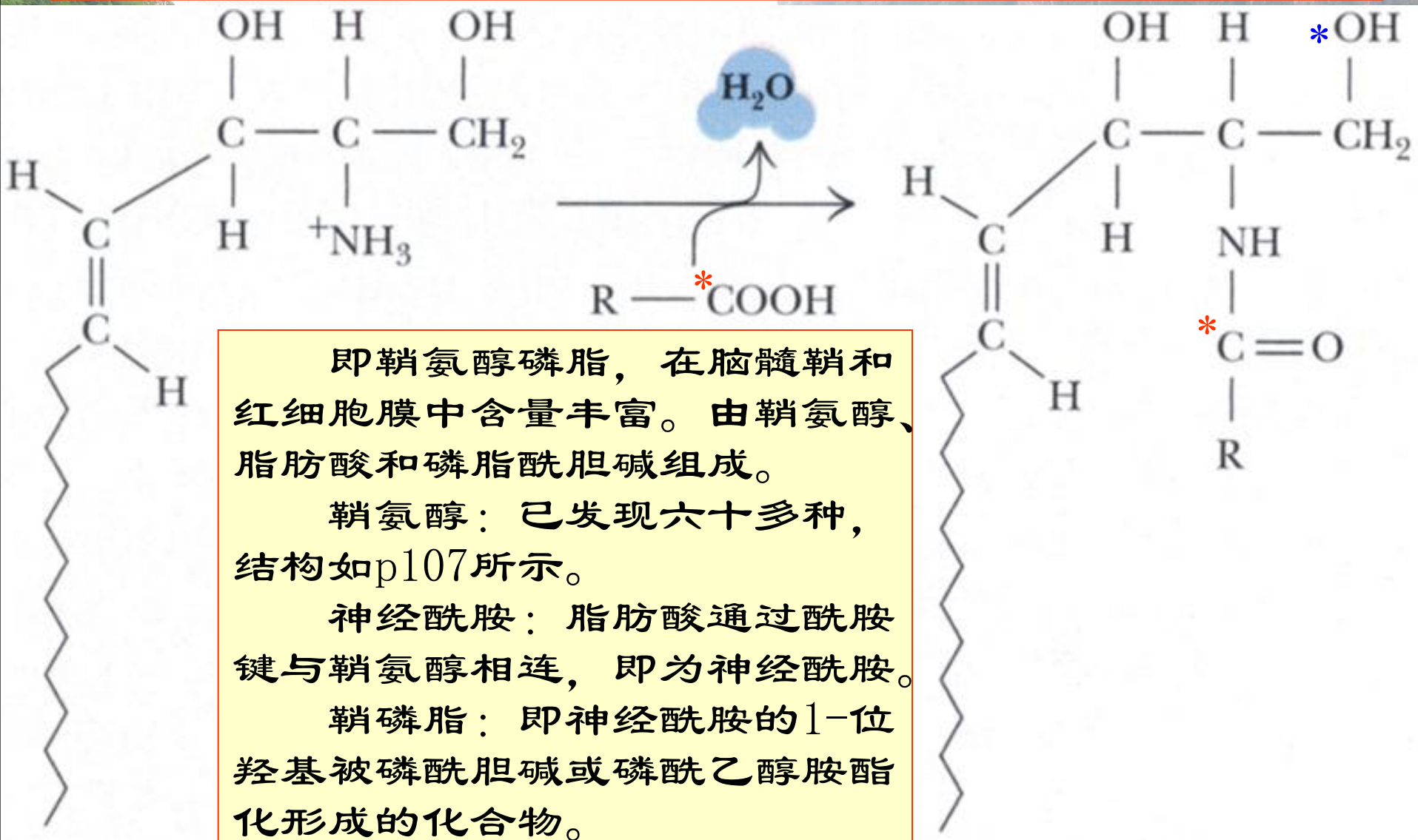


血小板活化因子：甘油骨架sn-2位碳被乙酰化，典型的烷基是十六烷基，头基部分是胆碱

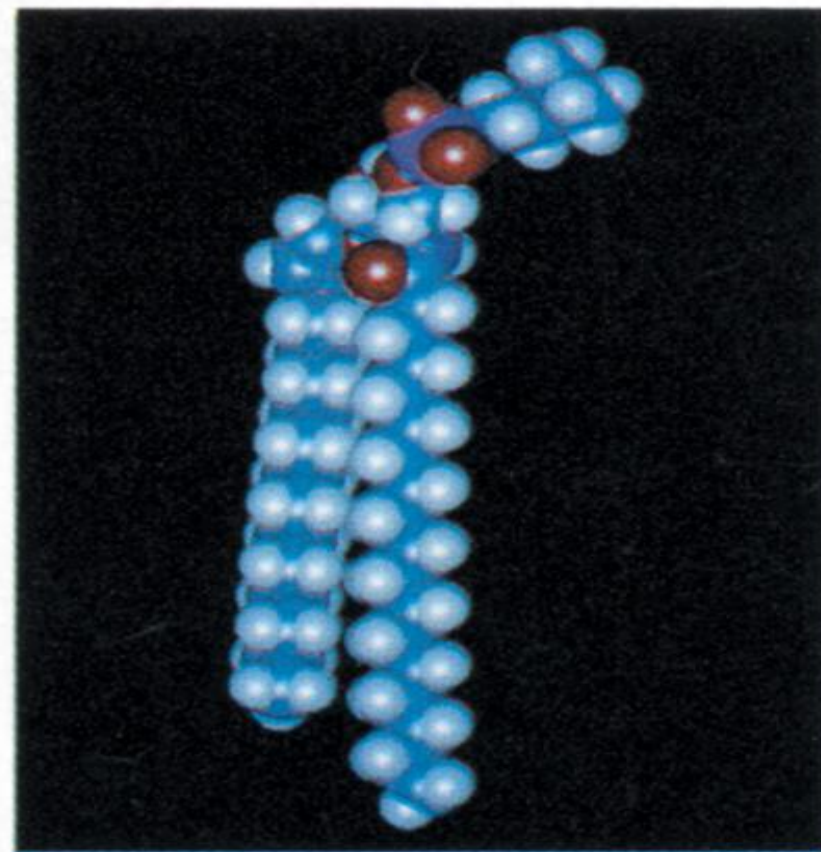
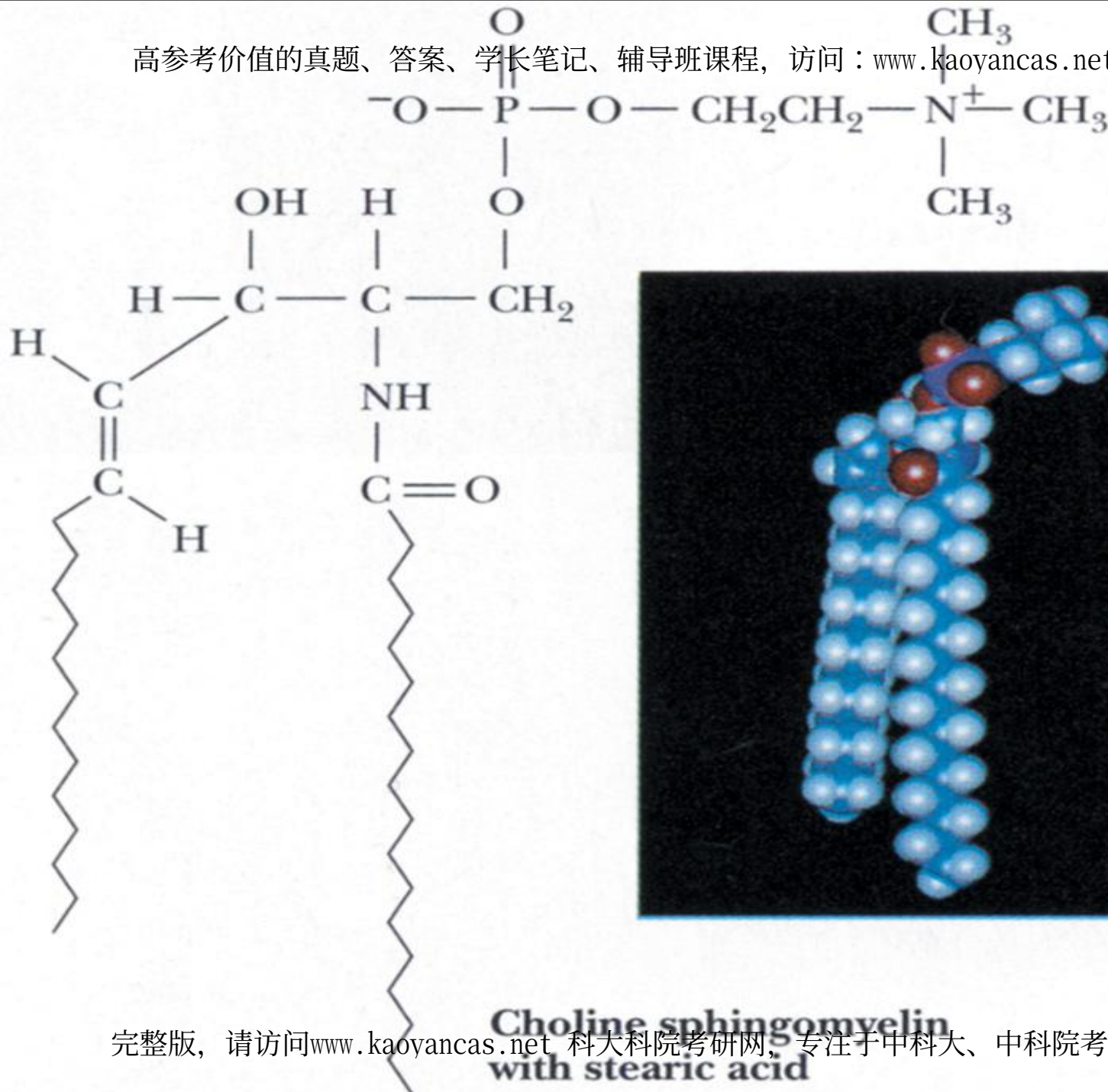
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

(五)鞘磷脂

有价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

六、糖脂

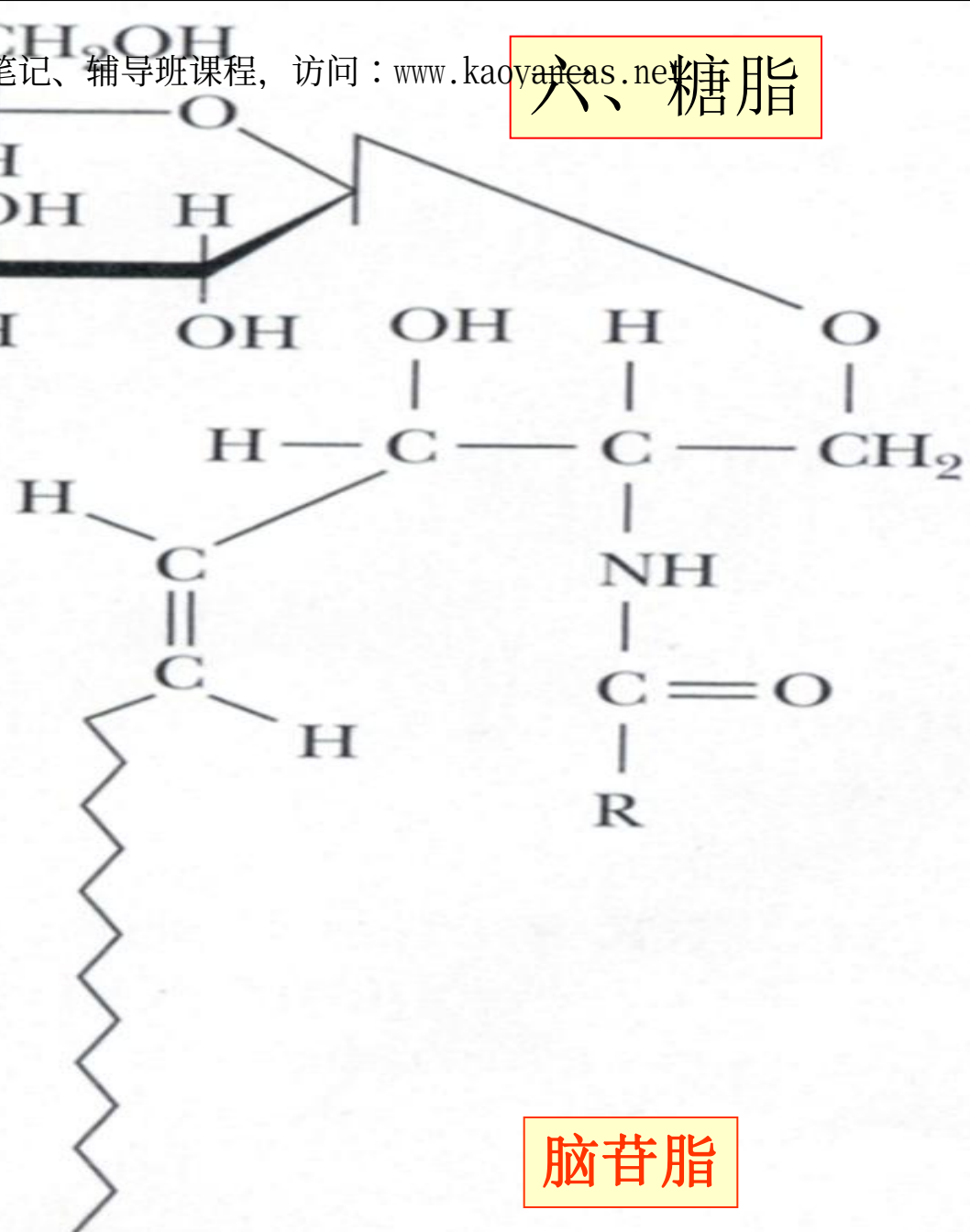
即半缩醛羟基以糖苷键与脂质连接的化合物。

(一) 鞘糖脂

即神经酰胺的1-位羟基被糖基化形成的化合物，主要分两类：

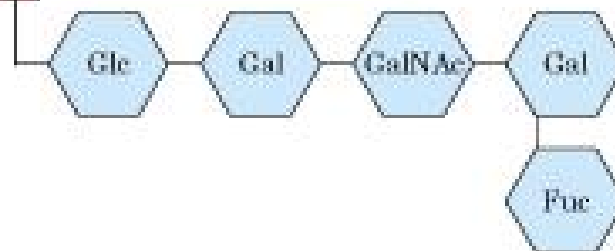
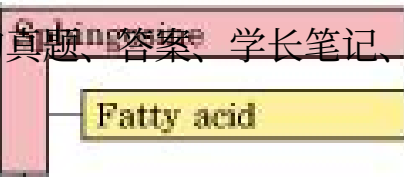
中性鞘糖脂：最先从脑中获得，又称**脑苷脂**。糖基为半乳糖、葡萄糖等，其糖基在细胞表面，参与细胞识别。

酸性鞘糖脂：糖基被**硫酸化**的称**硫酸鞘糖脂或硫苷脂**，有几十种，在脑中含量丰富。**糖基含唾液酸的称唾液酸鞘糖脂，又称神经节苷脂**，在神经系统特别是神经末梢中含量丰富。可能与神经冲动传递有关。

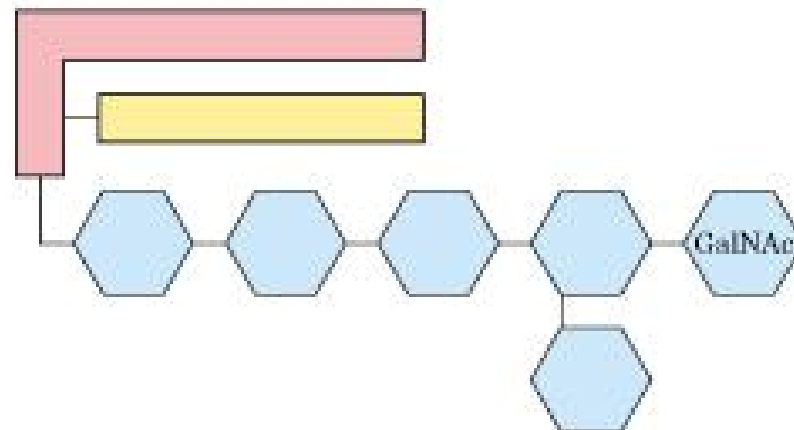


脑苷脂

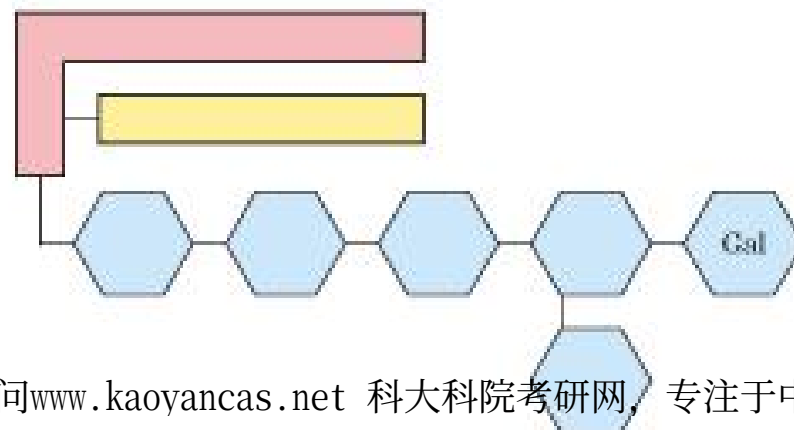
Ceramide



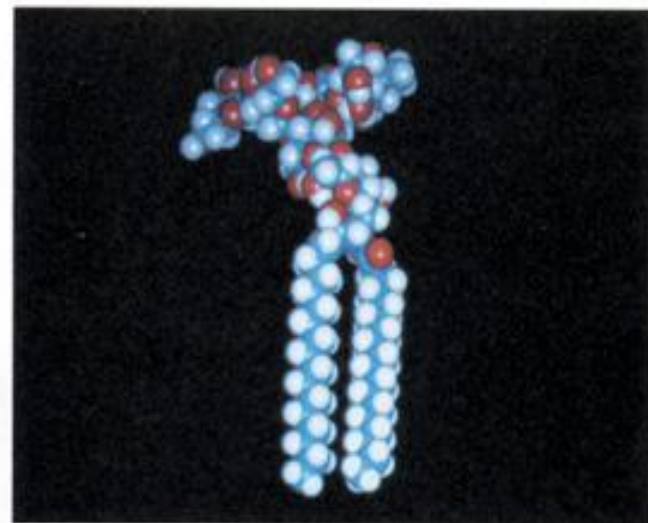
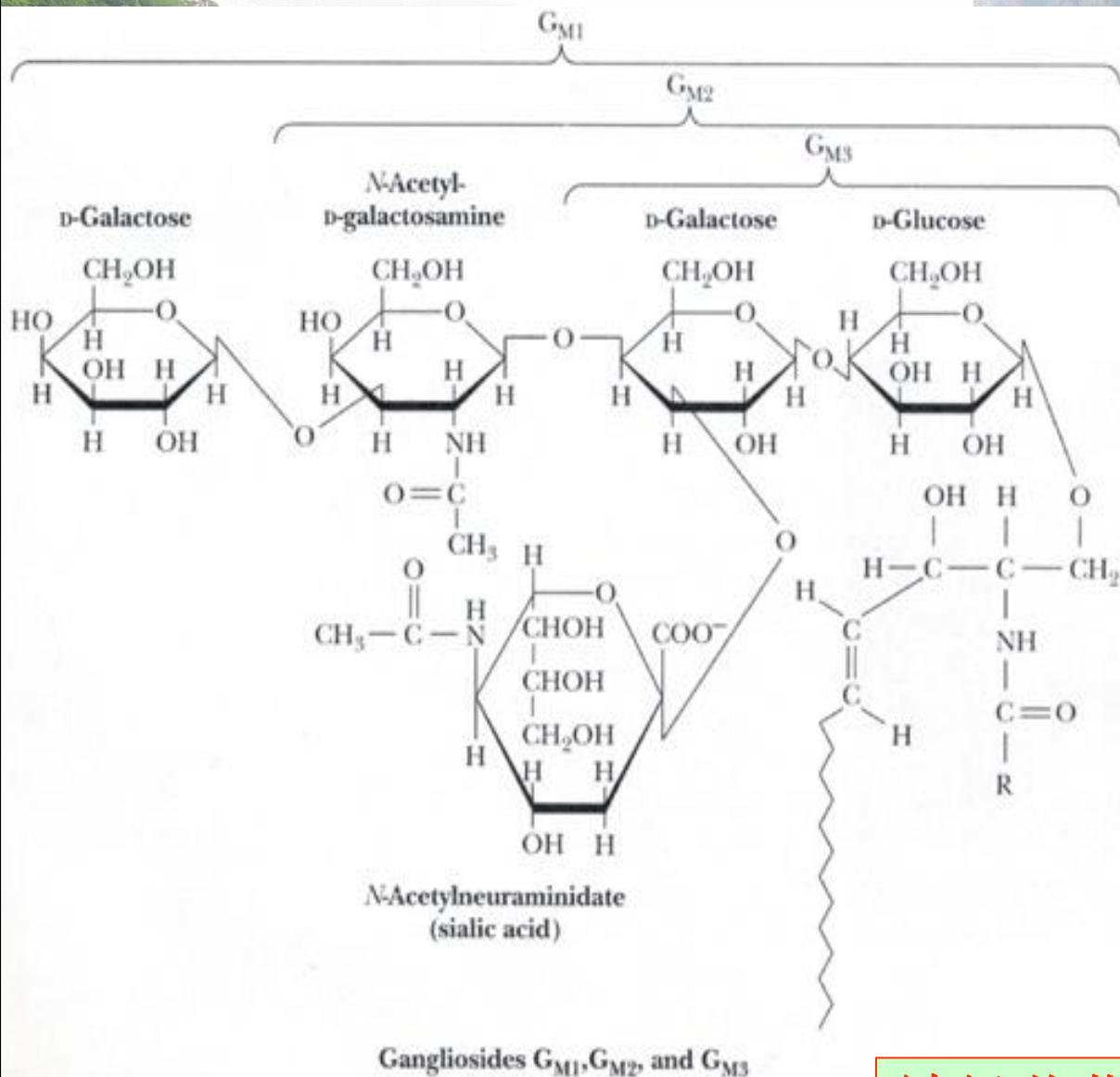
O Antigen



A Antigen



B Antigen



神经节苷脂

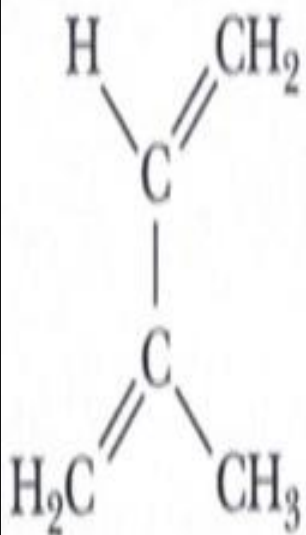
(二)甘油糖脂

由二酰甘油sn-3位的羟基被糖基化形成的化合物（结构式见p110），主要存在于植物和微生物，在动物的睾丸、精子和神经系统也含量丰富。

七、萜和类固醇

答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

(一) 萜

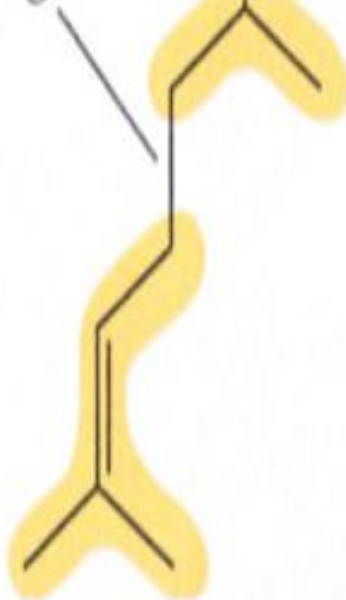


≡



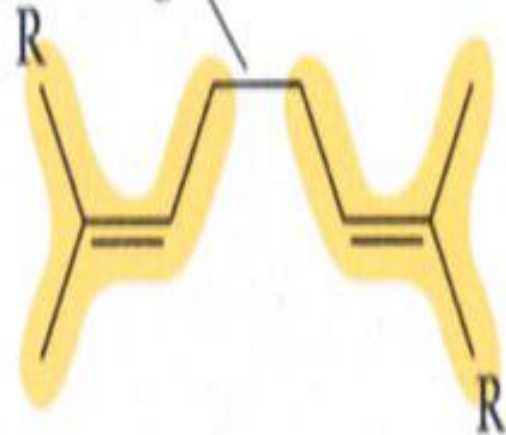
Isoprene

Head-to-tail
linkage



Geraniol

Tail-to-tail
linkage



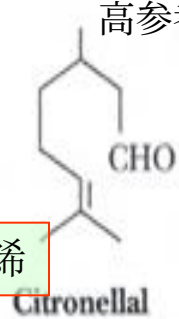
由两个以上异戊二烯单位构成，可头尾相连，亦可尾尾相连。两个异戊二烯单位构成的称**单萜**，许多是植物精油的成分；三个异戊二烯单位构成的**倍半萜**存在于某些中草药；**双萜**是叶绿素分子的成分；**三萜**是固醇类的前体；**四萜**可形成多种色素；**多萜**可形成天然橡胶。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

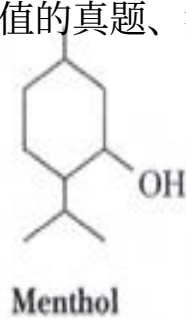
MONOTERPENES



柠檬烯



香茅醛



薄荷醇

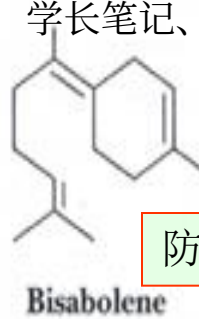


茨烯

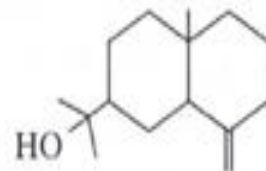


蒎烯

SESQUITERPENES

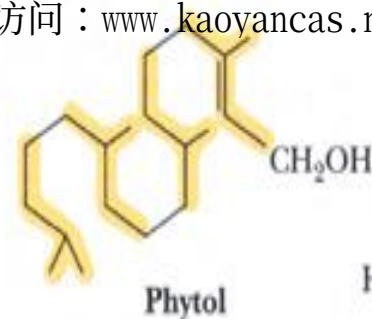


防风根烯



欧倍醇

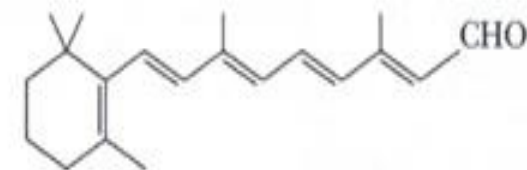
DITERPENES



叶绿醇

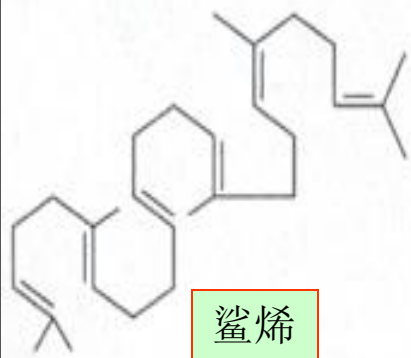


赤霉素

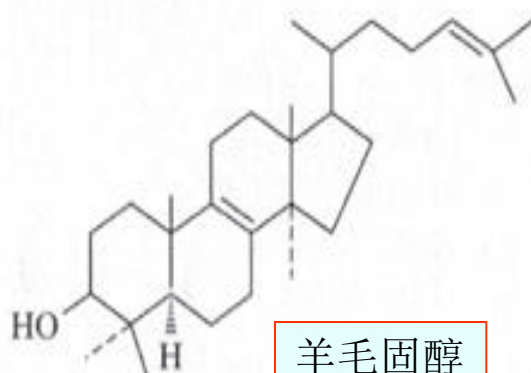


视黄醛

TRITERPENES

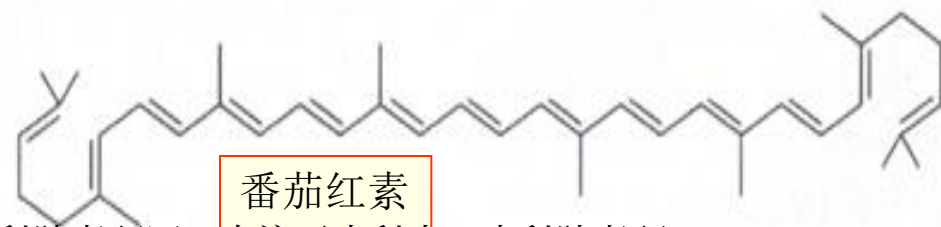


鲨烯



羊毛固醇

TETRATERPENES



番茄红素

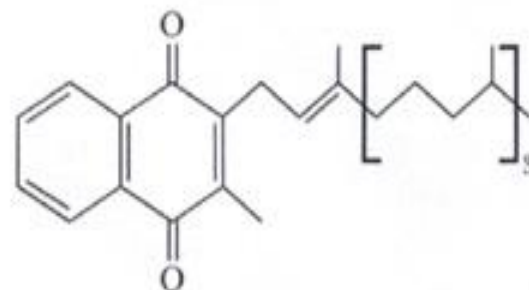
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

问：www.kaoyancas.net

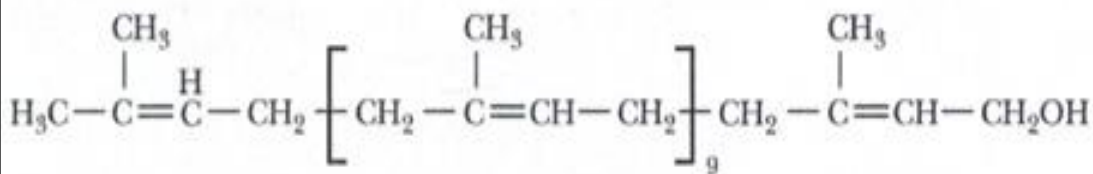


多萜醇磷酸酯

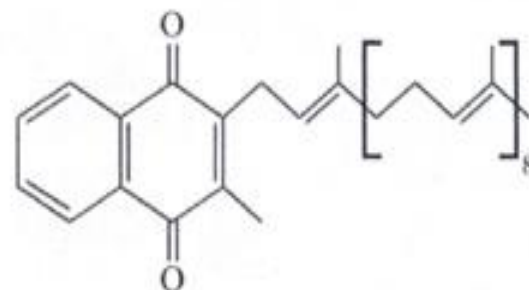


Vitamin E (α -tocopherol)

Vitamin K₁
(phylloquinone)



Undecaprenyl alcohol (bactoprenol)



院考研min K₂
(menaquinone)

完整版, 请访问 www.kaoyancas.net 科大科院考研网, 专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

(二) 类固醇

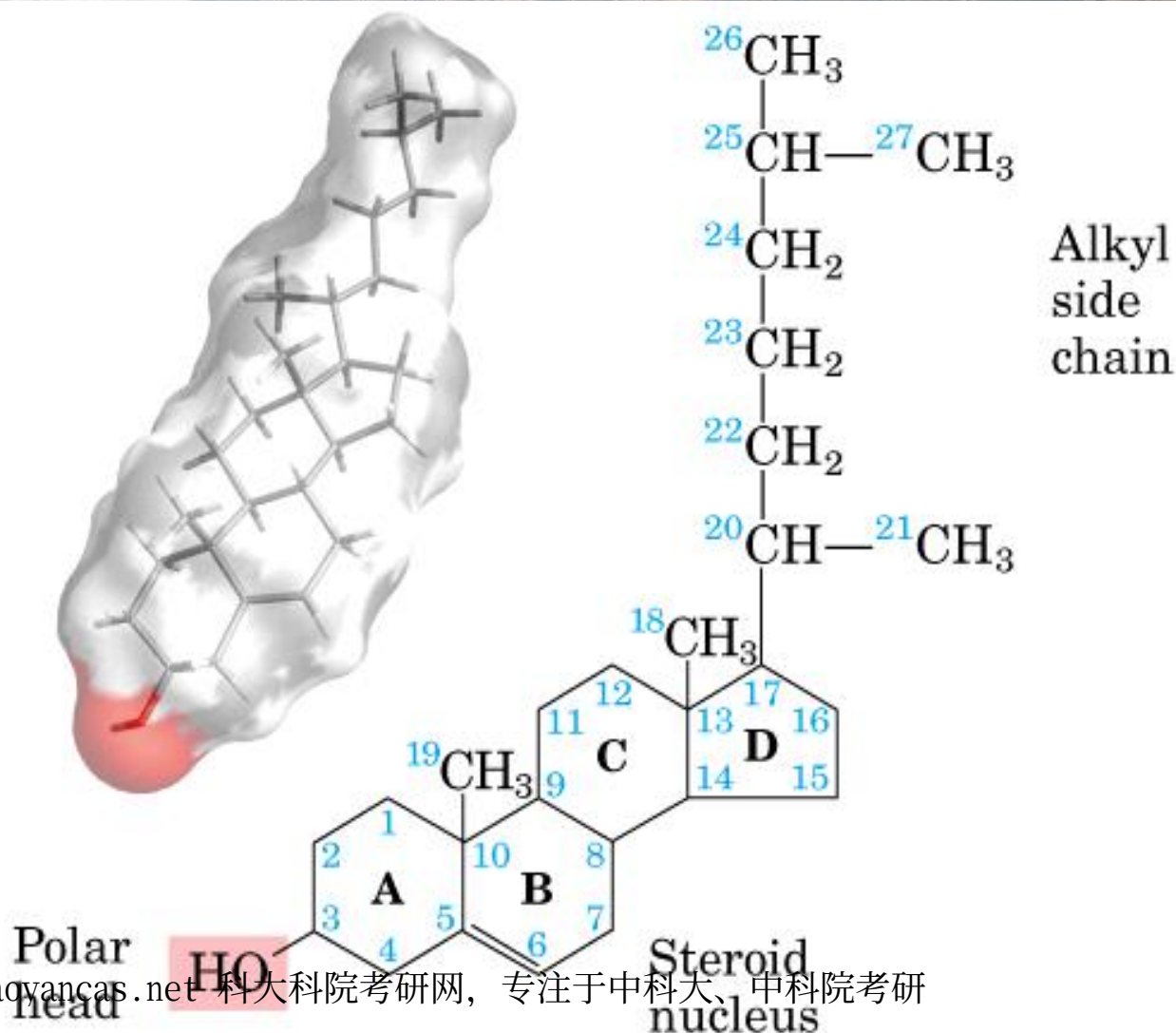
由环戊烷多氢菲为基础的化合物，分子为扁平状，平面上的取代基直立时较稳定，但也有平伏状的。

(三) 胆固醇和非动物固醇

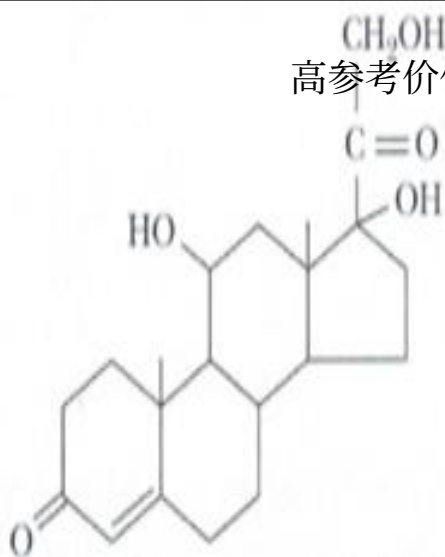
胆固醇在脑、肝、肾和蛋黄中含量很高，主要存在于细胞膜，属于两性分子，可转化为多种活性物质，血液中含有过高会导致动脉粥样硬化。

植物固醇存在于谷物中，能抑制胆固醇吸收。

微生物固醇如麦角固醇可转化为维生素D₂。

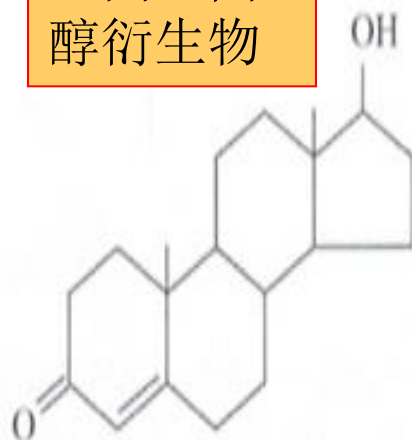


醇衍生物



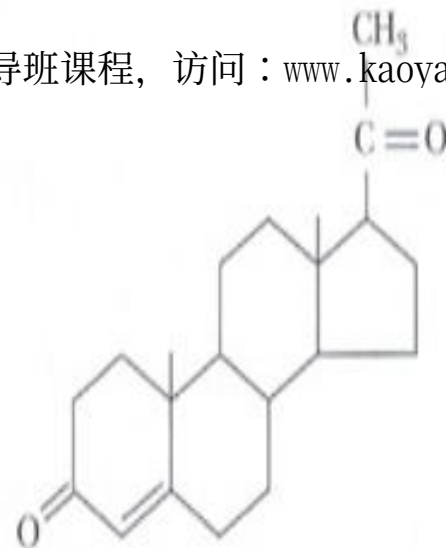
Cortisol

皮质醇



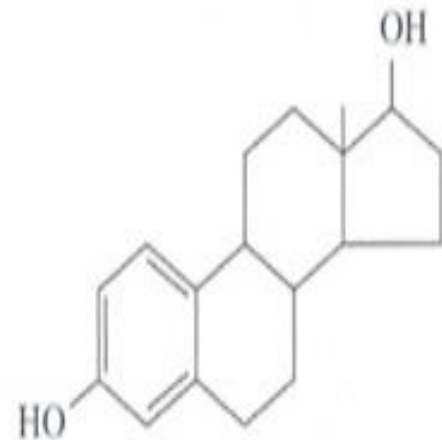
Testosterone

睾酮



Progesterone

黄体酮



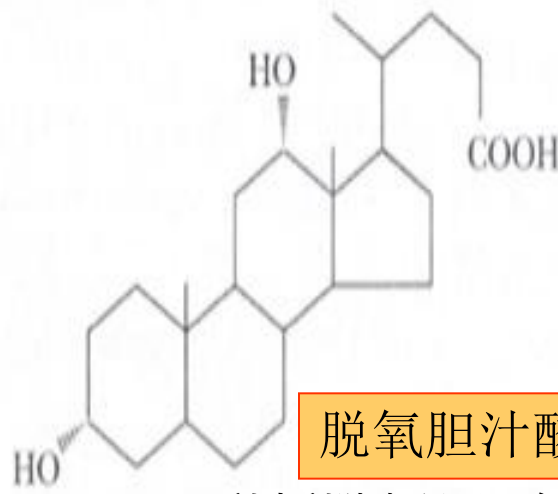
Estradiol

雌二醇



胆汁酸

Cholic acid



脱氧胆汁酸

Deoxycholic acid

胆固醇可转化为雄激素、雌激素、糖皮质激素、盐皮质激素和维生素D。

胆固醇在肝脏中可转化为胆汁酸, 能使油脂乳化, 以促进吸收。

（一）血浆脂蛋白的分类

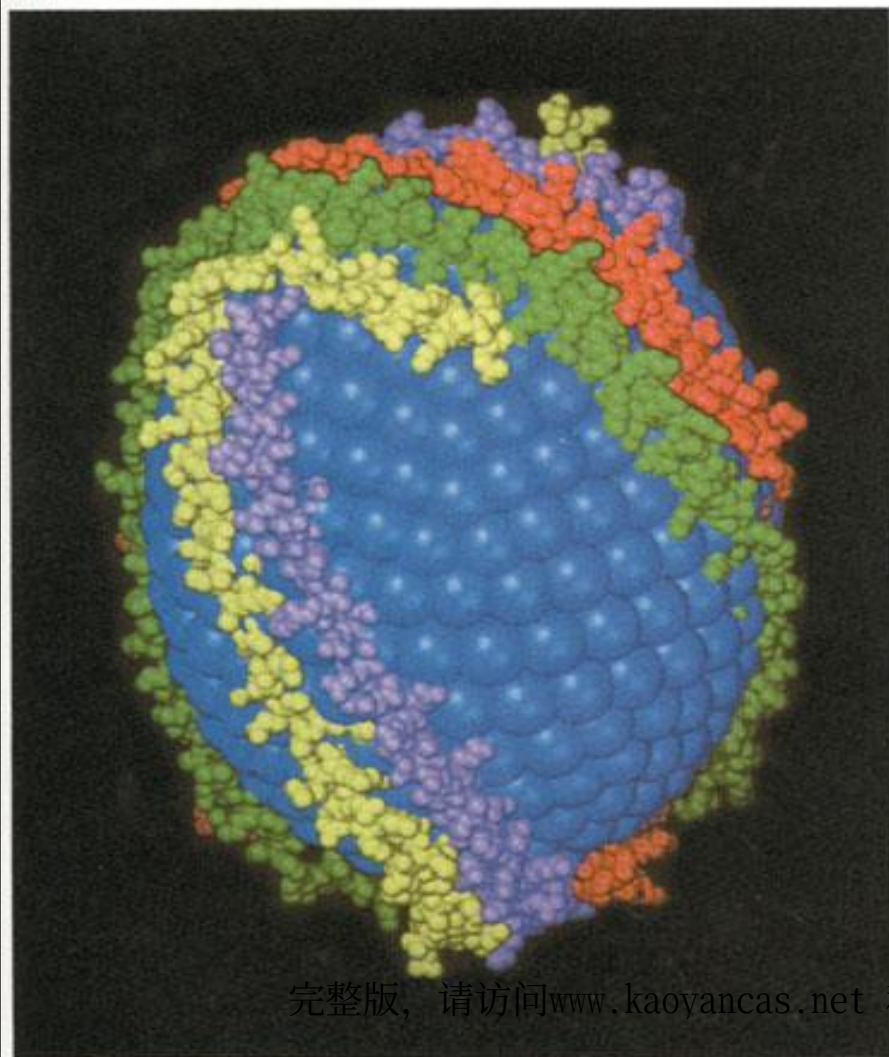
各类血浆脂蛋白的组成如表2-7所示。

表 2-7 主要的人血浆脂蛋白的组成和性质

脂蛋白类别	密度 $/(g \cdot cm^{-3})$	颗粒直径 $/nm$	主要 载脂蛋白(apo)	组成/(%干重)				
				蛋白质	胆固醇	胆固醇酯	磷脂	三酰甘油
乳糜微粒	0.92~0.96	100~500	B-48,A,C,E	1~2	2	4	8	84~85
VLDL	0.95~1.006	30~80	B-100,C,E	10	8	14	18	50
IDL	1.006~1.019	25~50	B-100,E	18	8	22	22	30
LDL	1.019~1.063	18~28	B-100	25	9	40	21	5
HDL	1.063~1.21	5~15	A-1,A-2,C,E	50	3	17	27	3

(二) 血浆脂蛋白的结构与功能

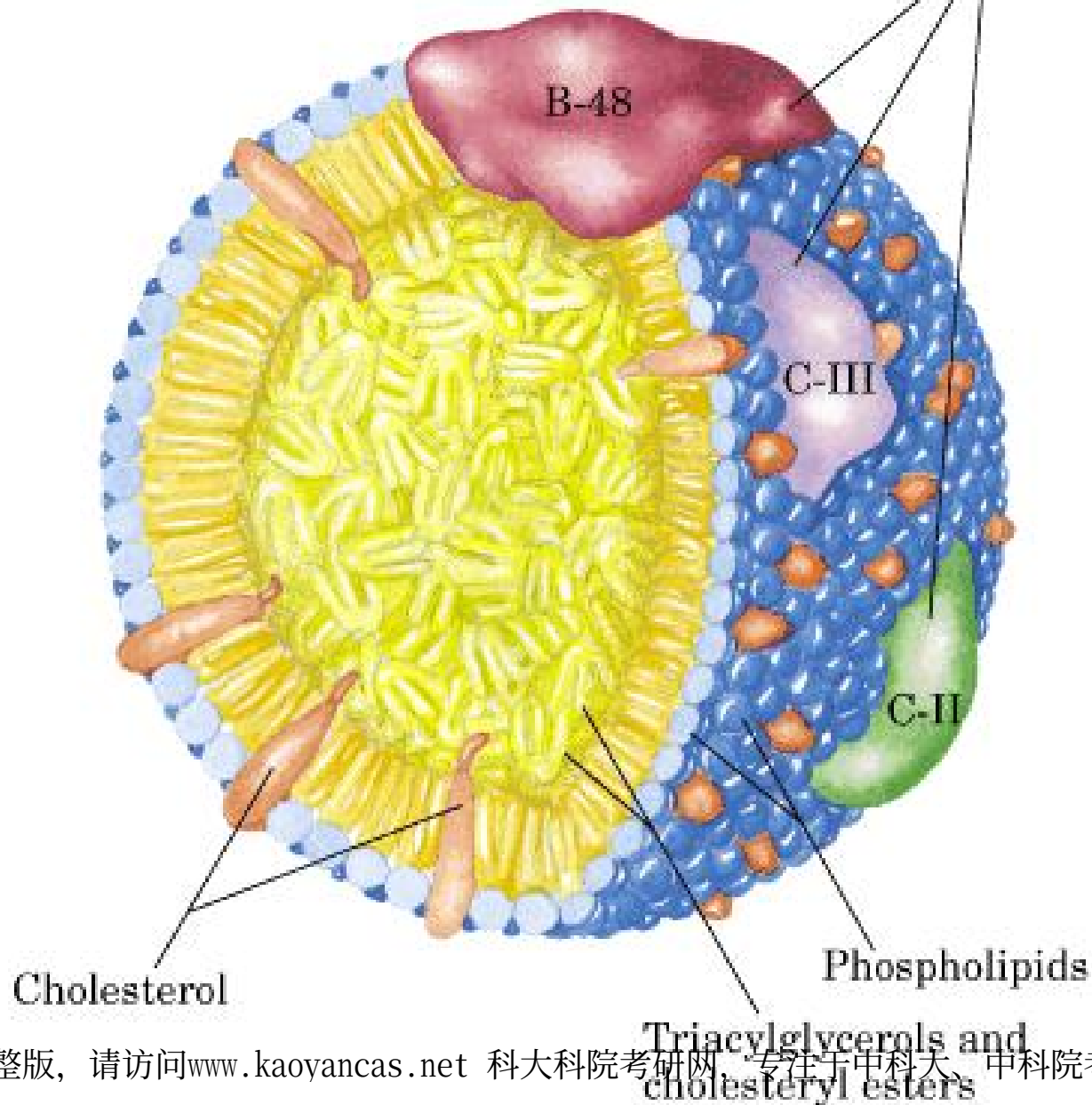
(a)



(b)



Apolipoproteins



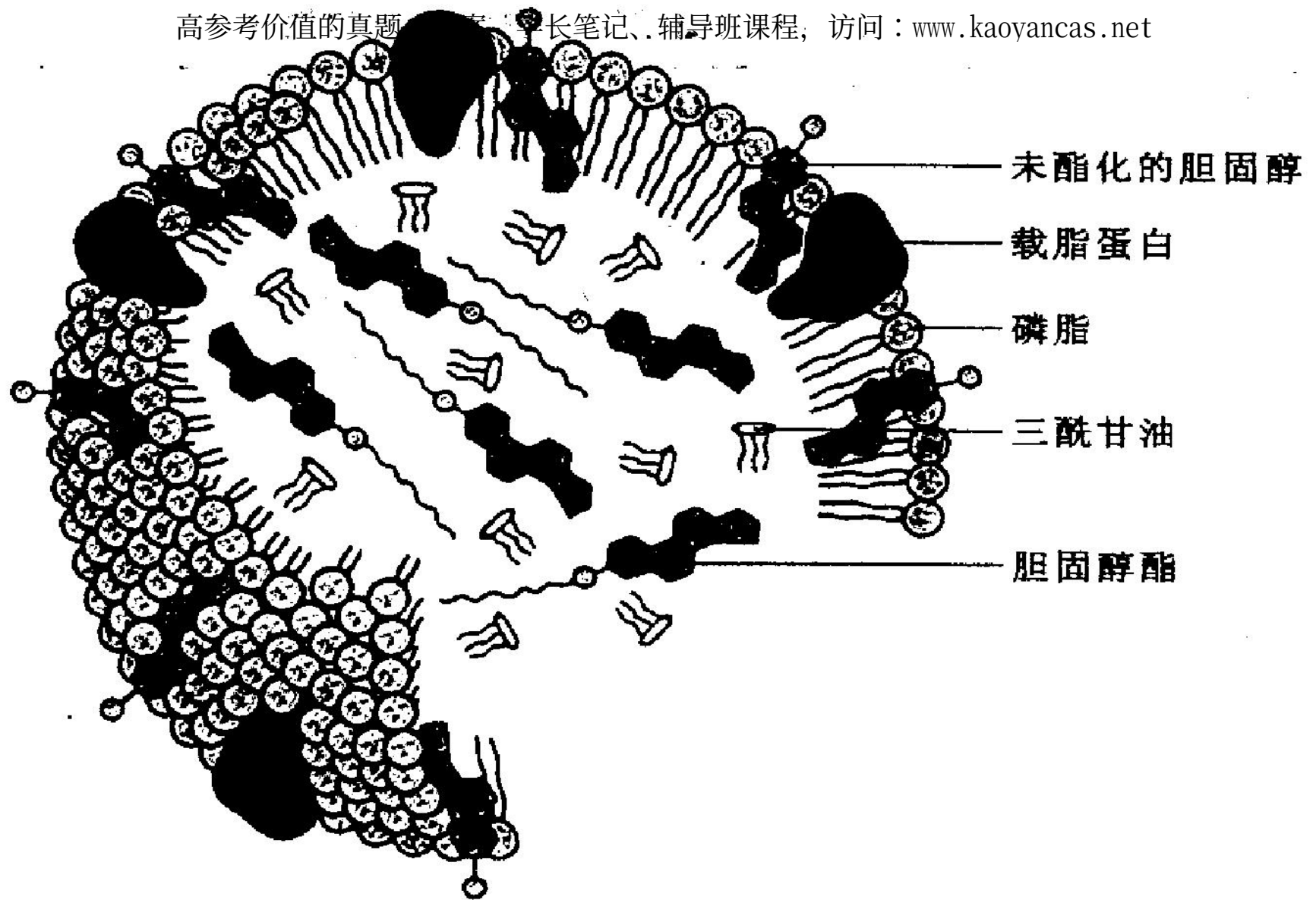


图 2-20 血浆脂蛋白的结构

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

1. 乳糜微粒由小肠上皮细胞合成，主要功能是从小肠转运三酰甘油、胆固醇及其它脂质到血浆和其他组织；
2. VLDL在肝细胞的内质网中合成，主要功能是从肝脏运载内源性三酰甘油和胆固醇至各组织；
3. LDL的主要功能是转运胆固醇至外围组织，并调节这些部位胆固醇的从头合成；
4. HDL新生的前体形式在肝和小肠中合成，改型中吸收死细胞和其它脂蛋白，将胆固醇酯化后快速往复地转送到VLDL或LDL；
5. 血浆中LDL水平高而HDL水平低的个体容易患心血管疾病。

(一) 脂质的有机溶剂提取

非极性脂质（三酰甘油、蜡和色素等）可用乙醚、氯仿和苯等提取，膜脂可用乙醇或甲醇提取，组织用氯仿：甲醇：水（1：2：0.8）匀浆，再加入过量水，离心后脂质存在于下相氯仿层。

(二) 脂质的色谱分离

可用硅胶柱层析将脂质分为非极性（氯仿）、极性（丙酮）、荷电（甲醇）等多个组分，也可以用HPLC或TLC分离（罗丹明或碘蒸汽显色）。

(三) 混合脂肪酸的气液色谱分析

混合脂肪酸转化为其甲酯混合物，降低沸点后，用气液色谱分析其成分。

(四) 脂质结构的测定

脂质结构可用专一性水解和色谱法研究。

基本要求

1. 掌握脂质的定义、分类和生物学作用；
2. 熟悉脂肪酸的结构和性质，和重要的脂肪酸；
3. 熟悉三酰甘油和蜡的结构和性质；
4. 掌握脂质过氧化化的机制、对机体的损伤及抗氧化剂的作用机制；
5. 熟悉磷脂和糖脂的结构和生物学意义；
6. 熟悉萜和类固醇的结构特点和生物学意义；
7. 掌握脂蛋白的结构特点和功能；
8. 熟悉脂类的研究方法。

作业题

1. 第121页第3题；
2. 第121页第4题；
3. 第121页第5题；
4. 第121页第6题；
5. 第121页第8题；
6. 第121页第10题；
7. 第121页第11题；
8. 第121页第13题（答案：40%载脂蛋白，60%脂质）；
9. 第121页第14题；