E-生化学(保健学科版 Ver1.07) (Ⅲ)脂質の化学と代謝 <u>B. 脂質の構造</u>



信州大学医学部保健学科検査技術科学専攻 准教授 日高 宏哉 E-mail: hiroyan@hsp.md.shinshu-u.ac.jp



Department of Biomedical Laboratory Sciences, School of Health Sciences, Shinshu University School of Medicine

0

Ⅲ.脂質の化学と代謝

<u>B. 脂質の構造</u>

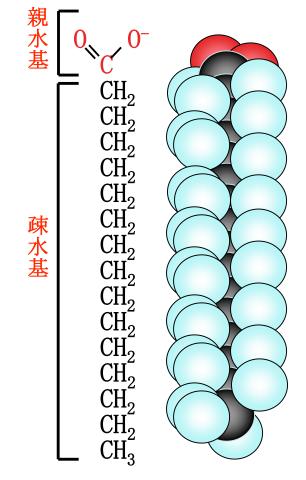
Index (脂質の構造)

- 1. 脂肪酸の構造
- 2. 脂肪酸の種類
- 3. 中性脂肪; アシルグリセロール
- 4. アシルグリセロールの構造
- 5. アシルグリセロールの分解
- 6. リン脂質
- 7. リン脂質の構造(グリセロリン脂質)
- 8. リン脂質の構造(スフィンゴリン脂質)
- 9. リン脂質の分解酵素
- 10. ステロイドの構造と性質

1.脂肪酸の構造

- ・長鎖の炭化水素(疎水基)の末端にカルボキシル基 (親水基)のある有機酸。
- ・生体内の脂肪酸の炭素数はほとんど偶数である。
 - C6以下; 短鎖脂肪酸
 - C8~12; 中鎖脂肪酸
 - C14以上;長鎖脂肪酸(高級脂肪酸)
- ・炭素数が大きいほど、融点が高い
- ・飽和脂肪酸;炭化水素の部分が水素で飽和。
- ・不飽和脂肪酸;二重結合をもつ。

炭素と水素からなる炭化水素(-CH₂-、-CH₃ など)は水に溶けにくく、カルボキシル基 (-COOH)や水酸基(-OH)は水に溶けやすいん だ。さらに、カルボキシル基(-COOH)や水 酸基(-OH)は、他の分子と脱水反応でエス テル結合を形成することがあるんだ。リン 脂質や中性脂肪やコレステロールエステル などの構造を勉強してね。



2.脂肪酸の種類

1) <u>飽和脂肪酸</u>;炭化水素の部分が水素で飽和しており、融点が高く、室温で固体

- ・ラウリン酸 (12:0):ココナッツ油
 - ・ミリスチン酸(14:0):バターの脂肪
 - ・パルミチン酸(16:0):油脂類
 - ・ステアリン酸(18:0):油脂類
- 2) 不飽和脂肪酸:二重結合をもち、同じ鎖長の飽和脂肪酸より融点が低く、液体 ・パルミトレイン酸(16:1)
 - ・オレイン酸 (18:1):オリーブ油、ひまわり油
 - ・リノール酸* (18:2 ω 6): 植物油
 - [*:必須脂肪酸] ・リノレン酸*(18:3 ω3):エゴマ油
 - ・アラキドン酸*(20:4):卵黄、レバー
 - ・エイコサペンタエン酸; EPA(20:5)
 ・ドコサヘキサエン酸; DHA(22:6)
 - 魚油

*必須脂肪酸:外部から栄養素として摂取しなければならない脂肪酸のこと。これらの脂肪 酸は、プロスタグランジンなどの生理活性物質の材料物質として重要であ る。ただし、過剰摂取や体内濃度のバランスが崩れるとアレルギーなどの 原因になることもある。摂取するさいは、適正量とバランスが大事。

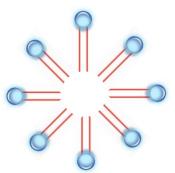
Department of Biomedical Laboratory Sciences, School of Health Sciences, Shinshu University School of Medicine

<u>3. 中性脂肪; アシルグリセロール</u>

- ・脂肪酸とグリセロールがエステル結合した化合物の総称
- ・グリセロールには3分子の脂肪酸が結合でき、1,2,3分子の脂肪酸が結合したものはそれぞれ、<u>モノ-,ジ-,トリ-アシルグリセロール</u>と呼ばれる
- ・天然に存在する脂肪の大部分はトリアシルグリセロール(トリグリセリド;TG) モノアシルグリセロール
 - ・界面活性作用が強く、消化管内での吸収やミセル*の形成に重要な役割を果た す(医薬品の乳化剤)

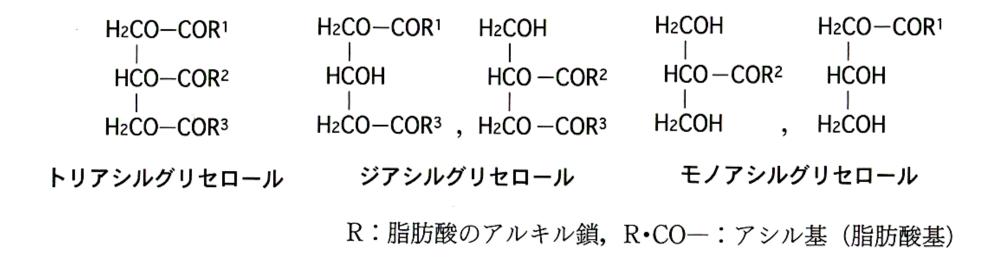
トリアシルグリセロール

- ・エネルギー源としての貯蔵物質
- ・脂肪組織脂質の98%、血液脂質の20%、肝臓や赤血球脂質の10%
- ・常温で液状のものは油(oil)、常温で固体のものは脂(fat)と呼ばれる
- *ミセル:親油性基と親水性基をもつ界面活性剤のような長鎖 分子が水に溶かされると、ある濃度(臨界ミセル濃度)以上で多数(10~100)の分子が親油性基を内に 向けて球状に会合する状態をミセルという



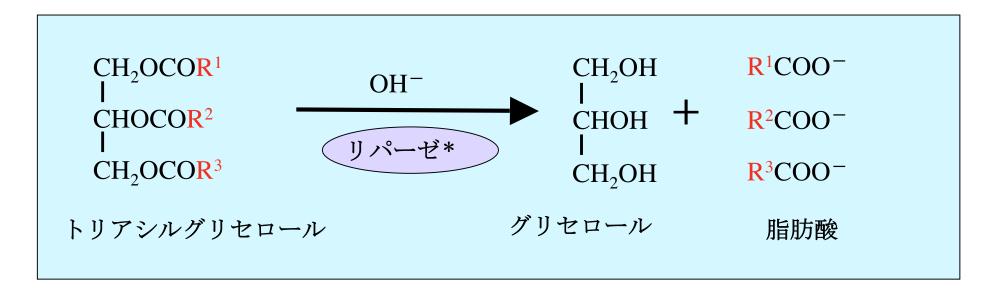
<u>B. 脂質の構造</u>

4. アシルグリセロールの構造



- ・グリセロールには3分子の脂肪酸が結合でき、1,2,3分子の脂肪酸が結合したものはそれぞれ、モノー、ジー、トリーアシルグリセロールと呼ばれる
 ・ジアシルグリセロールとモノアシルグリセロールは、脂肪酸の結合する位
- ・ジアシルグリセロールとモノアシルグリセロールは、脂肪酸の結合する位 置の違いによりそれぞれ2種類ずつある

5. アシルグリセロールの分解

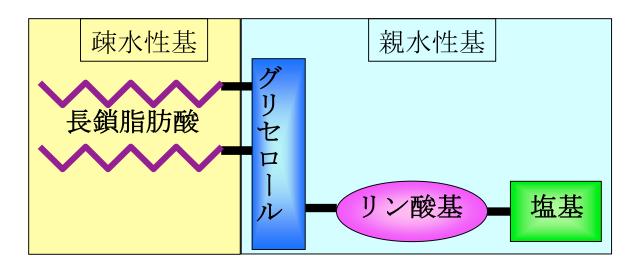


酵素(リパーゼ)によりトリアシルグリセロールのエステル結合(-0C0-)は加水分 解され、グリセロールと3分子の脂肪酸になる。その際、トリアシルグリセロール のアルキル鎖(Rの部分)はそれぞれ3つの脂肪酸に分かれる

*リパーゼには、膵臓から分泌される「膵リパーゼ」、毛細血管の血管内皮細胞表面に存在 し、リポ蛋白中の中性脂肪を分解する「リポ蛋白リパーゼ」、肝臓にある「肝性TGリパーゼ」、 脂肪細胞内に存在し脂肪細胞中の中性脂肪を分解する「ホルモン感受性リパーゼ」などがある

6. リン脂質

- ・リン脂質は、細胞の各種の膜(<u>細胞膜</u>、ミトコンドリア内膜・外膜など)の主要構成成分であり、細胞にとって必須の成分である
- ・リン脂質は、トリアシルグリセロールの一つの脂肪酸が、極性のリン酸-塩基で 置換された構造をしている.つまり、2本の長鎖脂肪酸分子、グリセロール1分 子(または類似物質)、リン酸基1つが基本構造で、これに様々な塩基が結合する
- ・リン脂質には<u>グリセロリン脂質とスフィンゴリン脂質</u>がある



<u>7. リン脂質の構造(グリセロリン脂質)</u>

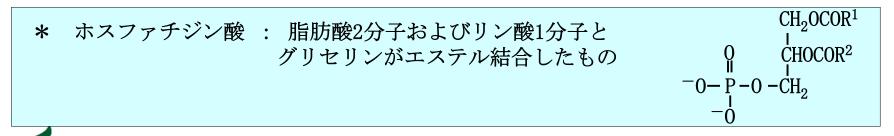
a) グリセロリン脂質

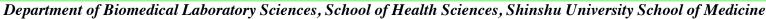
・ホスファチジン酸を基本骨格。<u>生体膜</u>の主要構成成分

・ホスファチジルコリン (PC;レシチン)
・ホスファチジル-エタノールアミン(PE)、
・ホスファチジル-セリン (PS)、
・ホスファチジル-イノシトール (PI)

・リゾホスホリピド:リン脂質の脂肪酸の一つが加水分解で失われたもの

- ・ 命名には対応するリン脂質名にリゾを付ける(例:リゾレシチン)
- Phospholipaseによって加水分解される
- ・ 例えば、蛇毒中のPhospholipaseA。はレシチンをリゾレシチに変化させる
- リゾホスホリピドは一般に界面活性作用が強く、溶血性がある



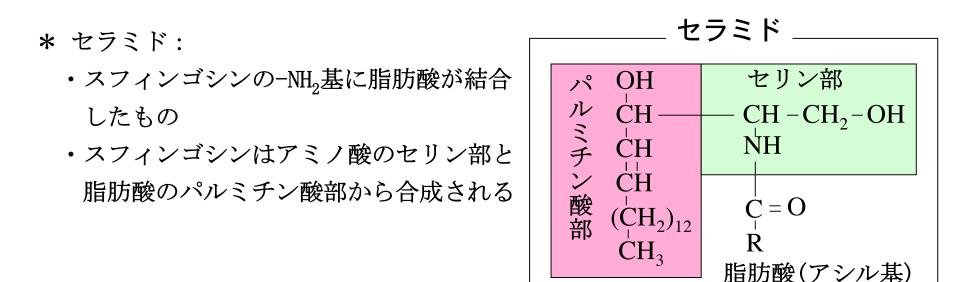


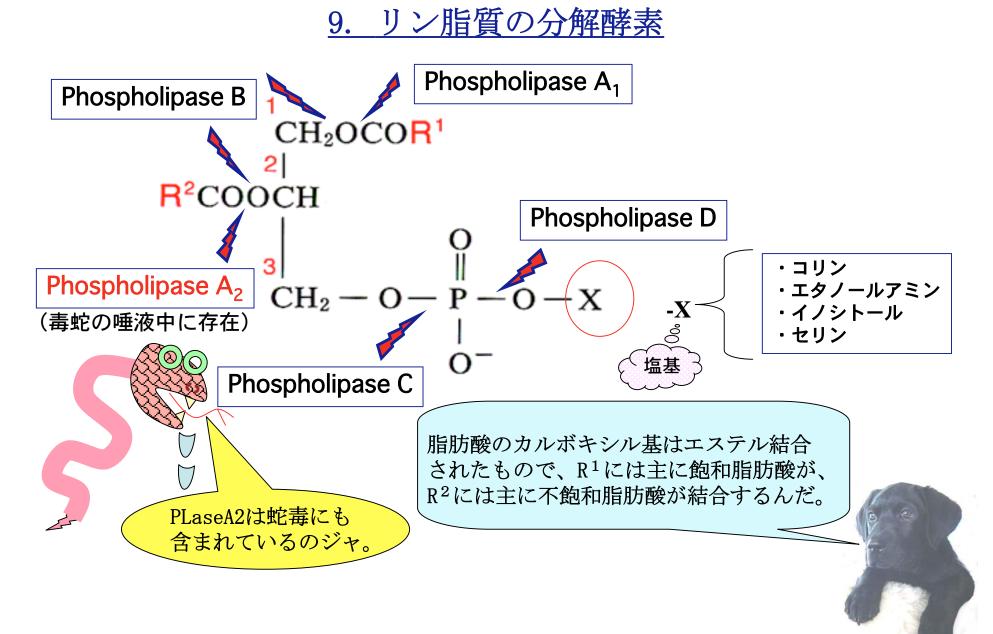
B. 脂質の構造

<u>8. リン脂質の構造(スフィンゴリン脂質)</u>

- ・脳神経系の表面膜の主要構成成分、生体膜など
- ・セラミド*の-OH基にリン酸がエステル結合したもの
- ・さらにこのリン酸に種々の塩基が結合する
 例)スフィンゴミエリン(コリンが結合したもの)

セレプロシドなど





B. 脂質の構造

ステロイド核

10. ステロイドの構造と性質(1)

3個の炭素6員環と1個の5員環からなる骨格
 (ペルヒドロシクロペンタノフナントレン,ステロイド核)をもつ化合物

1

- ステロイド核についている側鎖のわずかな違いによって異なる機能を有する
- ステロール:ステロイド核のC-3位に水酸基、C17位に側鎖をもつ。
- コレステロール(cholesterol):動物組織に最も多く存在。<u>細胞膜を構成、リポ</u> <u>蛋白質の成分</u>。

b) 胆汁酸(bile acid): C24ステロイド、胆汁の主成分。大部分はグリシンまたはタ

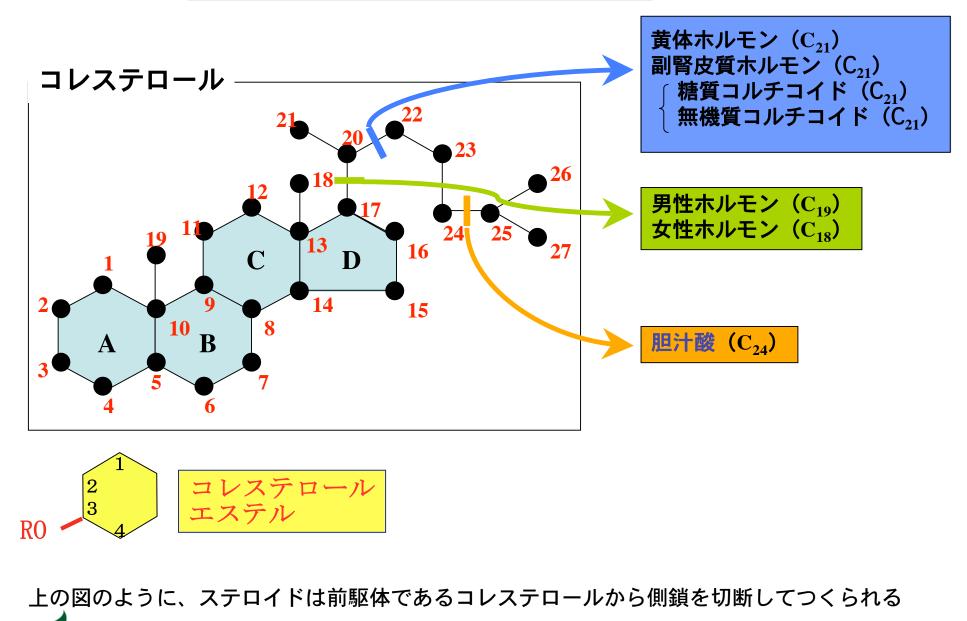
ウリンとアミド結合

- (胆汁酸塩:強い乳化作用。摂取した油脂の粒子を細かく分散して消化酵素の働き を受け易くする。脂肪酸とミセルをつくって吸収を早める。)
- c) ステロイドホルモン:大部分がコレステロールから副腎皮質、精巣、卵巣で合成 される。
- d) ビタミンDなど(脂溶性ビタミン)

脂溶性ビタミン:ビタミンA、E、D、K

<u>B. 脂質の構造</u>

10. ステロイドの構造と性質(2)



<u>B. 脂質の構造</u>

理解度確認小テスト(Ⅲ-B1)

- Q.1:脂肪酸の構造の説明で正しいのはどれか?2つ選択しなさい。
 - 1) カルボキシル基(-COOH)をもつ化合物である。
 - 2) 炭素数は主に偶数である。
 - 3) アルデヒド基(-CH0) をもつ化合物である。
 - 4) 複数のヒドロキシル基(-OH)をもつ化合物である。
 - 5)炭素数は主に奇数である。
- Q.2: 次のうち飽和脂肪酸であるのはどれか? 2つ選択しなさい。
 - 1) パルミチン酸
 - 2) ステアリン酸
 - 3) アラキドン酸
 - 4) リノレン酸
 - 5) リノール酸
- Q.3:中性脂肪とは何と何がエステル結合した化合物はどれか?2つ選択しなさい。
 - 1) 脂肪酸
 - 2) グリセロール
 - 3) 酢酸
 - 4) コリン
 - 5) コレステロール
- Q.4: アシルグリセロールの説明で正しいのはどれか?2つ選択しなさい。
 - 1) トリアシルグリセロールは、生体のエネルギー源としての貯蔵物質である。
 - 2) モノアシルグリセロールは、乳化作用が強い。
 - 3) トリアシルグリセロールは、3つのアセチル基が結合している。
 - 4) トリアシルグリセロールの分解産物は、3分子の脂肪酸とエタノールである。
 - 5) トリアシルグリセロールは、水に溶けやすい性質を持っている。

|理解度確認小テスト(Ⅲ-B2)

- Q.5:リン脂質の基本構造に含まれないものはどれか? 1つ選択しなさい
 - 1) アミノ酸
 - 2) 長鎖脂肪酸
 - 3) 塩基
 - 4) グリセロール (炭素3つ)
 - 5) リン脂質
- Q.6:リン脂質の説明で正しいのはどれか?2つ選択しなさい。
 - 1) 分子にコリンが含まれるのは、レシチンとスフィンゴミエリンである。
 - 2) レシチンのC2のアシル基を分解する酵素はフォスホリパーゼA。である。
 - 3) レシチンはホスファチジルエタノールアミンのことである
 - 4) リン脂質は主に細胞質に含まれる
 - 5) スフィンゴミエリンにはリン酸基が含まれない
- Q.7:ステイドの前駆体はどれか?1つ選択しなさい。
 - 1) コレステロール
 - 2) グリセロール
 - 3) 中性脂肪
 - 4) リン脂質
 - 5) 脂肪酸
- Q.8:ステロイドホルモンはどれか?3つ選択しなさい。
 - 1) 副腎皮質ホルモン
 - 2) エストロゲン
 - 3) プロゲステロン
 - 4) 成長ホルモン
 - 5) インスリン