

VAV virsmas aktīvas vielas-lipīdi organizē nodalījumus ar difīlu dubultslāni kā ūdens un šķīdumu necaurīdīgu sienu - šūnas membrānas.

Jēdzieni un termini. Ūdenī nešķīstošos lipīdus pēc kvalitatīvās reaktivitātes iedala divās grupās:

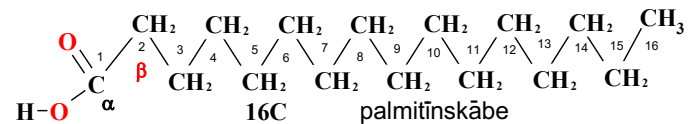
1. Lipīdi absolūti nešķīstoši ūdenī pretēji olbaltumvielām, ogļhidrātiem, nukleīnskābēm.
2. Lipīdi virsmas aktīvas vielas VAV ar divdabīgām atomu grupām pret ūdeni organizē

difīlu dubultslāni , šūnu

membrānas ar:

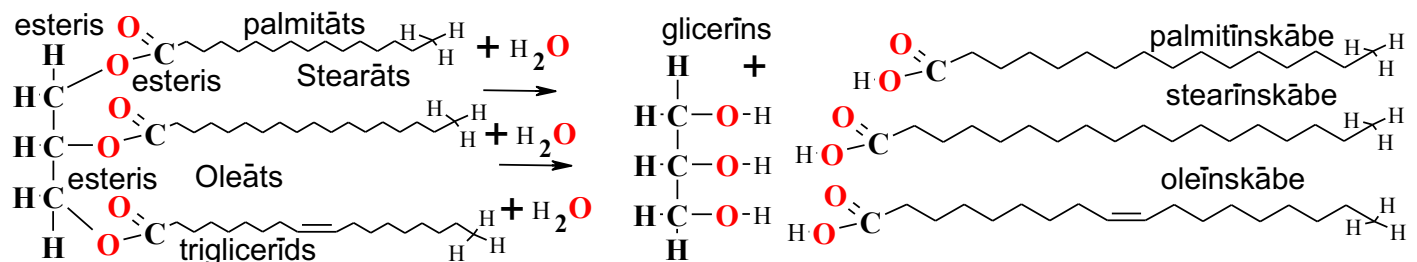
- Funkcionālām molekulas atomu grupām-segmentos: **hidrofilas** un **hidrofobas**.
- **Hidrofobo** ogļūdeņražu virknēm izmēros stiepjoties no metil grupas -CH₃ oglekļa virknes astes gala uz oglekļu virknes sākumu gar metilēnu -CH₂- grupām.
- Dabā pastāv Taukskābju oglekļa ķēžu atomu pāra skaita kombinatorika 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22: izņemot 5C nepāra 2C, 4C, 5C, 6C, 8C, 10C, 12C, 14C, **16C**, 18C, 20C, 22C.

Acil-transferāzes enzīmi pagarina ķēdi peroksisomās un citosolā bet saīsina β-oksīdācijas enzīmi peroksisomās un mitohondrijās oglekļa ķēdes otrajā 2 beta β pozīcijā.

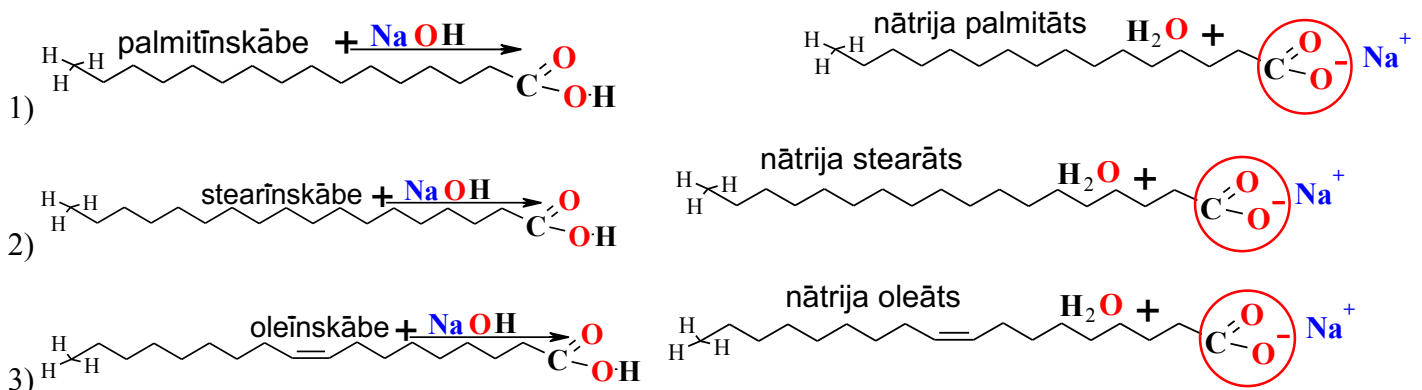


Esteru saites triglicerīdos - taukos un eļļās hidrolizējas:

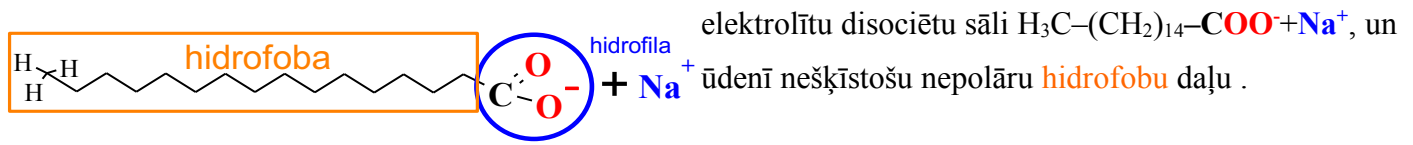
Triglicerīda hidrolīzes produktos ir glicerīns, trīs taukskābes palmitīnskābe, stearīnskābe, oleīnskābe.



3 taukskābju neitralizācijas reakcijas produktus ar **NaOH** ir sāļi un ūdens!



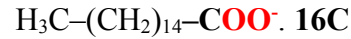
Ūdenī šķīstošās VAV virsmas aktīvas vielas satur šķīstošo **hidrofilo** daļu sārmainā vidē pH 11-12 kā stipru




Sārmainā vidē pH 11-12 Nātrija palmitāts veidojas kā **ūdens** šķīstoša virsmas aktīvas vielas VAV sāls – stiprs elektrolīts.

$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}^- \text{Na}^+$ stiprs elektrolīts disociē par

pozitīvu katjonu Na^+ un negatīvu karboksila anjonu



ogļūdeņražu virkne $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{C}\equiv$ iegrimst eļļas pilienā .

Dubultslānis stabilizējas ar karboksila anjonu $-\text{COO}^-$ vērstu **ūdenī**

uz robežvirsmas **eļļa / ūdens**. Nātrija katjonu Na^+ disociācija **ūdenī**

nostiprina dubultslāņa stabilitāti **hidrofobajam** eļļas pilienam pret

polāro dispersijas vidi **ūdenī**. Negatīvi lādēti pilieni $(-) \Leftrightarrow (-)$

atgrūžas viens no otra, novēršot pilienu saplūšanu.

Eļļas pilieni ietur distanci viens no otra.

Eļļa / ūdenī emulsija ir visbiežāk sastopamā emulsija:

piens, sviests, cilvēka asinīs: hilomikroni, L_ZBL-ļoti zema blīvuma lipoproteīnu lodītes, ZBL, ABL.

Ūdens/eļļā tipa dispersijas sistēmas ir ļoti retas, piemēram, krējums.

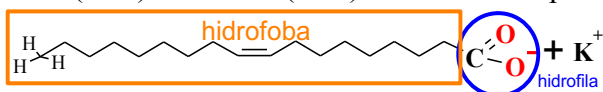
Līdzīgi kā no piena **eļļas/ūdenī** stāvēt veidojas krējums **ūdens/eļļā** pienam saskābstot, kurā šķīstošie Na^+ un K^+ sāļi kļūst par nešķīstošām taukskābēm pH=6 un skābāks, Simulācijas eksperimentā ar 1% CaCl_2 veido nešķīstošus taukskābju kalcija sāļus līdzīgi kā skāba vide krējumam veidojoties no piena.

Piena emulsijas simulācija ar kālija oleātu

Kālija oleāta šķīdumam pievieno augu eļļu un sakrata iegūstot pienam līdzīgu baltu opalescentu šķīdumu.

Kālija oleāta taukskābes sāls molekulas ar **hidrofilo** daļu un **hidrofobo** daļu ir VAV virsmas aktīva viela.

$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)-\text{HC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COO}^- \text{K}^+$ stiprs elektrolīts disociē par pozitīvu katjonu K^+ un negatīvu karboksila



anjonu $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)-\text{HC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COO}^-$. 18C

ogļūdeņražu virkne iegrimst eļļas pilienā .

Dubultslānis stabilizējas ar karboksila anjonu $-\text{COO}^-$

vērstu **ūdenī** nostiprina dubultslāņa stabilitāti

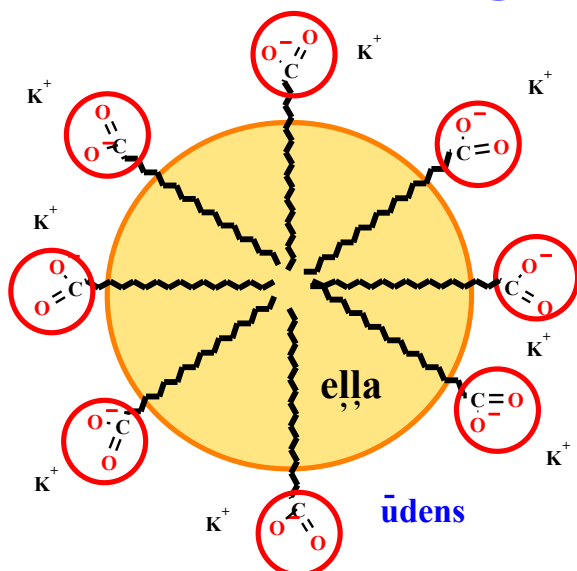
nepolārajam **hidrofobajam** eļļas pilienam pret

polāro **hidrofilo** dispersijas vidi **ūdenī**.

Negatīvi lādēti pilieni $(-) \Leftrightarrow (-)$ atgrūžas viens no otra,

novēršot pilienu saplūšanu.

Eļļas pilieni ietur distanci viens no otra.

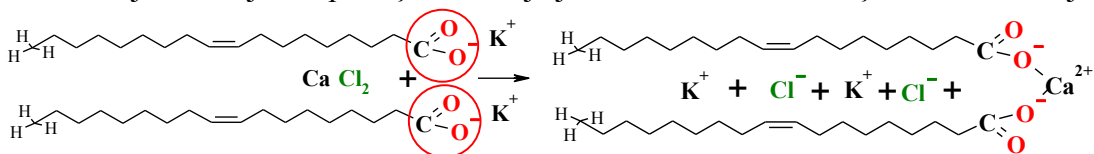


Pievieno 1% CaCl_2 šķīdumu, sakrata, novēro uzslāņošanās vai atkārtu līdz uzslāņojas „krējums”.

Krējums uzslāņojas virspusē un novēro baltu krējumam līdzīgu opalescenci virsējā slānī.

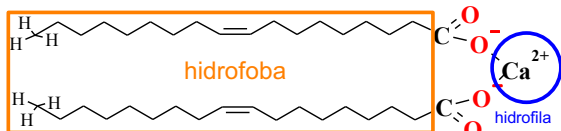
Apakšējais slānis kļūst caurspīdīgs dzidrs ūdens.

Kālija oleāta jonu apmaiņa ar kalcija joniem veido ūdenī nešķīstošu sāli kalcija oleātu.



Kālija oleāta elektrolīts emulgators mainās no **hidrofila** uz **hidrofobu**. Tā kā **hidrofobais** emulgators $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)-\text{HC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COO})_2\text{Ca}^{2+}$ kalcija oleāts nešķīst **ūdenī** tas tikai pieskaras ūdens piliena virsmai.

Hidrofobais emulgators veic inversiju aizstājot **hidrofilo** emulgatoru.



Taukskābju K^+ sāls ir stiprs elektrolīts šķīstošs **ūdenī**. **Ūdenī**

nešķīstoši neelektrolīti kā Ca^{2+} vai Mg^{2+} sāls.

Tā ir inversas **dispersijas sistēmas tips ūdens/eļļā**.

Dēļ **dispersās sistēmas fāzes tipa inversijas**

pēc CaCl_2 piepilināšanas, jonu apmaiņas reakcijā

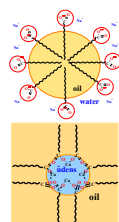
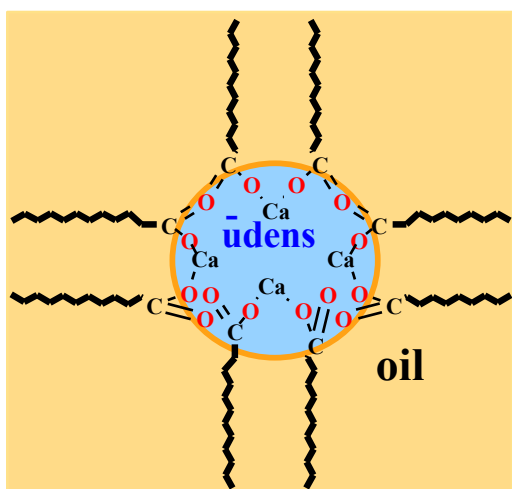
veidojas **ūdenī** nešķīstoša neelektrolīta

Ca^{2+} taukskābes sāls **kalcija oleāts**.

Dispersijas vides noteikšana:

eļļas pilieni ūdens dispersijas vidē **eļļā/ūdenī** vai

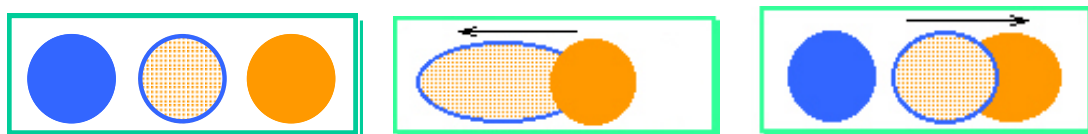
ūdens pilieni nepolārā eļļas vidē **ūdens/eļļā**.



Zinot eļļas un ūdens nesajaukšanās īpašību ar **dispersijas vidi** nosaka vienu no emulsijas tipiem:

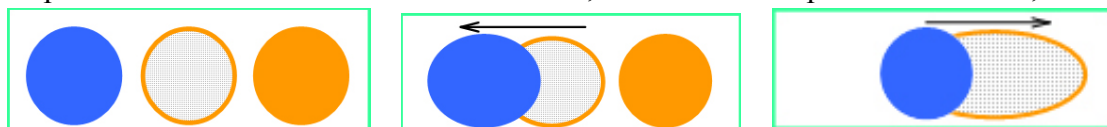
- Dispersijas vides**, kuras nesaplūst ir **hidrofila ūdens** ● un **hidrofoba eļļa** ○;
- šķīdība ūdenī H_2O ; c) iespējamās **dispersijas vides** atšķirīgais krāsojums;
- Dispersijas vides** elektriskās strāvas vadāmība.

Uzpilina uz tīras virsmas stiklam cieši blakus, lai saskaras trīs pilienus **ūdeni** ●, emulsiju ○, eļļu ○:



Eļļa ar ūdeni nesaplūst.

Uzpilina uz tīras virsmas stiklam cieši blakus, lai saskaras trīs pilienus **ūdeni** ●, emulsiju ○, eļļu ○:



Eļļa ar ūdeni nesaplūst.

Taukskābes ir piesātinātas un nepiesātinātas

Taukskābes ir pāru skaitļa oglekļa atomu lineāras virknes, kurās oglekļa atomu skaits tiek izmainīts ik pa diviem oglekļa atomiem 4C, 6C, 8C, 10C, 12C, 14C, 16C, 18C, 20C ar acil-transferāzes enzīmiem pagarinot virkni un saīsinoties mitohondrijās un peroksisomās ar β-oksīdācijas enzīmiem.

Piesātinātās taukskābes

Piesātinātām taukskābēm nav divkāršās saites oglekļu virknē:

IUPAC : heksadekānskābe; palmitīnskābe C16

IUPAC : oktadekānskābe ;stearīnskābe C18

IUPAC : eikozānskābe ; arahīnskābe C20

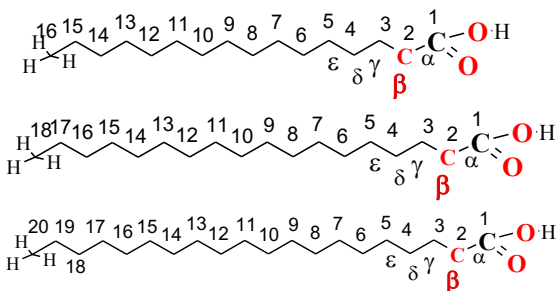
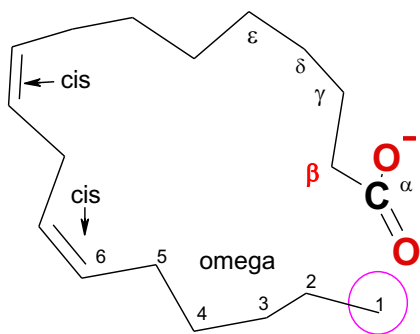
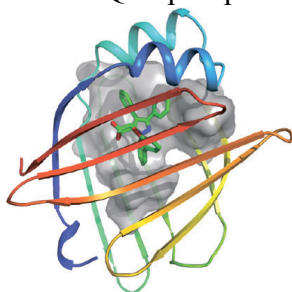
Nepiesātinātās omega taukskābes

Cilvēka organisma dzīvības funkcijām neaizstājamās taukskābes ir ω=6 vai ω=3 nepiesātinātas, kuras satur vienu dubultsaiti C=C vai vairākas (maksimāli četras C=C) dubultsaites.

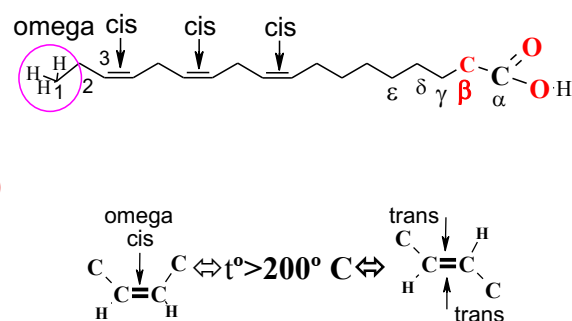
Medicīnā apzīmē omega ω=6, ω=3 taukskābes, kurām parādās dubultsaite pozīcijā no metil grupas H₃C- gala taukskābes oglekļa atomu virknē. Tā ω=6 vai ω=3 ir neaizstājamās taukskābes:

linoleīnāts C18:2 ω-6

olbaltumvielas FAB4 kabatiņas struktūrā 2Q9S.pdb pH=7,36



α-linoleīnskābe C18:3 ω-3



Trans **kaitīgās** Latvijā pārtikā ierobežota ar 1%.

Omega nepiesātinātās taukskābes uzskaita sākot no metil H₃C- grupas. Neaizstājamās ir ω-6 un ω-3

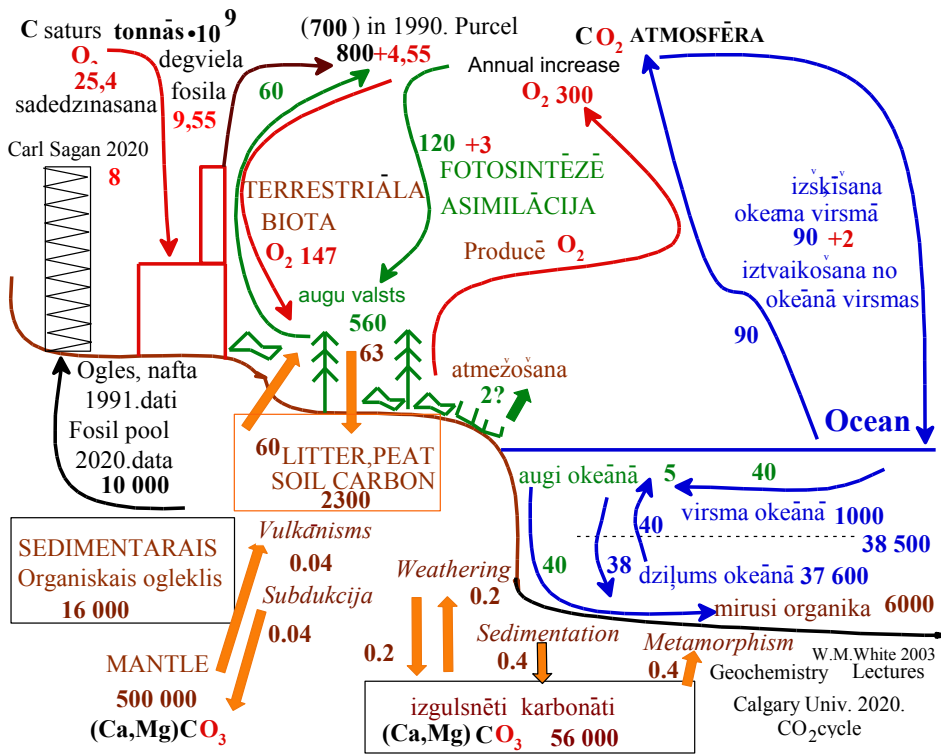
Nacionālie nosaukumi	Apzīmējumu sistēmas				
	Skaitliskā	Δ	□	n	C:= ω
Palmitāts	16:0				
Palmitoleāts	9—16:1	16:01	Δ 9	16:1n-7	16:01 ω-7
Linoleāts	9,12—18:2	18:02	Δ 9,12	18:2n-6	18:02 ω-6
α-Linolenāts	9,12,15—18:3	18:03	Δ 9,12,15	18:3n-3	18:03 ω-3

Kaitīgās trans dubultsaites veidojas karsējot virs >200 ° C un mikroviļņu krāsnīs sasniedzot 50%

Tabula I.3 C atomi **Struktūra formulas.** **IUPAC nosaukumi** **Nosaukumi** **k.p(°C)**

Dažas dabiskas taukskābes. <u>palmu eļļa</u>	<i>Taukskābju noārdīšana mitohondrijās ar beta oglekļa oksidēšanas O₂ reakciju producē CO₂, H₂O un enerģiju dzīvības procesiem</i>				
	Piesātinātās taukskābes nesatur dubultsaites starp C&C atomiem				
	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CO ₂ H	heksa dekān skābe	palmitīnskābe	63	
16C	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO ₂ H	okta dekān skābe	stearīnskābe	70	
<u>Grieķiski</u> Stear tauki	18C		arahīnskābe	77	
<u>Arachis</u> zemes riekti	20C				
	Nepiesātinātās taukskābes				
<u>Palmu eļļa</u>	C _{16:1} n-7	cis-Δ ⁹ -heksadekānskābe	palmitoleīnskābe ω-7	-1	
<u>Latīniski</u> oleum eļļa	C _{18:2} n-6	cis-Δ ^{9,12} -oktadekāndiēnskābe	linoleīnskābe neaizstājamā ω-6	-5	
<u>Latīniski</u> linum lins, un oleum	C _{18:3} n-3	cis-Δ ^{9,12,15} -oktadekantrien skābe	α-linoleīnskābe neaizstājamā ω-3	-11	

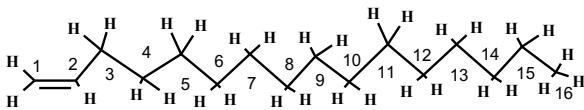
Oglekļa atomu savienojums palmitāts C16 plus 16 H₂O molekulas degviela dzīvībai



Degviela ir ogļūdeņražu maisījums, kurā oglekļa atomi ir saistīti savā starpā un papildināti ar ūdeņraža atomiem C-C-C-C-C-C. Degvielu dzinējus lieto siltuma enerģijas, mehāniskā darba veikšanai un elektroenerģijas iegūšanai. Cilvēce ar kurināmā izmešiem papildina atmosfēras CO₂↑_{gas} saturu 100% par plus 1,2%. Okeānos visos Zemes ūdeņos ir izšķīdis 47 reizes lielāks CO₂↑_{aqua} daudzums kā atmosfērā 100%, bet Zemes garozā karbonātu (Ca,Mg)CO₃ciets izgulsnējums ir 70 reizes vairāk CO₂ kā atmosfērā 100%. Zaļo augu fotosintēze katru gadu asimilē CO₂ daudzumu 15,4% no atmosfēras 100% un ūdens, producējot 307,5 Gt glikozi C₆H₁₂O₆ ar oglekļa masu

120+3 Gt. Fotosintēzē izdalītais skābekļa daudzums atmosfērā 300-147=153 Gt stabilizē globālo O₂ koncentrāciju atmosfērā 20,95%. No glikozes C₆H₁₂O₆ sintezējas taukskābes 4C,6C,8C,10C,12C,14C,16C,18C.

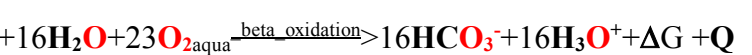
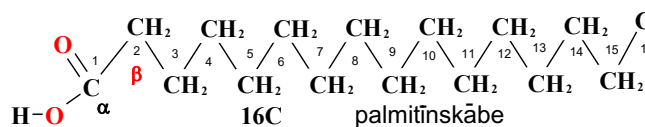
Sešpadsmit oglekļa atomu C₁₆H₃₂ degviela 1-heksadekāns sadegot producē CO₂ un H₂O.



Reakcija ir $\Delta G_{\text{Hess}} = -10251,9 \text{ kJ/mol}$ eksoergiska;
 $\Delta H_{\text{Hess}} = -10541 \text{ kJ/mol}$ eksotermiska izdalās siltums Q.

1. Dzinēju degviela nešķīst ūdenī tā pēc nešķīst šūnās un starpšūnu telpā.
2. Gāzveida skābeklis, ogļskābā gāze ir nāvējoši šūnu organismiem (medicīniskais simptoms embolija), saplēšot un nosprostojojot transportu membrānās.

Taukskābes kā palmitāts C16 ar 16 H₂O beta oksidēšanā mitohondrijās un peroksisomās ir bio degviela.



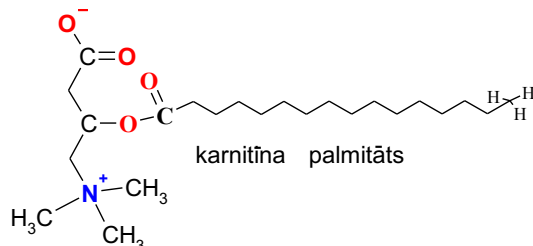
Reakcija ir $\Delta G_{\text{Hess}} = -9075,6 \text{ kJ/mol}$ eksoergiska;
 $\Delta H_{\text{Hess}} = -9853,87 \text{ kJ/mol}$ eksotermiska izdalās siltums Q.

1. Taukskābes transportē olbaltumvielas FABPs, kuru kabatās tās nonāk šūnās un starpšūnu telpā.
2. Skābeklis un ūdens osmozē cauri akvaporīniem nokļūst šūnās, mitohondrijā, peroksisomā. Beta oksidēšanās produkti ģenerē koncentrācijas gradientu 16HCO₃⁻, 16H₃O⁺ virzienā ārā no šūnas izvadīšanai cauri protonu un bikarbonāta kanāliem. Skābekļa un ūdens osmoze cauri akvaporīniem norisinās pretēji osmolārās koncentrācijas gradientam ΔC_{osm} <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/ColigativePropertiesL.pdf> virzienā uz šūnu Bio_oxidēšanas virzienā. Transporta olbaltumvielas FABP, lipokalīni, albumīns nodrošina homeostāzi organismā beta oksidēšanai. Sportā tā ir otrā elpa fiziskās slodzes apstākļos.

Piezīme: beta oksidēšana norisinās mitohondrijās un peroksisomās.

Taukskābes dod līdzvērtīgu enerģiju salīdzināmu ar degvielas dzinējos iegūto vērtību ~10000 kJ/mol.

Mioglobīna molekula (Mb) skābekļa adsorbcijas ietekmē saista garo virkņu taukskābju 6C, 8C, 10C, 12C, 14C, 16C, 18C, 20C acilkarnitīnu ar no 15,8-30,7 kJ/mol saistīšanas enerģiju. Skābekļa desorbcija O₂ ⇌ H⁺, HCO₃⁻ no atspoles molekulas



karnitīna palmitāts

Mb vienlaicīgi atbrīvo acilkarnitīnu bet apmaiņā piesaista beta oksidēšanas produktus H⁺, HCO₃⁻, saglabājot koncentrāciju [O₂↑_{aqua}], pH=7,36. Mb atspole kalpo par degvielas piegādātāju muskuļu un kardiomiocītu šūnām fizioloģiski nodrošina [O₂↑_{aqua}], pH=7,36 homeostāzē. 2016 J.Biol.Chem. 291:25133-25143.

Lipīdi šūnu membrānu difilās sastāvdaļas

Lipīdi-Virsmas Aktīvas Vielas VAV–las kā molekulas organizē difilu dubultslāni, kas veido ūdeni un ūdenī izšķīdušo vielu necaurlaidīgas šūnu membrānas dzīvajos organismos: Virsmas Aktīvas Vielas VAV-las molekulas satur divas telpiski nodalītas funkcionālās grupas - segmentus: **hidrofilu** un **hidrofobu** atomu grupu.

hidrofilās (polārās(-),(+)) daļas un **hidrofobās** (nepolāras) ogļūdeņražu ķēdītes.

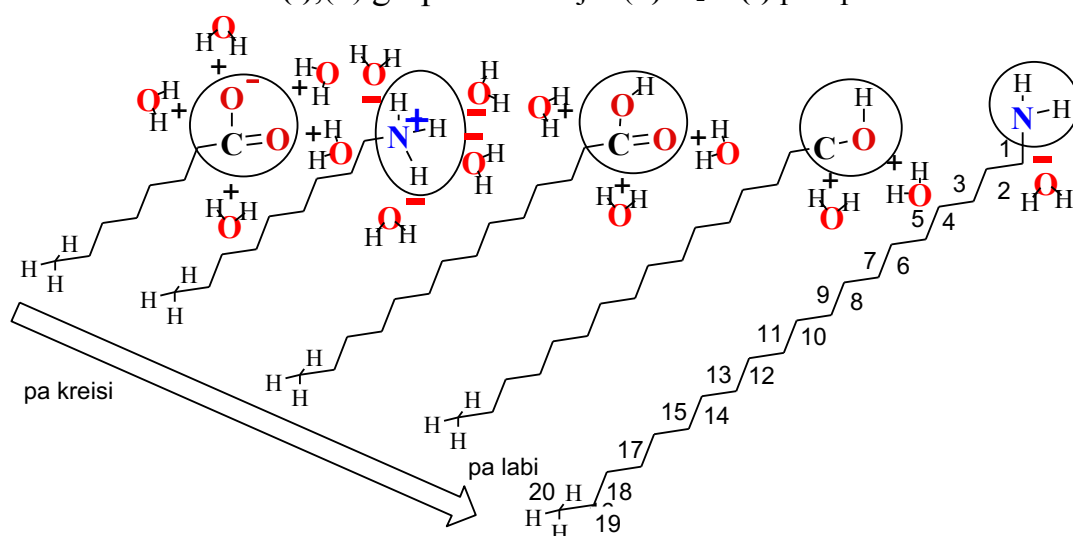
VAV-lu **hidrofilītāte** samazinās no kreisās uz labo pusi →

VAV-lu **hidrofobitāte** pieaug no kreisās uz labo pusi →

Polāro funkcionālo grupu mijiedarbības stiprums ar ūdeni samazinās uz labo pusi →

Hidrofobo ogļūdeņražu ķēžu garums $l = n (-CH_2)_n$ pieaug no kreisās uz labo →

Polāro vai lādēto (-),(+) grupu hidratācijas (+) H_2O (-) pakāpe samazinās no kreisās uz labo →



Hidrofobo ogļūdeņražu ķēžu $-CH_2-$ garumu veido oglekļu virkne ar pirmo oglekli **1C** pie **hidrofilās** daļas un pēdējais ogleklis virknē metil grupā $-CH_3$ astē, piemēram, pie amīna-**NH₂** ar **1C** oglekli sākas dodekaamīnam virkne un virkne noslēdzas ar **20C** metil grupā $-CH_3$ astē.

VAV–las ir šķīstoša **ūdenī** un

ūdenī nešķīstošas, ja VAV–la ir labāk šķīstoša eļļā nekā **ūdenī**.

VAV–las veido dubultslāni starp **ūdeni** (polāro (-),(+) vidi) un **eļļu** (nepolāro vidi).

Lai dubultslānis kļūtu stabils, VAV–lai ir labāk jāšķīst dispersijas vidē nekā dispersajā fāzē.

Šī iemesla dēļ **hidrofilās** VAV–las stabilizē dubultslāņa tipu e/ū - eļļas pilieniem / **ūdens** vidē (piens) un

hidrofobās VAV–las stabilizē dubultslāņa tipu ū/e – **ūdens** pilieni / eļļas vai tauku vidē (krējums)

Dispersās sistēmas.

Tabula Koloīdo un Rupji Disperso sistēmu iedalījums pēc to agregātvokļa .

Agregātvoklis dispersai fāzei	Agregātvoklis dispersijas videi	Dispersās sistēmas nosaukums	Fāzes1 / Fāzes 2 Simboli g/š/c	Piemēri un apstākļi
Gāze	Gāze	Aerosols	g/g	Daži īpaši augstā spiedienā veidoti aerosoli
Šķidrums	"	"	š/g	Migla, mākoņi, lietus
Ciets	"	"	c/g	Dūmi, putekļi
Gāze	Šķidrums	Liosols	g/š	Putas
Šķidrums	"	"	š/š	Emulsijas, Piens, Krējums, Sviests
Ciets	"	"	c/š	Suspensijas, Dubļi, Duļķes, Asinis
Gāze	Ciets	Cietie soli	g/c	Putuplasts, Maize, porolons, Siers
Šķidrums	"	"	š/c	Cietās emulsijas, pērles, Audi dzīvā organismā
Ciets	"	"	c/c	Cietie soli, sakausējumi.

Dispersā sistēma ir kurā vienas fāzes daļiņas atrodas izkliedētas otrajā fāzē.
Dispersā fāze: ? raksturīgi daļiņu izmēri un agregāt stāvoklis.

Dispersijas vide: ? raksturīgs agregāt stāvoklis.

Viela kuras daļiņas ir izkliedētas otrās vielas vidē saucas *disperso fāzi*,
 tanī pat laikā viela kuras vidē atrodas dispersā fāze tiek nosaukta par *dispersijas vidi*.

Atbilstoši dispersās fāzes daļiņu izmēriem dispersās sistēmas tiek iedalīta trīs grupās:

- 1) **Reālie** šķīdumi – kur izmēri $<1\text{nm}$ ($10 \text{ \AA} = 10^{-9} \text{ m}$) atsevišķas molekulas, joni;
- 2) **Koloidālie** šķīdumi, kur izmēri **1-100 nm**. Daļiņa satur 10^3 līdz miljoniem 10^6 molekulām;
- 3) **Rupji** dispersas sistēmas – kur izmēri pārsniedz $>100 \text{ nm}$ ($>1000 \text{ \AA}$).

Aerosoli, emulsijas un suspensijas dabā.

Tipiski organiskās dabas pārstāvji ir šūnu, baktēriju, vīrusu, piens, krējums, sviests, želeja.
 Neorganiskas dabas pārstāvji ir dūmu, miglas, mākoņu, lietus,

Soli liofilie un liofobie

Saskaņā ar vielu dažādo spēju mijiedarboties ar **ūdeni** Liosolus iedala *lioofilos* un *lioFOBOS*.

Liofilā dispersā sistēmā pastāv stipra solvatācija (**ūdens** vidē hidratācija). Tādēļ tie veidojas patvaļīgi ($\Delta G < 0$), nonākot kontaktā ar šķīdinātāju. Tipiski ir olbaltumvielu un lipīdu – Lielmolekulāru Vielu (LMV) šķīdumi.

Liofobās dispersās sistēmās ir ļoti vāja solvatācija. Tādēļ negrib veidoties patvaļīgi ($\Delta G > 0$).

Ir nepieciešams pielietot speciālas metodes, lai panāktu liofobo solu veidošanos.

Tipiskie liofobie soli ir nešķīstošu sāļu, vai smalki dispersu metālu un nemetālu koloīdie **ūdens** šķīdumi.

Četru gadījumu analīze parāda atšķirību *lioofilos* un *lioFOBOS* solos.

Hidrofilās VAV–las stabilizē e/ū dubultā slāņa tips

e/ū dubultslāņa tips veidojas ja eļļas pilieni disperģējas **ūdens** vidē.

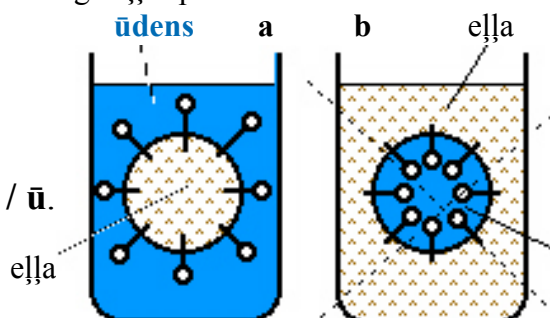
Hidrofilās VAV–las novietojas uz pilienu virsmas ar polāro galu **ūdens** virzienā. **Hidrofila** VAV–las atrodas vairāk **ūdens** vidē nekā eļļas pilienā (skat **a**) un izveidotā barjera aizsargā eļļas pilienus no koalescences (saplūšana) sadursmju laikā.

a - VAV–la veido stabila dubultslāņa tipu e / ū.

Hidrofila VAV–la izveido barjeru, kura stabilizē dubultslāņa tipu e / ū.

b Nestabils dubultslāņa tips ū / e

hidrofilas VAV–las klātbūtnē neveidosies.



dubultslānis stabils dubultslānis nestabils

Hidrofobas VAV–las stabilizē dubultslāņa tipu ū/e

Dubultslāņa tips ū/e veidojas ja **ūdens** pilieni disperģējas eļļas vidē.

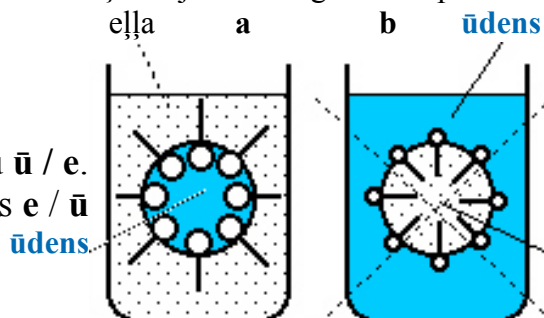
Hidrofobās VAV–las novietojas uz pilienu virsmas ar polāro galu **ūdens** virzienā. **Hidrofobās** VAV–las atrodas vairāk eļļas vidē nekā **ūdens** pilienā (skat **a**) un izveidotā dubultslāņa barjera aizsargā **ūdens** pilienus no koalescences (saplūšana) sadursmju laikā.

a – VAV–la veido stabila dubultslāņa tipu ū / e.

Hidrofoba VAV–la izveido barjeru, kura stabilizē dubultslāņa tipu ū / e.

b Nestabils dubultslāņa tips e / ū

hidrofobas VAV–las klātbūtnē neveidosies.



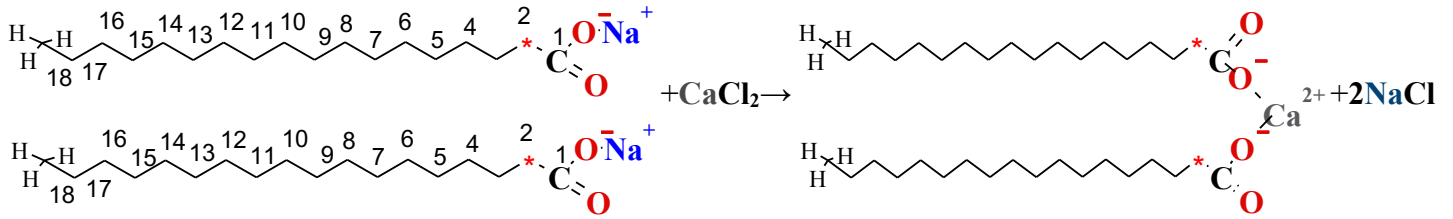
dubultslānis stabils dubultslānis nestabils

Dubultslāņa tipa inversija mainot VAV-las **hidrofilītāti** jeb **hidrofobītāti**

Kā apvērst emulsijas fāzes? Dabā parasti **e/ū**, bet otrādi ir ļoti reti.

1. Pievienot lielos daudzumos pretēju VAV-lu.

2. Taukskābes dabā ir šķīstošas **ūdenī** kā **Na⁺** vai **K⁺** sāļi un nešķīstošas **ūdenī** skābes, **Ca²⁺** vai **Mg²⁺** sāļi. Tā pēc notiek emulsijas tipa apvēršana. Paņemam kādu taukskābes **Na⁺** sāli (stearātu vai palmitātu). Lai apvērstu emulsijas fāzes pievieno **CaCl₂**. Jonu apmaiņas reakcijas rezultātā izveidojas **ūdenī** nešķīstoša **Ca²⁺** taukskābju sāls: **nātrija stearāts** **kalcija stearāts**, kurš sliktāk šķīst **ūdenī** nekā eļļā.



Ūdenī nešķīstoša **Ca²⁺** sāls. Tādā veidā emulsija no **e/ū** pārvēršas par emulsiju **ū/e**.

Solubilizācijas pūslīši hilomikroni, **ŁZBL**, **ZBL**, **ABL**, micellas lodītes.

Solubilizācija ir process, kurā ar VAV-lu palīdzību panāk **ūdenī** nešķīstošu vielu šķīdumu veidošanos sīku lodīšu veidā 1000 nm līdz 8 nm (hilomikroni, **ŁZBLP**, **ZBLP**, **ABLP**) micellas. Solubilizācija notiek lielas koncentrācijas VAV-lu klātbūtnē. Ja VAV-las **hidrofobais** radikāls satur no **10C** līdz **20C** oglekļa atomus ir iespējams veidoties **micellām** **ūdens** šķīdumos (c zīmējumā). **Micellu** veidošanās sākas pie VAV-lu koncentrācijām **C_{VAV}**, kas pārsniedz kritisko koncentrāciju un augstāk.

a Pie patiesi zemām koncentrācijām **C_{VAV}** pastāv individuālas VAV molekulas,

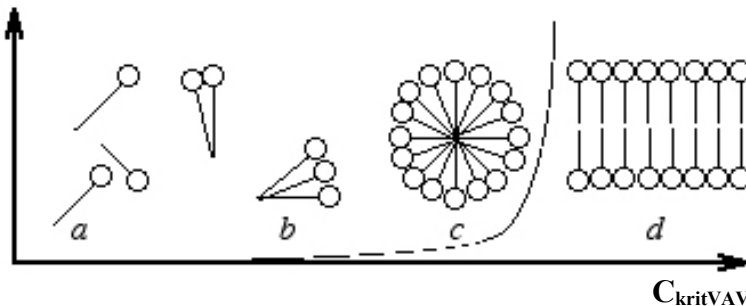
b Pie jau augstākām koncentrācijām **C_{VAV}** VAV molekulas asociējas pa divi un pa trīs,

c Pie **kritiskās micellu veidošanās koncentrācijas** (**KMK**) **C_{kritVAV}** sāk veidoties sfēriskas lodveida struktūras, kuras sauc par koloidālām **micellām**,

d pie ļoti augstām koncentrācijām veidojas planāras plāksņveida struktūras (lipīdu membrānas analogi).

n, molekulu skaits **micellā**

micellu lodīšu veidošanās



Ja VAV-lu koncentrācija pārsniedz **KMK**, tad VAV-lu šķīdums ir vienīgi **micellu** formā. VAV-las veidotām **micellām** ir dubultslāņa uzbūves forma – iekšējā slānī ir raksturīga **hidrofobas** daļu orientācija (**hidrofobas** vides izveidošanās) un ārējā slānī atrodas hidratētās, polārās – **hidrofilās** VAV-lu molekulu daļas.

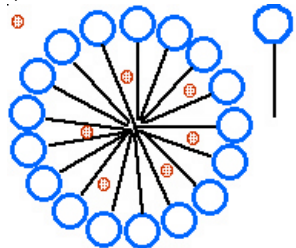
šķīdumā

Dabiski, ka šāda dubultslāņa uzbūve ir enerģētiski izdevīga ($\Delta G < 0$), kurā **ūdens** vide ir norobežota ar VAV-las dubultslāni no **hidrofobās** vides nepieļaujot tiešu kontaktu savstarpēji nešķīstošām fāzēm.

Šādā lodīšu veidojumā var "paslēpties" **ūdenī** nešķīstošu vielu molekulas (**hidrofobās** vai nepolārās vielas), lipoproteīnu pūslīši var saturēt līdz **n = 10⁶** molekulām **ūdenī** nešķīstošu lipīdu (taukus, holesterīnu, eļļas).

↓ **Solubilizētās vielas molekulas**- lipīdi **ūdenī** nešķīst jo ir **hidrofobi**

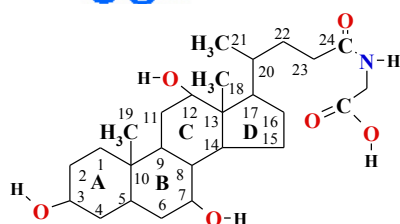
← VAV-las molekulas



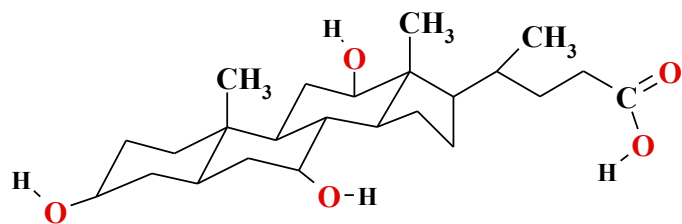
Ūdenī nešķīstošo tauku solubilizācija gremošanas traktā notiek pateicoties VAV-las vielas žults skābes (holesterolskābes) augstai koncentrācijai **C_{VAV}** virs **KMK**.

Tāpēc tā var veidot micellas.

Tas izskaidro, ka nepietiekamas žults darbības dēļ rodas traucējumi taukvielu asimilācijai – šķīšanai un tad nevar lietot uzturā treknu barību.



Glikoholesterolskābe (primārā žults skābe)



Litoholesterolskābe (sekundārā žults skābe)

Holesterols

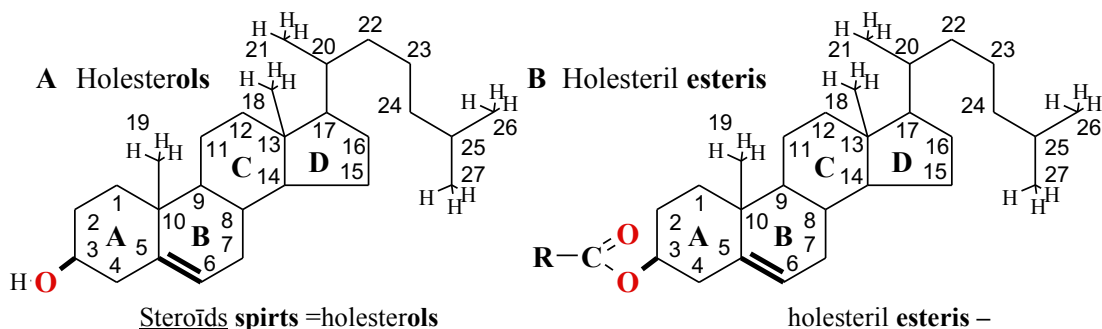
Lipīds holesterols 27 oglekļu stereoīds (nelokāms-ciets stērisks rāmis) ogļūdeņražu molekula.

- 1) Četri stereoīda cikli apzīmēti par **A, B, C un D**;
- 2) Leņķiskās metil $-\text{CH}_3$ grupas iezīmētas 18 un 19;
- 3) Trīs metil $-\text{CH}_3$ grupas iezīmētas 21, 26 un 25 astes dakša, rīkste, āķa veida kā atskabarga ir labs sajūgs cieši savelkošs ogļūdeņražu virknes **membrānā**;
- 4) Dubult saite starp oglekļu atomiem 5 un 6 $>\text{C}=\text{C}<$ stiprina cietus, nelokāmus četrus ciklus;
- 5) Hidroksils **HO-** pie oglekļa 3 ;

Hidroksila grupa **HO-** saista ar ūdeņraža saiti $-\text{OH}\dots\text{O}=\text{C}<$ karboksila skābekli taukskābē :

Oleāta vai citas taukskābes karboksila skābekli

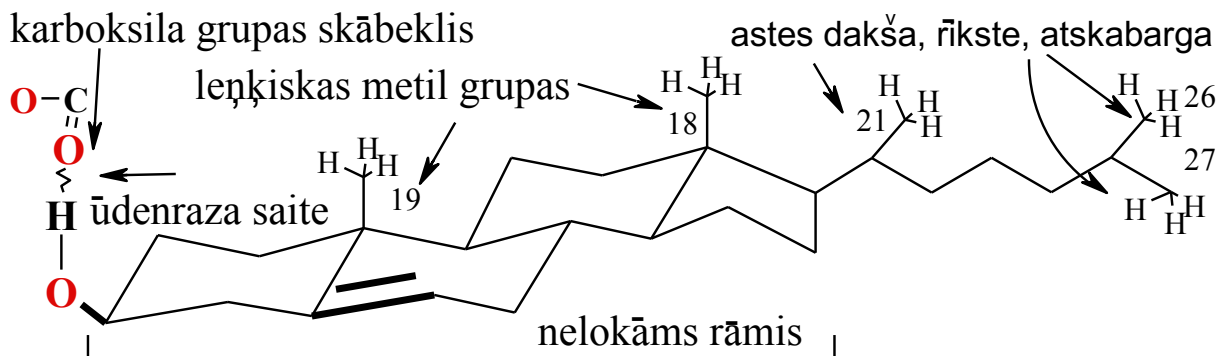
$>\text{C}=\text{O}\dots\text{HO}-$;



A Holesterols
Steroīds spirts =holesterols
holesterīns

B Holesteril esteris
holesteril esteris -

Holesteril esteris-holesterīns tiek uzkrāts un noglabāts aknās un ekstra hepatiskās (leikocītu, makrofāgu) šūnās kā mazi lipīdu pilieniņi.



Steroīdu hormoni veidojas no holesterola tieši saņemtu no lipoproteīniem vai lipokalīniem, kuri iekļūst šūnā endocitozē ar receptoru starpniecību. Endo - lizosomās, holesterols atdalās no holesterola esteriem ar lizosomālo skābes lipāzi (lysosomal acid lipase LAL; traucējumi Volmana slimībā) un eksportēti ar Niemana-Pik tipa C (NPC) olbaltumvielām (traucējumi NPC slimībā). Šīs slimības raksturīgas ar akumulētu holesterolu un holesterola esteru vairākos šūnu tipos. Mehānisms ir zināms kā trans-citoplazmas holesterola transports, iespraukšana membrānā un izvilšana no membrānas ar **lipokalīnu** olbaltumiem. Holesterola esteru un "brīvais" holesterols enzimatiski intervertējas lipīdu pilienos.

Holesterola transportā uz holesterola nabadzīgajām ārējām mitohondrijas membrānām (OMM) iesaistītas **holesterola transporta** olbaltumvielas **StAR**. Tad uz iekšējās mitohondrijas membrānas (IMM) iesākas steroīdu ģenēze Citohromā P450scc (CYP11A1) pārvēršot holesterolu par pregnenolonu. Akūtā steroīdu ģenēzes atsauce regulējas ar **holesterola piegādi** no OMM uz IMM, pieslēdzoties caur steroīdu ģenēzes akūtās regulācijas olbaltumu **StAR** (steroidogenic acute regulatory **StAR** protein). Hronisku steroīdu ģenēzes kapacitāti nosaka ar CYP11A1 gēnu transkripciju. **StAR** mutācijas izraisa iedzimtu lipoīdo adrenālo hiperplāziju (pieaugumu), ar neesošu steroīdu ģenēzi, potenciāli letālu sāļu zudumu, un 46,XY seksa reversu. **StAR** mutācijas sākumā izjauc vairākas, bet ne visu steroīdu ģenēzi; zema līmeņa **StAR**-neatkarīgā steroīdu ģenēze izzūd vēlāk dēļ šūnu bojājumiem, ko izskaidro klīniskie izmeklējumi. Reta P450scc mutācija izraisa līdzīgu sindromu. Šis pārskats attiecinās šos agros soļus steroīdu biosintēzēs.

Holesterols ar hidroksila grupu **HO-** sastāda 1/3 membrānas masas daļu. **Holesteril esteris** kā holesterola spirta

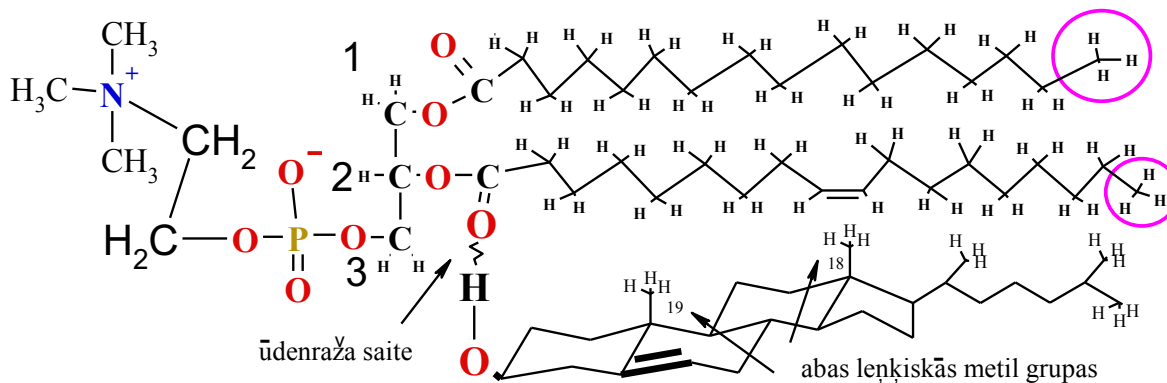
grupai piesaistīta acil grupa $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H}$ veido apolāru holesteril esteru - holesterīnu.

Holesterola un fosfolipīda komplekss C/PL=1/1 šūnu membrānās

Fosfolipīdu masas daļa membrānās veido 33.3% masas daļas (1/3) no kopējās 100% masas. Otro trešdaļu (1/3) **membrānas** masas sastāda 27 oglekļu steroīds (nelokāms stērisks rāmis)

ogleņūdeņražu **lipīds-holesterola** molekula.

Holesterola molekulā četri cikli **A, B, C** un **D**. Piecas metil-**-CH₃** grupas leņķiskās un astes daļā dakšīņas, rīkstes, atskabargas formā labi sajūdz cieši savēlot ogleņūdeņražu virknes. Dubultsaite starp oglekļa 5 un 6 atomiem **>C=C<** stiprina cietus, nelokāmus četrus ciklus. Oglekļa 3 hidroksil grupa **H-O-** saistās ūdeņraža saitē **-OH...O=C<** ar karboksila skābekli **O=C<** taukskābē.



Holesterols kā steroīds veido **membrānas** mehāniski stabilas, novēršot membrānu saplīšanu ar **ūdens** molekulu un **ūdenī izšķīdušo komponentu**: sāļu un bioorganisko molekulu iztecēšanu.

z $\frac{\text{holesterols}}{\text{fosfolipids}}$ molu attiecība $\frac{C}{PL}$ cilvēka sarkano asins šūnu membrānās ir ar normālo vērtību robežās 0.9 līdz 1.0 (Journal of Cellular Biochemistry 2004 V8, 4, p 413-430) pirmā publikācija 1978.gadā.

Ja holesterola daudzums samazinās līdz $0,5 = \frac{C}{PL}$, tad membrāna plīst šūnas saturs izlīst, bet

ja holesterola daudzums pieaug līdz $1,5 = \frac{C}{PL}$, tad membrāna kļūst cieta, nelokāma un saspiež kanālus, akvaporīnus, receptorus, kuri pārstāj funkcionēt.

Lipokalīni - olbaltumi

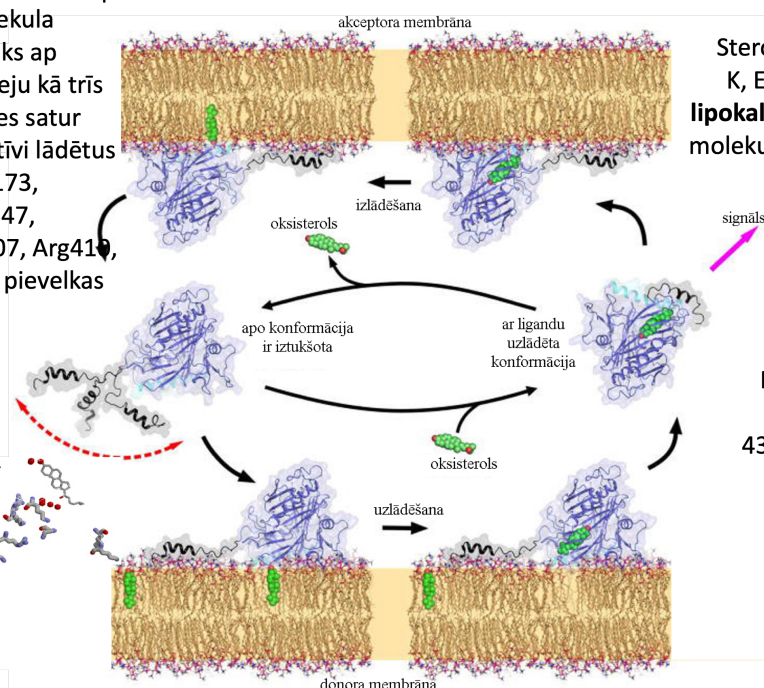
9. lapa puse: <http://aris.gusc.lv/06Daugavpils/Research/LipidBilayerMembrLat.pdf>

OSBP (oxi-sterol binding protein) oksi-sterola transporta olbaltumi veic holesterola metabolisku transportu starp membrānu virsmām uzņemot un izlādējot membrānā. Tas uztur masas daļu 33.3% 1/3 no 100% membrānu masas homeostāzē. Līdzīgi kā **OSBP** mehānismam ir citi retinola **ORPs** un vitamīnu A,K,E,D transporta olbaltumvielas **lipokalīni**. Cilvēkā ir 12 **OSBP** izoformas. Cilvēka **OSBP4** izoformas holesterola apmaiņa starp membrānām parādīta šeit:

OSBP4 lipokalīna molekula

eksterjera virsmas vāks ap holesterola tuneļa ieeju kā trīs taustekļi trīs α -spirāles satur desmit bāziskus pozitīvi lādētus atlikumus Lys15, Lys173, Lys334, Arg344, Arg347, Lys348, Lys353, Lys407, Arg411, Lys411, kuros **-NH₃⁺** pievelkas ar negatīvi lādētiem **>PO₄⁻** fosfātiem uz virsmas.

Pēc **holesterola => molekula** Lys, Arg => pievilkšanās ho **lipokalīnā** un izlādē membrānā.



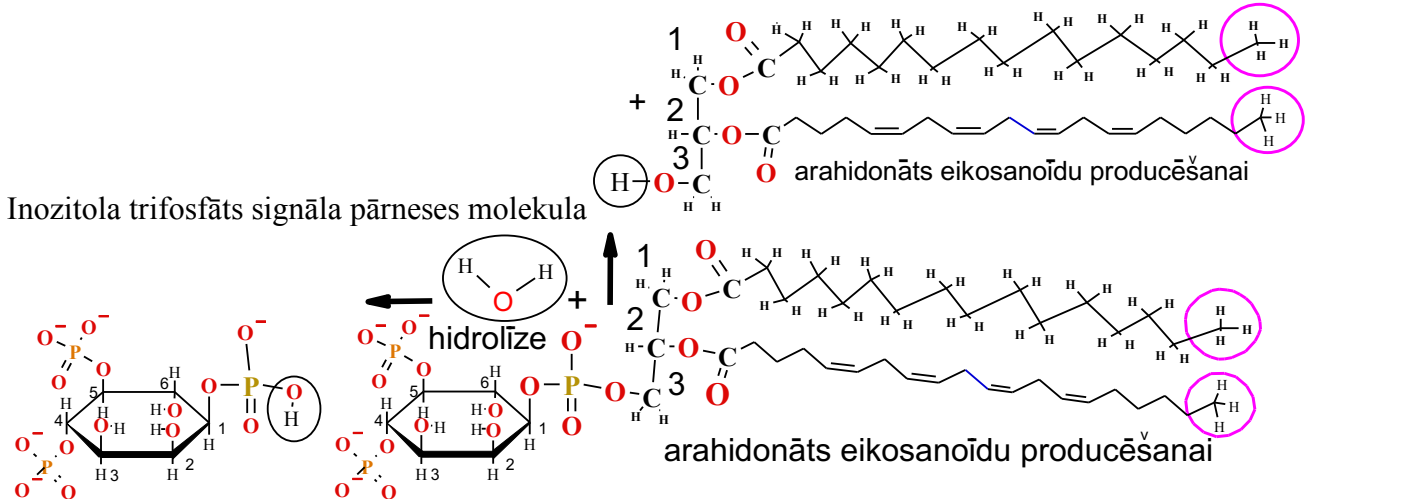
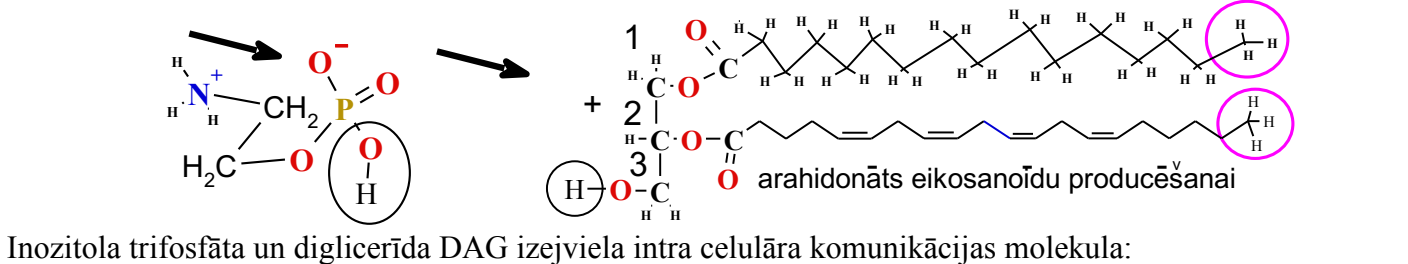
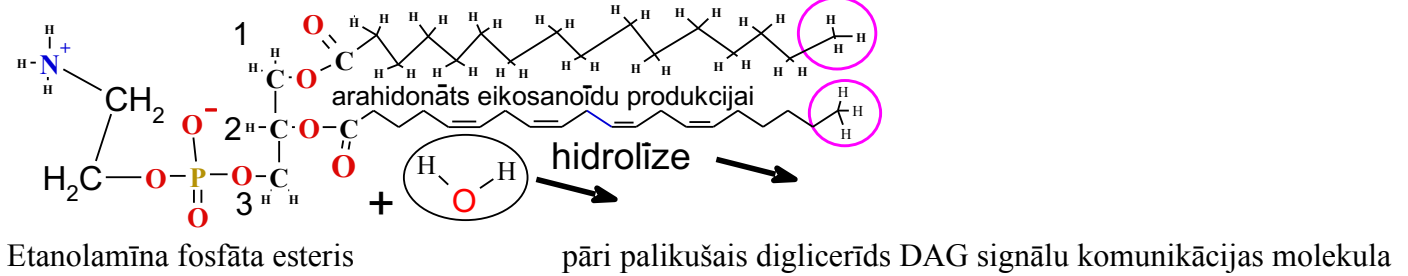
Steroīdi un vitamīni K, E, D, A iesaistīti **lipokalīnu** transportā, jo molekulas ūdenī nešķīst.

Nature. 2005.gada 1. septembrī; 437(7055): 154-158

Fosfolipīdi atšķirīgi ekstra celulārā un intra celulārā šūnu telpā

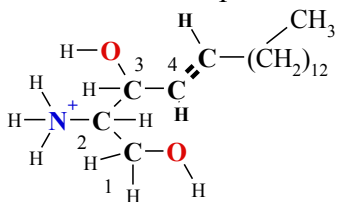
Membrānas citosola šūnas iekšpusē vitāla izejviela: 1) arahidonskābei eikosanoīdu producēšanai; pēc hidrolīzes 2) atšķelt inozitola trifosfāta signāla pārnese molekulu; un pāri palikušais 3) diglicerīds signālu komunikācijas molekula;

Kefalīns fosfatidil etanolamīns pie pH=7,36 ir protonēts H^+ ar pozitīvu lādiņu $-N^+H_3$

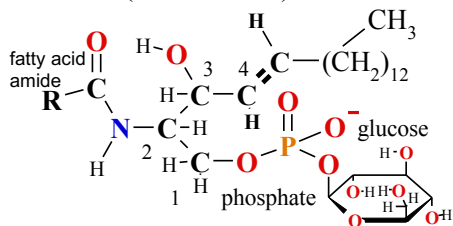


Sfingolipīdi ir sfingozīna amino spirtu atvasinājumi.

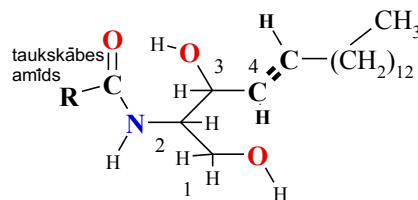
Sfingozīns ir C18 molekula ar hidroksil grupām $-OH$ pie C1 un C3, ar amino grupu $-NH_3^+$ pie C2 un trans dubultsaiti $>C=C<$ pie C4.



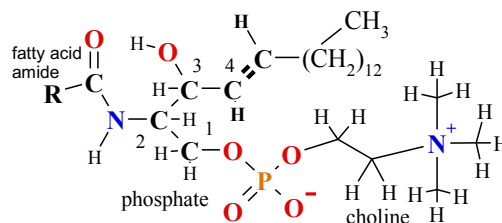
Glucosyl ceramide (cerebroside)



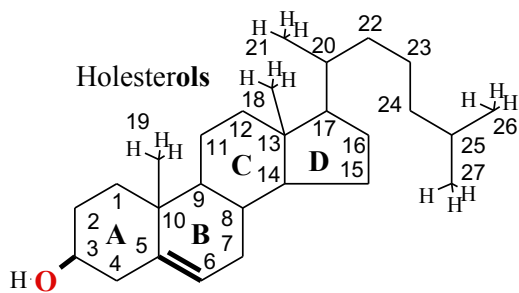
Keramīds taukskābes amīds



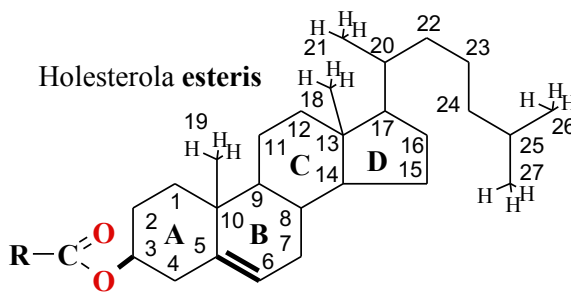
Sfingomielīns



oligosaharīds keramīds (ganglioīds)

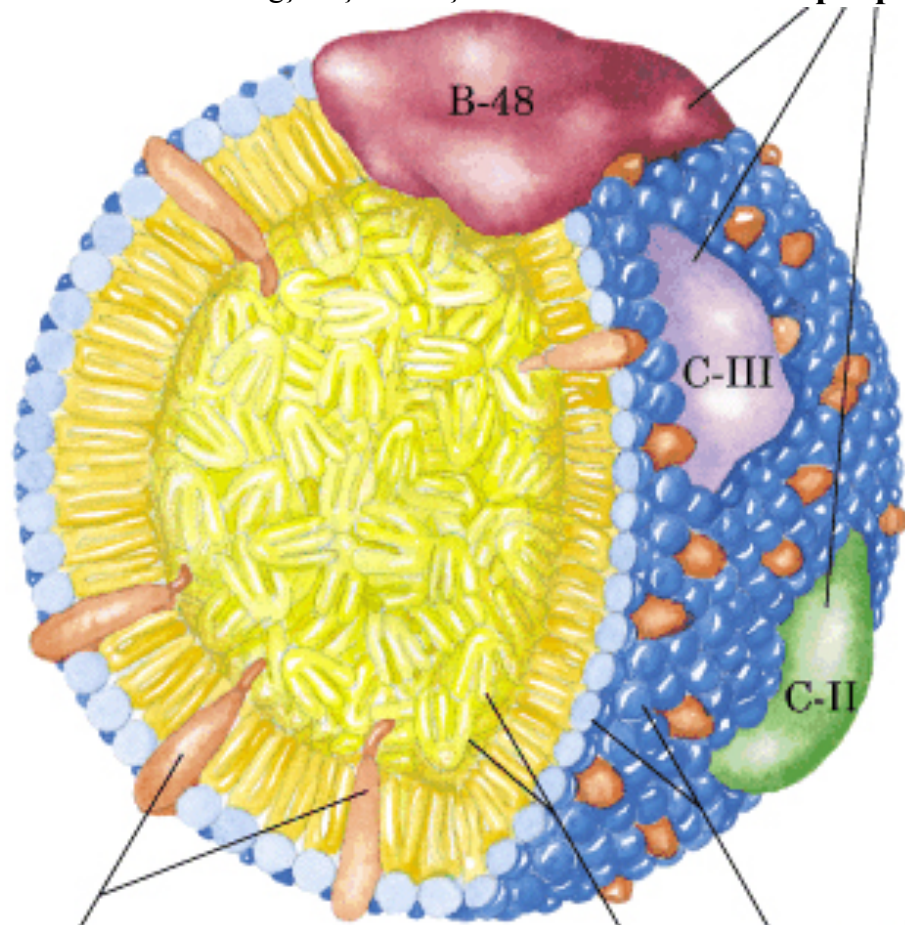


Holesterols **membrānu** kā **fosfolipīdu** slānīšu komponente ar **hidrofilo HO-** un **hidrofobo 27C** ogļūdeņražu daļu



Holesterīns nepolārs holesterola un taukskābes esteris **hidrofobs**

Apolipoproteīni B-48, C-III, C-II



Hilomikrona molekulārā struktūra.

Virsmas slāni veido **fosfolipīdi**, ar **fosfāta galvas grupu** vērstu uz **ūdens** fāzi.

Triacilgliceroli novietojušies **iekšpusē** (**dzeltens**) (satur līdz 10^6 molekulu) veido **hilomikrona** masas daļu **virs 80%** no kopējās masas veido **hidrofobo interjeru** kopā ar diviem **taukskābju glicerola esteriem fosfolipīdu** molekulās.

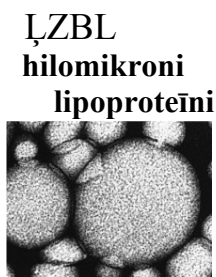
Daži **apolipoproteīni**, kuri izspiedušies uz āru virspusē (**B-48, C-III, C-II**) darbojas kā signālmolekulas uztvērēj enzīmiem **hilomikrona** satura metaboliskai izlietošanai apkārtējo audu šūnās un **B-48** piesaistās šūnu receptoriem (aknu) iekļūšanai šūnā. **Hilomikronu** diametrs atrodas robežās no **80 nm** līdz apmēram **1000 nm**.

Piecas lipīdu transporta formas asins plazmā Lipoproteīnu

Holesterols **Triacilglicerols** un **Fosfolipīdi**
Holesterīns holesterola esteris

pūslīšos ar izmēriem no 8 nm līdz 1000 nm

Albumīns transporta forma taukskābēm un **ūdenī** nešķīstošām zālēm



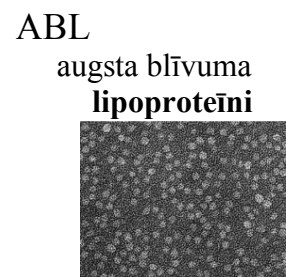
80...200 nm



28...70 nm



20...25 nm



8...12 nm.....

Atšķirības starp Solubilizācijas micellu un lipoproteīnu pūslīšu uzbūvi

Formāli Lipoproteīnu un Solubilizācijas lodīšu veidošanās procesi šķiet līdzīgi, jo abos gadījumos divi šķidrums veido disperso fāzi ar VAV-lu palīdzību. Kopīgā pazīme starp abiem procesiem ir: ka veidojoties dubultslānim viens šķidrums veido pilienus otrā šķidrumā un tikai plāns VAV-lu slānītis (emulgators, **fosfolipīds**) aizsargā pilienus no koalescences (salipšanas), tur pretī liels daudzums VAV-lu veido micellas un neliels daudzums dispersās fāzes var paslēpties micellu iekšpusē, kamēr lipoproteīnu veidotā **fosfolipīdu** pūslīšu sistēma ir daudz lielāka (satur līdz 10^6 molekulu) un ir **stabila transporta forma** lipīdiem (**hidrofobajiem**) asins plazmā (**ūdenī**).

Aptaukošanās ar holesterīna asinsvadu aizsprostojumi ir sirds infarkta un smadzeņu insulta izraisītāji

Taukos šķīstošās vielas cilvēka organismā sauc par **lipīdiem**. Piemēram, tauki, eļļas, vitamīni, holesterols, holesterīns, hormoni un taukos šķīstošās ārstnieciskas vielas.

Jau 20. gadsimta astoņdesmitajos gados zinātnieki noskaidroja, ka lipīdu cirkulācija cilvēka asinīs lipoproteīnu lodīšu formā ir svarīgs šo ūdenī nešķīstošo vielu transporta veids organismā, lai nogādātu līdz katrai organisma šūnai nepieciešamās vielas: taukus, holesterolu, holesterīnu, hormonus, vitamīnus K, E, D, A un taukos šķīstošās ārstnieciskās vielas no uzņemtajām zālēm.

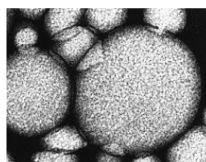
Veselīga un saskanīga ar dabu dzīves laimīga cilvēka organisma vielu maiņa notiek ar apkārtējo vidi, kura ir veidota mājīgi un cilvēka dzīvei draudzīgi, nodrošinot ilgtspējīgu cilvēku sabiedrības veselīgu attīstību kā veselumu.

Aptaukošanās, holesterīna izgulsnēšanās un asinsvadu nosprostošana izjauc veselīgo saskaņu ar dabu. Tad rodas asinsrites traucējumus, ko mēs pazīstam ar slimību nosaukumiem: sirds trieka - infarkts un asinsizplūdums smadzenēs – insults.

Apaukstējoties vai mehānisku trauma gadījumos vai infekcijas iedarbībā asinsvadu sienīņu šūnas iekais un tas piesaista aizsarg šūnu leukocītu paaugstinātu aktivitāti pret iekaisuma perēkļiem un kuri, uzbrūkot infekciju avotiem, apšauda tos ar peroksīda H_2O_2 molekulām ķīmiski pārveidojot svešķermeņus un saistoties ar tiem attīra organismu no svešķermeņiem. Diemžēl šo notikumu tuvumā atrodas arī zema blīvuma lipoproteīnu lodītes, kuru olbaltumviela arī oksidējas ar peroksīdu, un pēc oksidēšanās cieši pielīp pie asinsvadu sienīņām. Gadu gaitā krājoties izveidojas holesterīna aizsprostojumi, kuri nešķīst asinīs, jo nešķīst ūdenī. Asinsvadu iekaisumus izraisa arī paaugstināta radiācija, piemēram, Černobiļas katastrofas likvidatoru organismā parasti novērojami asinsvadu holesterīna aizsprostojumi, kuri radušies asinsvadu iekaisumu rezultātā no radiācijas ar radio aktīvo atomu izotopu nokļūšanu organismā.

Pārmērīga tauku un eļļu lietošana uzturā izsauc lipoproteīna lodīšu daudzuma pieaugumu asinīs un kā arī organismā nepatērētie tauki uzkrājas tauku šūnās palielinot tauku šūnu izmērus un notiek ķermeņa aptaukošanās.

Tauki cilvēka organismā “sadedz” fiziskas slodzes rezultātā un tas notiek sportista organismā sacīkšu laikā. Lai tauku sadedzināšanas process notiktu netraumējot muskuļu šūnas (pārslodze rada muskuļu arī sirds šūnu iekaisumu un bojāeju), tad organismam ir jābūt labi trenētam, jo tauku sadedzināšanai no tauku šūnām nepieciešams daudz skābekļa, ko piegādā attīstīta laba asinsrites sistēma, ko var attīstīt pareizi trenējot organismu ilgākā laika posmā.

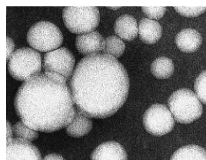


lipoproteīnu sākuma forma pēc ēšanas
tulkojumā no grieķu valodas mikrona
viela

80...200 nm

Hilomikroni

Hylē grieķiski nozīmē
viela, matērija

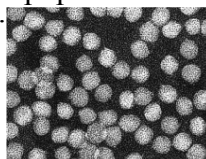


lipoproteīni

28...70 nm

LZBL

ļoti zema blīvuma

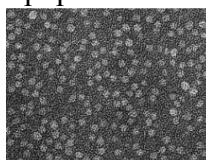


lipoproteīni

20...25 nm

ZBL

zema blīvuma



Lipoproteīni

8...12 nm

ABL

augsta blīvuma

7. att. Elektronu mikroskopā asinīs var ieraudzīt neliela izmēra tauku lodītes, kuru izmēri samazinās šādā secībā hilomikroni, ļoti zema blīvuma lipoproteīni, zema blīvuma lipoproteīni un augsta blīvuma lipoproteīni. Lipīdi ir tauki, holesterīns un vitamīni K, E, D, A, kuri nešķīst ūdenī un asinīs. Žults, zarnu un aknu šūnas sadala ar uzturu uzņemtos lipīdus sīkās lodītēs, kuras brīvi peld asiņu ūdens vidē. Lipīdus saistoša olbaltumvielas molekula pārklāj lodīšu virsmu un pasargā tās no salīšanas un izgulsnēšanās uz asinsvadu sienīņām. Tāpēc šīs tauku lodītes sauc par lipoproteīniem. Lipoproteīni ir vienīgais veids cilvēka organismā kā nogādāt līdz katrai organisma šūnai ūdenī nešķīstošos lipīdus: taukus, holesterolu, holesterīnu, hormonus, vitamīnus K, E, D, A un ārstnieciskās vielas no zālēm.