

生物化学

雲南林學院有机組

第七章 脂类代谢

(Lipid Metabolism)

脂类物质与碳水化合物共同组成生物体的主要部份，也是人和植物的一种营养素。

脂质是细胞质和细胞膜的主要组分，脂代谢与碳水化合物和某些氨基酸的代谢密切相关。脂肪分子在生物体内进行分解代谢的过程中能放出大量的能量，该能量用以合成高能磷酸化合物（主要ATP），再由ATP来供应各种需要的生命活动。当用碳水化合物为原料（如糖类）合成脂肪的时候，又能将许多化学能贮存起来。

了解脂代谢对农业、工业、医学等方面都有重要的意义。例如种子的发芽率直接和种子的脂类代谢直接有关；利用微生物氧化油中脂肪烃可以生产低凝固点油及其他化工产品；脂蛋白异常和威胁人类健康的冠心病有密切关系。

第一节 脂肪的分解代谢

脂肪是脂肪酸的甘油三酯。1克脂肪彻底氧化可放出9300卡能量，比1克碳水化合物放出的能量大一倍以上，因此脂肪是生物体内贮藏能量最多的物质。

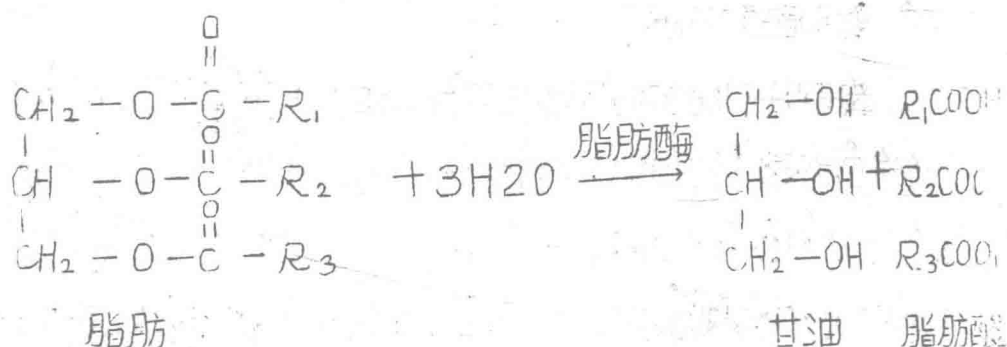
每克蛋白质，碳水化合物和脂肪所产生的代谢能量：

1 克蛋白质 4100 卡

1 克糖 4100 卡

1 克脂肪 9300 卡

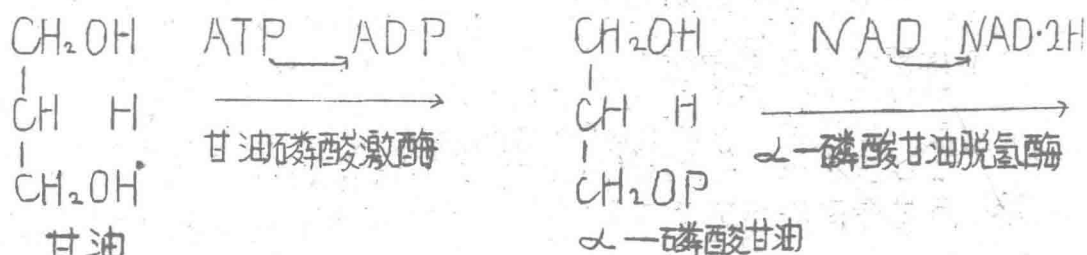
植物体内脂肪在脂肪酶的作用下水解成甘油和脂肪酸。

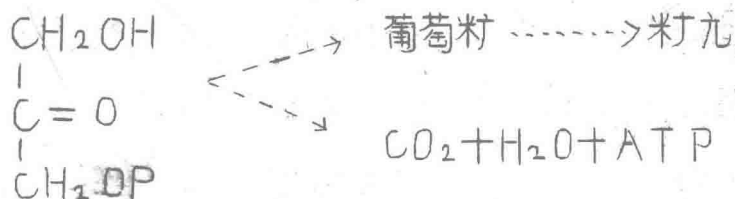


水解生成的甘油和脂肪酸分别沿不同的途径进行分解代谢。

一 甘油代谢

脂肪在其水解过程中的产物甘油在植物体内并不积累，一旦生成迅速转化甘油首先在甘油磷酸激酶的作用下与 ATP 作用生成磷酸甘油，然后再脱氢生成磷酸二羟丙酮。磷酸二羟丙酮可通过糖酵解途径进入三羧酸循环而彻底氧化，并产生大量能量，也可以循着糖酵解的逆反应而合成糖元。因此甘油代谢与糖代谢关系极为密切，糖和甘油可以互相转变：





磷酸=羟丙酮

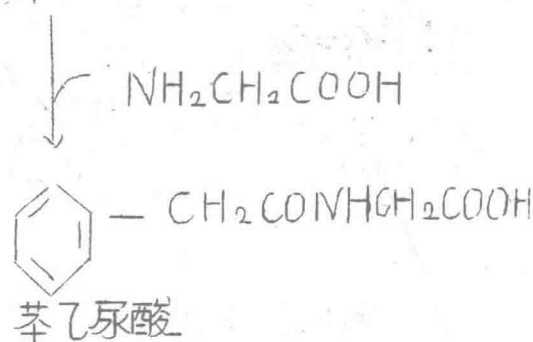
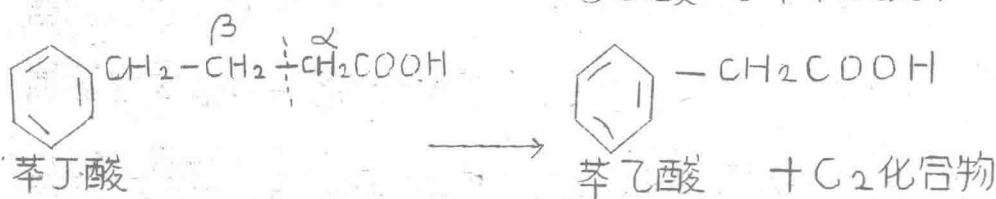
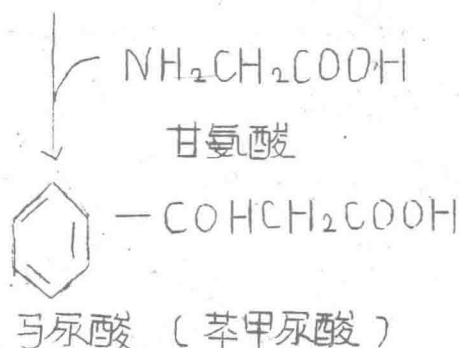
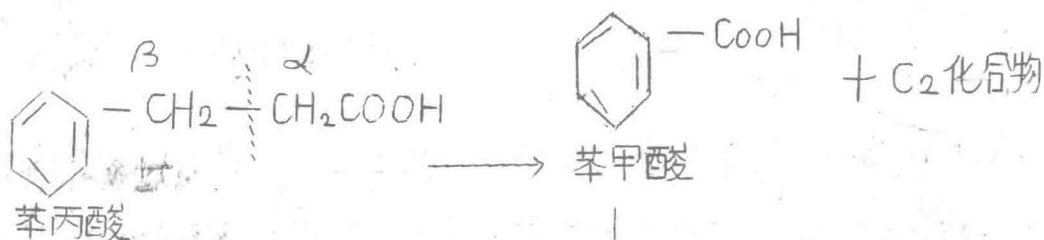
二、脂肪酸的分解

生物体内脂酸的分解主要经 β 氧化，这是人们通过多年研究并已肯定的结论。所谓 β 氧化是指脂肪酸在氧化过程中，每次从羧基端开始断下一个二碳物（ C_2 ）。由于这个氧化作用是在长链脂肪酸的 β 位碳原子上首先氧化，然后断下 C_2 ，因此称为 β —氧化作用。

1905年克诺甫（Knop）以实验为基础建立了 β 氧化学说。克诺甫根据苯环在机体不被氧化的特点，把奇数和偶数碳原子的脂肪酸末端用苯基常以标记使其成为苯脂酸，把这种有标记的苯脂酸喂给狗吃，从尿中分离到两种含有苯基的化合物，发现凡是吃了双数碳苯脂酸的狗，尿中的苯基化合物为苯乙尿酸；凡是吃了单数碳苯脂酸的狗，尿中的苯基化合物为马尿酸。

β 氧化学说认为这是因为当苯环上脂肪酸是单数碳原子，则最后都氧化成苯甲酸为止，它与甘氨酸结合成为马尿酸自尿中排出；若苯环上的脂肪酸为双数碳原子时，则最后得到苯乙酸，与甘氨酸结合成苯乙尿酸，自尿中排出。而苯甲酸及苯乙

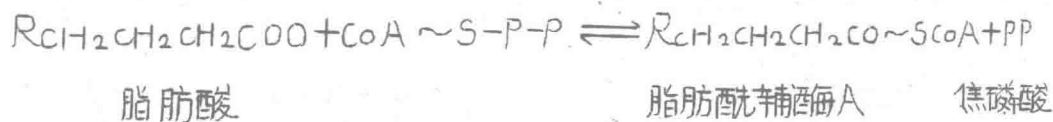
酸的产生是因脂肪酸氧化时在邻近羧基端 β 碳原子氧化断裂，并以每次少两个碳原子的方式使碳链缩短的结果。至今该学说仍然是正确的。



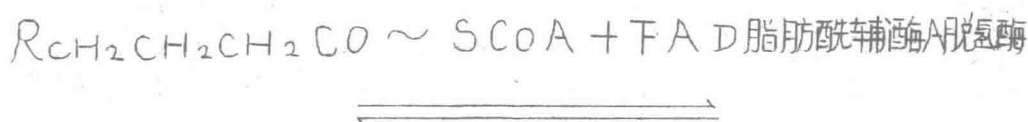
β -氧化作用并不是一步完成的，而是包括下列几个步骤：

1. 脂肪酸先与辅酶A (COA-SH) 结合成含有高能硫酯键的酰辅酶A，其所需的能由ATP供给，ATP则分解为

AMP 及焦磷酸 (PPi)。

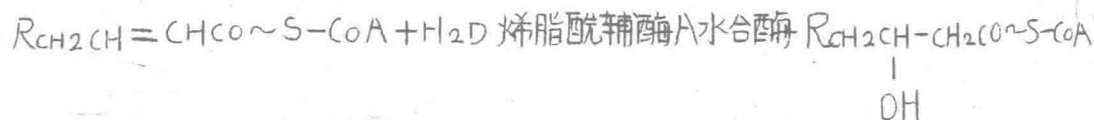


2. 脂肪酰辅酶A经其脱氢酶的催化, 脱去 2H 变成 α : β 烯脂
肪酰辅酶A; 这一反应需妥黄素腺嘌呤=核苷酸 (FAD) 为受
氢的辅酶:



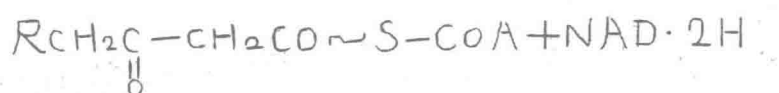
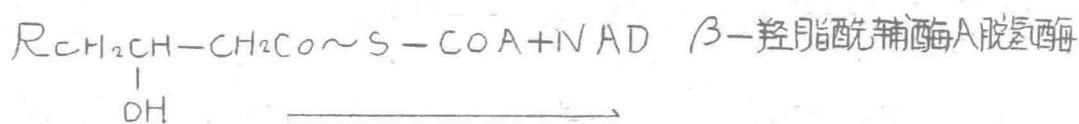
(α : β 烯脂脂肪酰辅酶A)

3. α : β 烯脂脂肪酰辅酶A经过一种加水酶的催化, 变成 β 羟
基脂脂肪酰辅酶A:



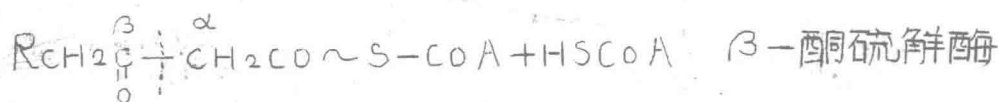
(β 羟脂酰辅酶A)

4. β 羟脂酰辅酶A经其脱氢酶及辅酶I (NAD) 的催化, 脱去
2H 而变成 β -酮酰辅酶A:



β -酮脂酰辅酶A

(5) β 酮脂酰辅酶A通过 β -酮硫解酶的作用，硫解为乙酰辅酶A和比原来少3个碳原子的脂酰辅酶A及一分子乙酰辅酶A:



短碳链的脂酰辅酶A

乙酰辅酶A

新生成的脂酰辅酶A又循着上述的途径继续分解出乙酰辅酶A。依次分解下去若脂肪酸的碳原子为奇数则最后剩下 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}\sim\text{S}-\text{CoA}$ ，若为偶数则最后剩下 $\text{CH}_3\text{CO}\sim\text{S}-\text{CoA}$ 为止。(如图6-1 脂酸 β -氧化途径)

由图6-1可以看出，每经一次 β 氧化，脂酸的烃链即失去两个碳原子并放出一分子乙酰 CoA ，这些乙酰 CoA 在正常的生理情况下，一部份用来合成新的脂酸，大部份进入三羧酸循环，完全氧化。

$RCH_2CH_2CH_2COOH \leftarrow$ 脂肪

(脂酸)

ATP $\xrightarrow{①}$ CoASH

PPi + AMP

$RCH_2CH_2CH_2CO \sim SCoA$ (酰脂酰-CoA)

② $\xrightarrow{FAD}$
 $\downarrow$ FADH₂

$RCH_2CH=CHCO \sim SCoA$ (α - β 烯脂酰-CoA)

③ $\downarrow$ H₂O

$RCH_2\underset{OH}{CH}-CH_2CO \sim SCoA$ (β -羟脂酰-CoA)

④ $\xrightarrow{NAD}$
 $\downarrow$ NADH₂

$RCH_2\underset{O}{C}CH_2CO \sim SCoA$ (β -酮脂酰-CoA)

⑤ $\xrightarrow{CoASH}$

$CH_3CO \sim SCoA$
(乙酰-CoA)

$RCH_2CO \sim SCoA$

重复 β 氧化

$CH_3CD \sim SCoA$

$\downarrow$

三羧酸
循环

CO₂

H₂O

① 脂酰CoA合成酶

② 脂酰-CoA脱氢酶

③ α - β 烯脂酰CoA水合酶

④ β -羟脂酰-CoA脱氢酶

⑤ β -酮硫解酶

图 6-1. 脂酸 β -氧化途径

由图 6-1 可以看出，一克分子脂肪酸每经过一次 β 氧化产生一克分子 $\text{CH}_3\text{CO} \sim \text{SCoA}$ ，同时使一克分子 FAD 和一克分子 NAD 还原成 $\text{FAD} \cdot \text{H}_2$ 和 NADH_2 ，还产生一克分子比原来少了两个碳的酯酰 CoA 。 β 氧化过程中所形成的 $\text{FAD} \cdot 2\text{H}$ 可通过呼吸链产生 2 克分子 ATP ，而 $\text{NAD} \cdot 2\text{H}$ 也可通过呼吸链产生 3 克分子 ATP ，在反应 1 中耗用了 1 分子 ATP ，所以净得 4 克分子 ATP 。以后，脂酰 CoA 可通过反应 (2) (3) (4) (5) 再继续循环下去，每循环一次可产生 5 克分子 ATP 。每分子的乙酰 CoA 还可通过三羧酸循环产生 12 克分子 ATP ，所以一克分子脂肪酸的每一次 β 氧化后可净得 16 克分子 ATP 。

例 1：求每 1 克分子 16 碳饱和脂肪酸经 β 一氧化后产生 ATP 的数目。

一克分子 16 碳的饱和脂肪酸在体内彻底氧化过程中：共经 7 次 β 一氧化循环产生 $7 \times 5 = 35$ 克分子 ATP 共产生 8 克分子乙酰 CoA ，产生 $8 \times 12 = 96$ 克分子 ATP 脂肪酸激活消耗了 1 克分子 ATP (有的教材此处为 2 克分子 ATP)

净得 130 克分子 ATP

1 克分子 18 碳的饱和脂肪酸彻底氧化则可净得 147 克分子 ATP ，而一克分子葡萄糖仅可得 38 克分子 ATP ，可见脂肪酸氧化代谢在能量供给上有着至为重要的意义。

第二节 脂肪的合成代谢

一、脂肪酸的生物合成：

一般生物都能利用粒类或更简单的含碳化合物为原料来合成脂肪酸。例如，油料作物以 CO_2 作碳源，微生物以粒和乙酸作碳源，动物也能以粒类作碳源。

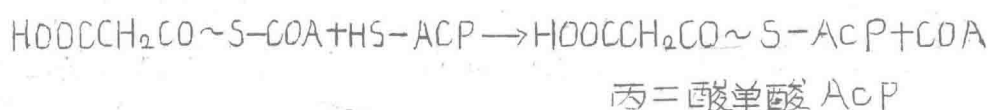
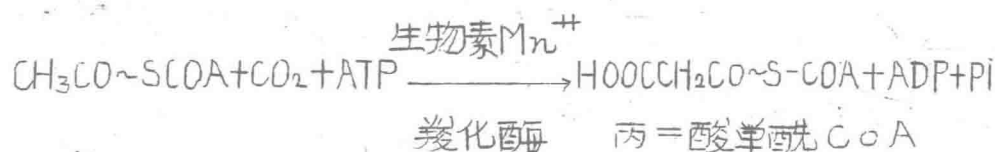
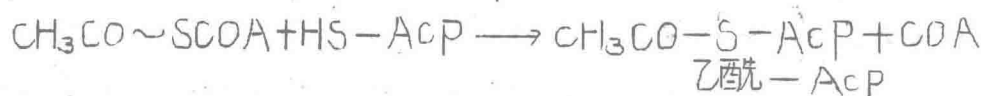
脂肪酸的生物合成分为饱和脂肪酸的生物合成及不饱和脂肪酸的生物合成两类。饱和脂肪酸的生物合成有两种途径：一种是“从无到有”途径；一种是在已有的脂肪酸链上加 C_2 物使碳链加长的途径。现只着重介绍“从无到有”途径。

“从无到有”途径也称由非线粒体酶系（即细胞浆酶系）合成饱和脂酸途径。该途径是脂肪酸合成的主要途径。通过此途径可将乙酰 CoA 转变为长链脂肪酸，反应需要 ACP （酰基载体蛋白）、 ATP ， CO_2 ， Mn^{++} ，和 NADPH_2 ，合成的主要产物为软脂酸（十六酸）。所需要的酶系存在于细胞溶质中。在细胞质中脂酸合成酶系统是一组多酶复合物。在这个复合物中以 ACP 为中心，周围排满了各种蛋白酶，合成过程中各酶蛋白便充分发挥其催化作用。

合成过程：

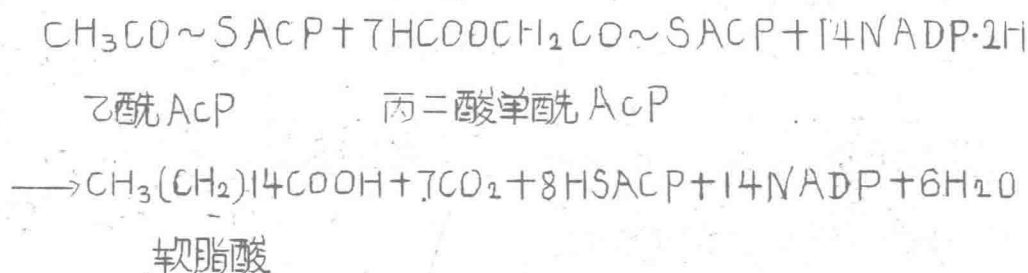
首先是把乙酰 CoA 上的 $\text{CH}_3\text{CO}-$ 转移给 $\text{ACP}\cdot\text{SH}$ （脂酰载体蛋白），形成 $\text{CH}_3\text{CO}-\text{ACP}$ ；同时乙酰 CoA 经羧化

酶作用生成丙二酸单酰辅酶A，再经丙二酰转酰基酶催化与
 AcP-SH 作用生成丙二酸单酰 AcP 。

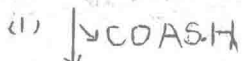


2) 再从丙二酸单酰 AcP 通过脂肪酸合成酶的催化，乙酰 AcP 与丙二酸单酰 AcP ， $\text{NADP}\cdot 2\text{H}$ 作用生成软脂酰 AcP ，再经软脂酰脱酰酶的作用而释放出软脂酸。

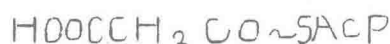
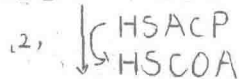
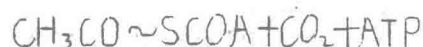
总反应如下：



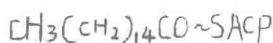
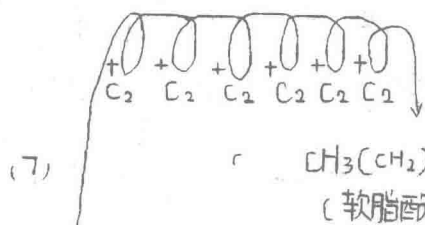
脂肪酸合成的全过程如图 6-2。



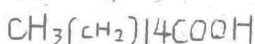
(乙酰ACP)



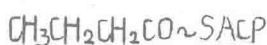
(丙二酸单酰ACP)



(软脂酰ACP)



(软脂酸)



(丁酰ACP)



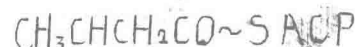
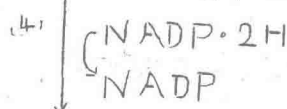
(6)



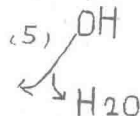
(α : β 烯脂酰ACP)



(β 酮脂酰ACP)



(β 羟脂酰ACP)



- 1) 乙酰辅酶A-ACP转移酶; 2) 丙二酰辅酶A-ACP转移酶;
 3) 脂酰-丙二酸单酰缩合酶;
 4) β -酮脂酰ACP还原酶; 5) β -羟脂酰ACP脱水酶;
 6) 烯脂酰ACP还原酶;
 8) 软脂酰ACP脱酰酶(水解酶)

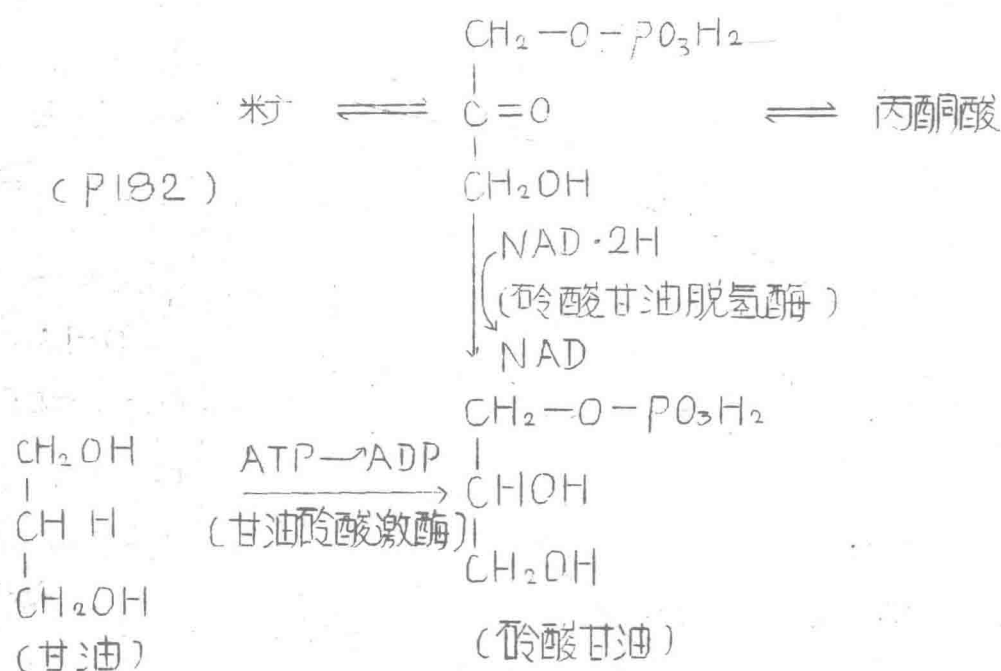
图6-2 脂肪酸的合成

二、甘油的来沉：

合成脂肪的原料甘油主要是由糖代谢通过 α -羟丙酮转变而来，脂肪水解过程中生成的甘油也可用于脂肪的再合成。

参加脂肪合成的甘油须经 α -羟酸化成为磷酸甘油，再与脂酰CoA缩合成脂肪。

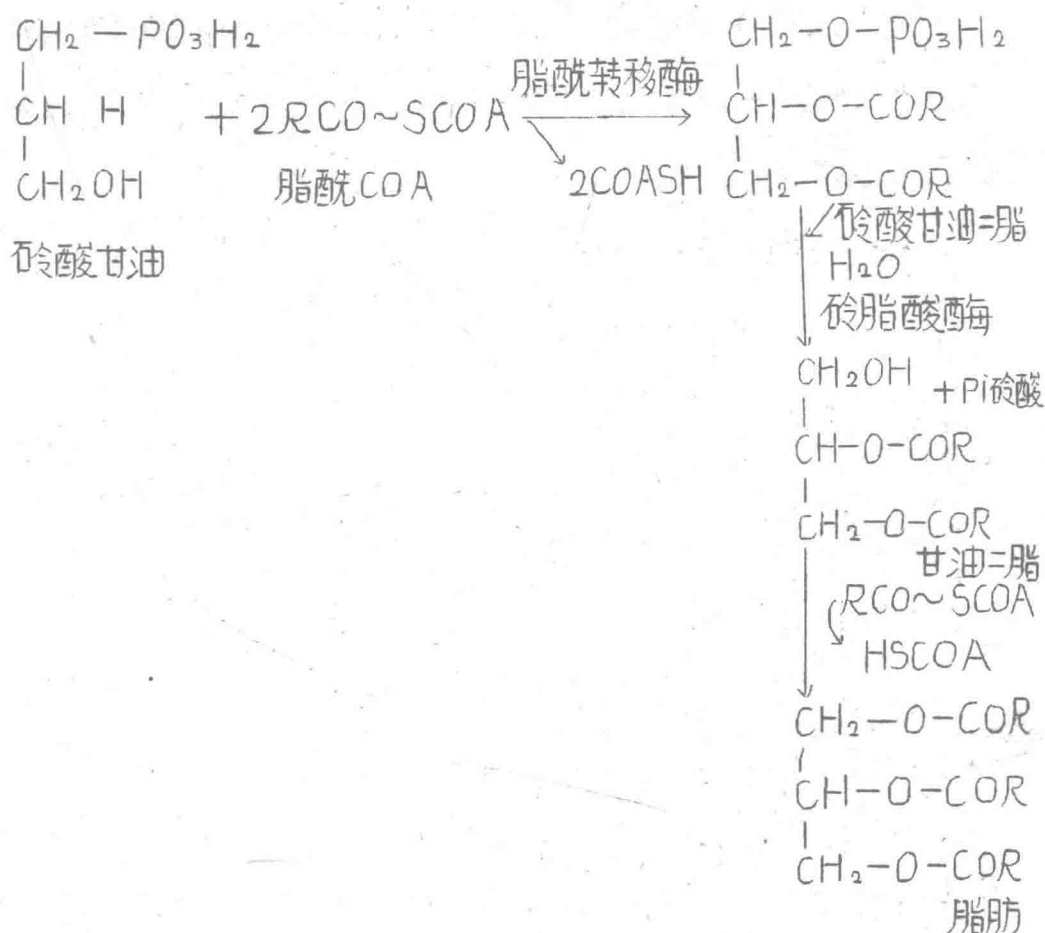
磷酸甘油的生成途径：



三、脂肪的生物合成：

脂酰与甘油可以合成脂肪。首先在磷酸甘油转脂酰酶的催化下， α - α -羟酸甘油=分子 $\text{CH}_3\text{CO} \sim \text{SCoA}$ 缩合形成L- α - α -羟脂酸，L- α - α -羟脂酸再在 α -羟脂酸酶作用下水解，去掉 α -羟，生成1, 2 =脂酰甘油。最后，=脂酰甘油与另一分子脂酰辅

酶A在甘油=脂转脂酰酶作用下缩合生成三脂酰甘油，也称脂肪。



第三节 磷脂的代谢

大豆、蛋黄，肝、脑等内脏组织含有丰富的磷脂。磷脂是细胞膜的主要成份，对调节细胞膜的通透性起着重要作用。磷脂分子中既有极性基团，又有非极性基团，所以它具有乳化作用，有助于甘油三脂和胆固醇的消化吸收。

磷脂有许多不同种类，大多数磷脂是甘油脂，它们多数还

含有一个含氮碱基，如卵磷脂是由甘油、脂肪酸、磷酸和胆碱所组成。

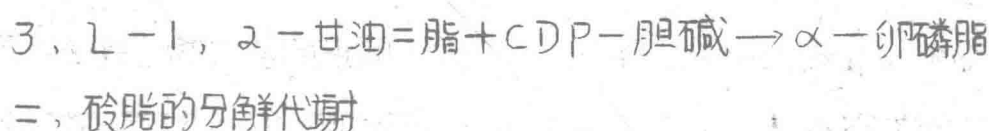
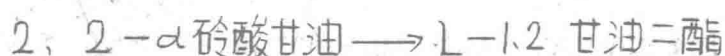
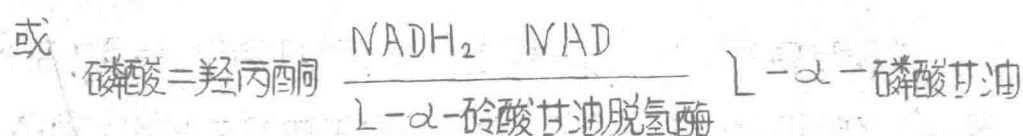
磷脂在植物体内以结合状态存在于细胞内，并且大部份是以“卵磷脂蛋白”的复杂形态作为原生质的重要组成部分。卵磷脂含有亲水基和亲脂基，因而可以调节细胞的透性。磷脂也可作为贮藏物质，当种子萌发时，胚和胚乳中磷脂即被利用而渐渐消失。磷脂在动物机体内消化吸收的最大特点是在肠腔中的广泛水解。小肠中存在多种水解磷脂的酶，大部份磷脂可完全水解成脂肪酸，甘油，磷酸及其它组份然后被吸入体内，小部份磷脂可不经水解，在乳糜微粒中被完全的吸收。

一、磷脂的生物合成

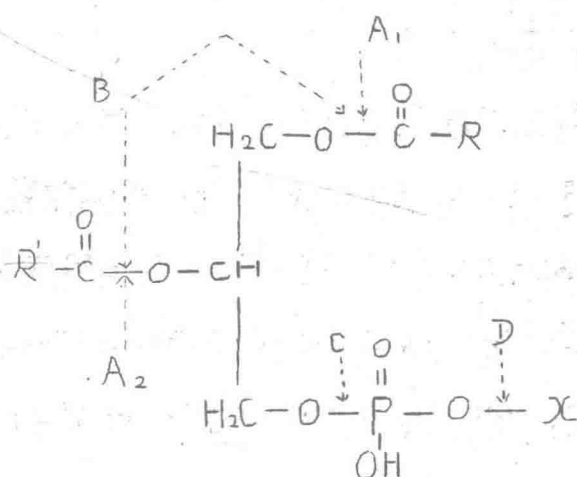
磷脂的生物合成，近年来有所发展，中间产物磷脂酸是合成甘油醇磷脂（包括卵磷脂，脑磷脂和缩醛磷脂）的关键物质，而嘧啶衍生物CTP和CDP则是合成所有磷脂的关键。

肝、肠、肾、肌肉、脑组织都能合成磷脂，肝的合成能力较大，（肝>肠>肾>肌肉>脑）。血浆中的磷脂，大都在肝脏中合成。脑组织的磷脂含量很高，但它合成磷脂的效率较慢。植物磷脂的生物合成途径与动物磷脂的生物合成途径基本是一致的。下面着重介绍卵磷脂的生物合成过程。

卵磷脂的生物合成分成下列步骤：



甘油酯磷脂分子有四处可被不同磷脂酶分裂成不同产物，但完全水解后的产物则为甘油、脂酸、磷酸和氮碱。



式中虚线箭头指向的键为磷脂分子可被不同磷脂酶水解的部位，X代表含氮碱基（如胆碱，氨基乙醇，氨基酸）及其它基团。A₁、A₂、B、C、D代表不同的磷脂酶。

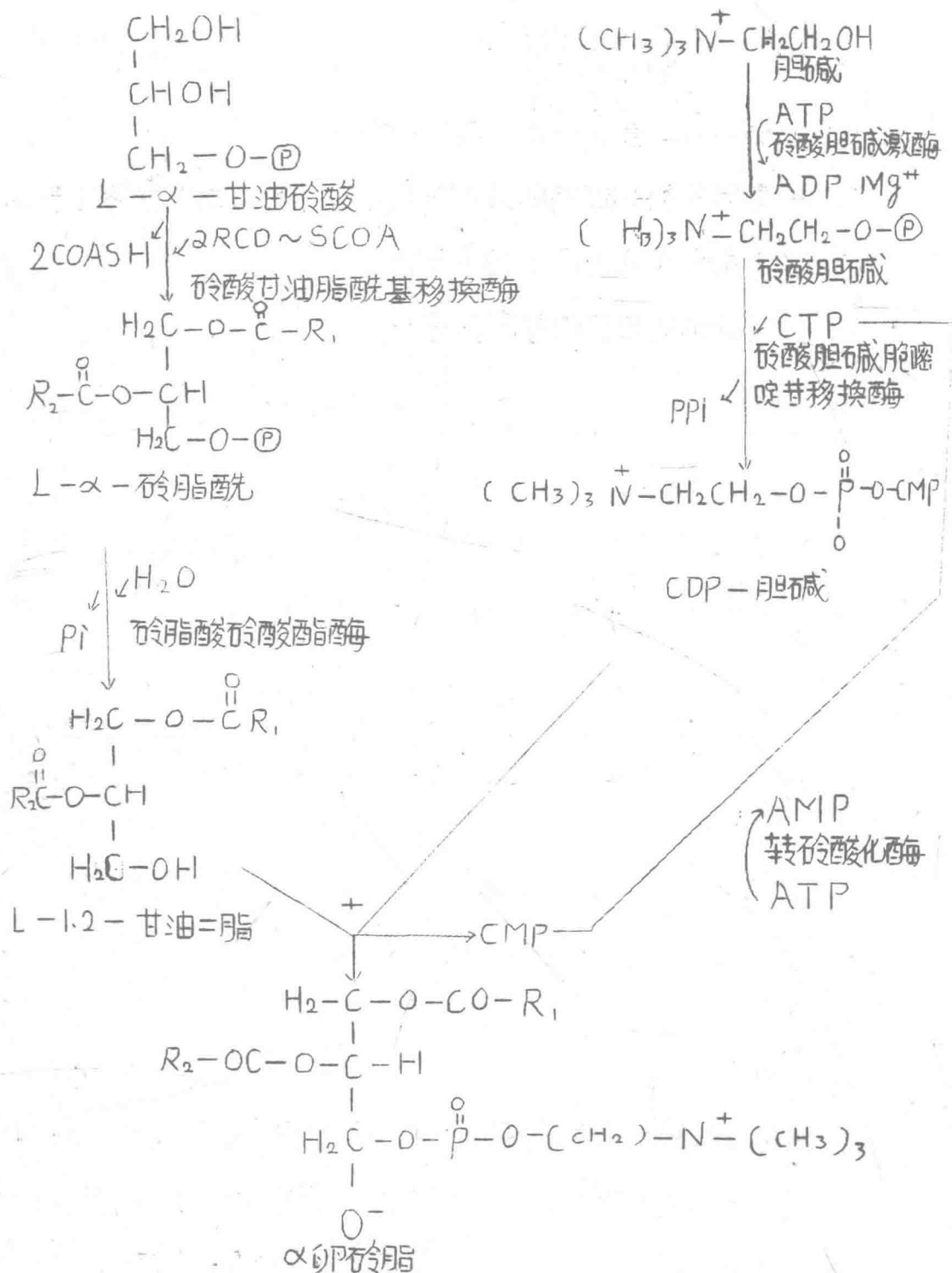


图6-3 L-α-卵磷脂的合成