

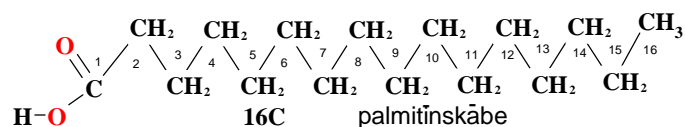
## VAV virsmas aktīvas vielas-lipīdi organizē nodalījumus ar difīlu dubultslāni kā ūdens un šķīdumu necaurlaidīgu sienu - šūnas membrānām.

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

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

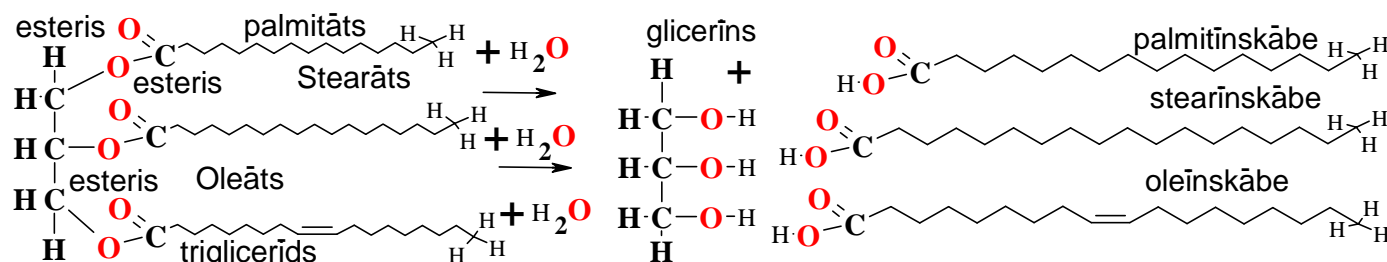
difīlu dubultslāni, šūnu membrānas ar:

- Funkcionālām molekulas atomu grupām-segmentos: **hidrofilas** un **hidrofobas**.
- **Hidrofobo** ogļūdeņražu virknēm izmēros stiepjoties no metil grupas -CH<sub>3</sub> oglekļa virknes astes gala uz oglekļu virknes sākumu gar metilēnu -CH<sub>2</sub>- grupām.
- Dabā sastopamas ir Taukskābju ogļūdeņražu virkņu garums pēc oglekļa atomu pāra skaita: izņemot 5C nepāra 4C, 5C, 6C, 8C, 10C, 12C, 14C, **16C**, 18C, 20C, 22C.

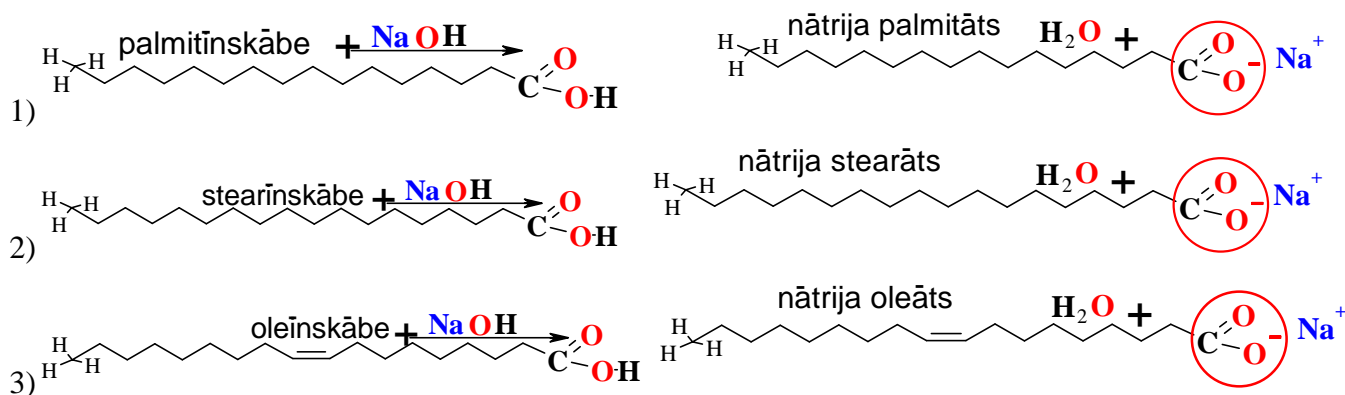


### Esteru saites triglicerīdos - taukos un eļļās hidrolizējas:

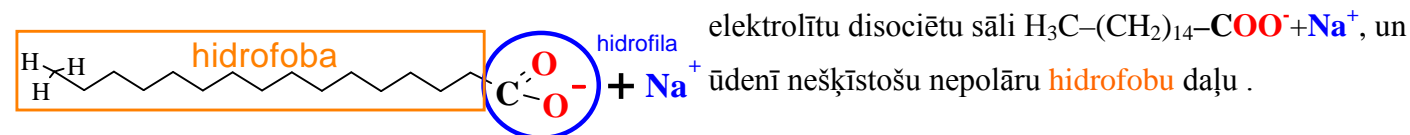
**Triglicerīda** hidrolīzes produktos ir glicerīns, trīs taukskābes palmitīnskābe, stearīnskābe, oleīnskābe.



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



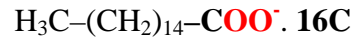
Ūdenī šķīstošās VAV virsmas aktīvas vielas satur šķīstošo **hidrofilo** daļu sārmainā vidē pH 11-12 kā stipru




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

$H_3C-(CH_2)_{14}-COO^-Na^+$  stiprs elektrolīts disociē par

pozitīvu katjonu  $Na^+$  un negatīvu karboksila anjonu



ogļūdeņražu virkne  $H_3C-(CH_2)_{14}-C\equiv$  iegrimst eļļas pilienā .

Dubultslānis stabilizējas ar karboksila anjonu  $-COO^-$  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:

**Eļļa / ūdenī** emulsija ir visbiežāk sastopamā: piens, sviests, cilvēka asinīs: hilomikroni, L̄ZBL, ZBL, ABL.

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

Līdzīgi kā no piena **eļļas/ūdenī** stāvot 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 šķidrumu. Kālija oleāta taukskābes sāls molekulas ar **hidrofilo** daļu un **hidrofobo** daļu ir VAV virsmas aktīva viela.

$H_3C-(CH_2)-HC=CH-(CH_2)_7-COO^-K^+$  stiprs elektrolīts disociē par pozitīvu katjonu  $K^+$  un negatīvu karboksila

anjonu  $H_3C-(CH_2)-HC=CH-(CH_2)_7-COO^- \cdot 18C$

ogļūdeņražu virkne iegrimst eļļas pilienā .

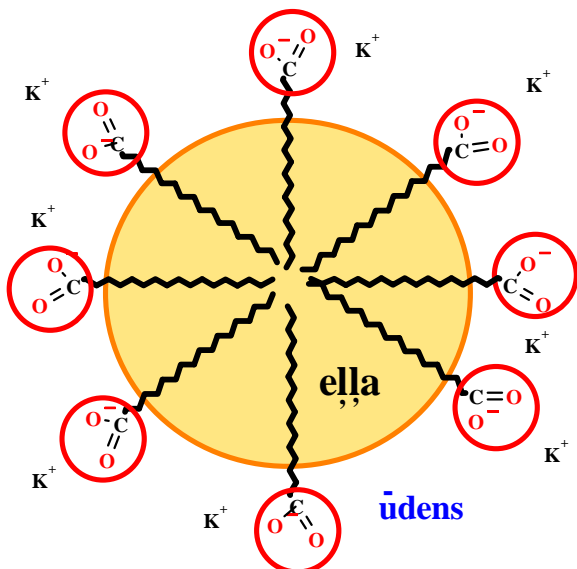
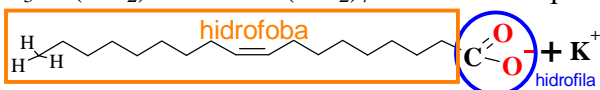
Dubultslānis stabilizējas ar karboksila anjonu  $-COO^-$  vērstu

**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.

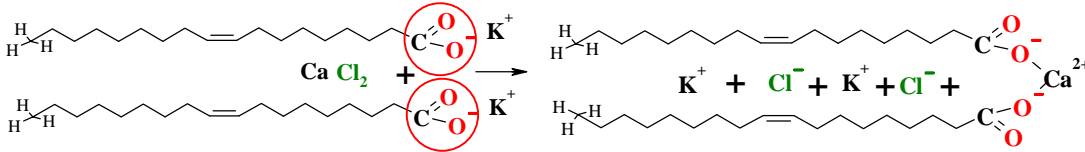


Pievieno 1%  $\text{CaCl}_2$  šķīdumu, sakrata, novēro uzslāņošanas vai atkārtu līdz uzslāņojas „krējums”.

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

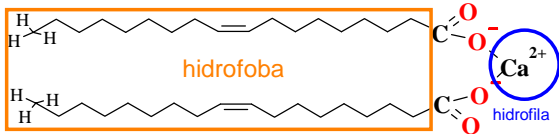
Apakšējais slānis kļūst caurspīdīgs dzidrs ūdens.

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  $\text{K}^+$  sāls ir stiprs elektrolīts šķīstošs **ūdenī**. **Ūdenī** nešķīstoši neelektrolīti kā  $\text{Ca}^{2+}$  vai  $\text{Mg}^{2+}$  sāls.

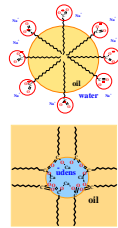
Tā ir inversas **dispersijas sistēmas tips ūdens/eļļa**.

Dēļ **dispersās sistēmas fāzes tipa inversijas** pēc  $\text{CaCl}_2$  piepilināšanas, jonu apmaiņas reakcijā

veidojas **ūdenī** nešķīstoša neelektrolīta

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

Dispersijas vides noteikšana:



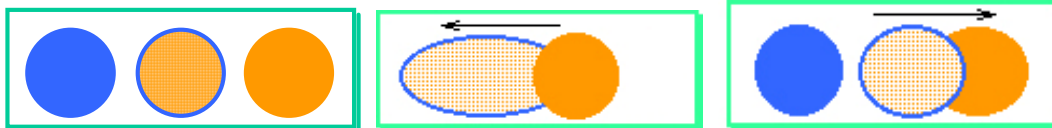
**eļļas pilieni ūdens** dispersijas vidē **eļļa/ūdenī** vai

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

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

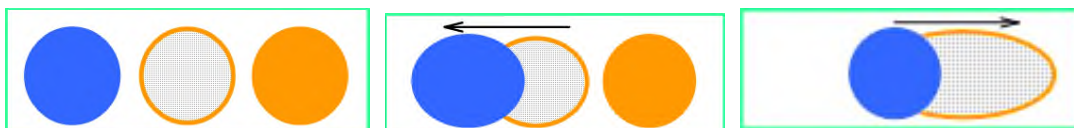
- Dispersijas vides**, kuras nesaplūst ir **hidrofila ūdens** ● un **hidrofoba eļļa** ○;
- šķīdība ūdenī  $\text{H}_2\text{O}$ ; c) iespējamās **dispersijas vides** atšķirīgais krāsojums;
- Dispersijas vides** elektriskās strāvas vadāmība.

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 ○:



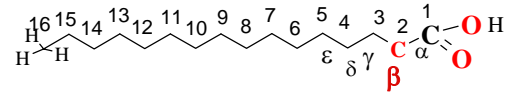
Eļļa ar ūdeni nesaplūst.

## Taukskābes ir piesātinātas un nepiesātinātas

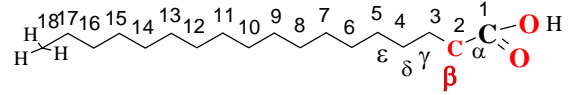
Taukskābes ir pāru skaitļa oglekļa atomu lineāras virknes, kurās oglekļa atomu skaits tiek izmainīts ik pa diviem oglekļa atomiem 4C, 6C, 8C, 10C, 12C, 14C, 16C, 18C, 20C ar acil-transferāzes enzīmiem pagarinot virkni un saīsinoties mitohondrijās ar β-oksīdācijas enzīmiem.

### Piesātinātās taukskābes

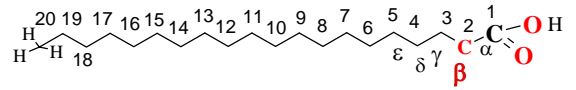
Piesātinātām taukskābēm nav divkārtšās saites oglekļu virknē:  
IUPAC : heksadekānskābe; palmitīnskābe C16



IUPAC : oktadekānskābe ;stearīnskābe C18



IUPAC : eikozānskābe ; arahīnskābe C20



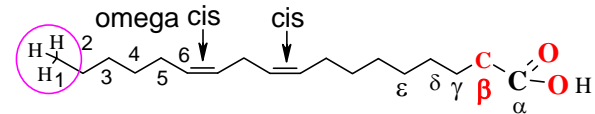
### Nepiesātinātās omega taukskābes

Cilvēka organisma dzīvības funkcijām neaizstājamās taukskābes ir ω=6 vai ω=3 nepiesātinātas, kuras satur vienu dubultsaiti C=C:1 vai vairākas (maksimāli četras C=C:4) dubultsaites.

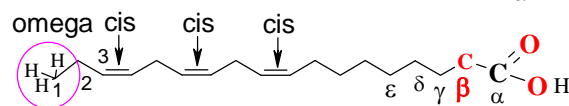
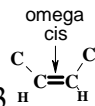
Medicīnā apzīmē omega ω=6, ω=3 taukskābes, kurām parādās dubultsaite pozīcijā no metil grupas H<sub>3</sub>C- gala taukskābes oglekļa atomu virknē.

Tā ω=6 vai ω=3 ir neaizstājamās taukskābes:

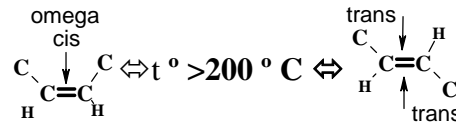
linoleīnskābe C18:2 ω-6



α-linolēnskābe C18:3 ω-3



Karsējot augstā temperatūrā virs t° >200 ° C trans **kaitīgās** Latvija pārtikā ierobežota zem 1% .



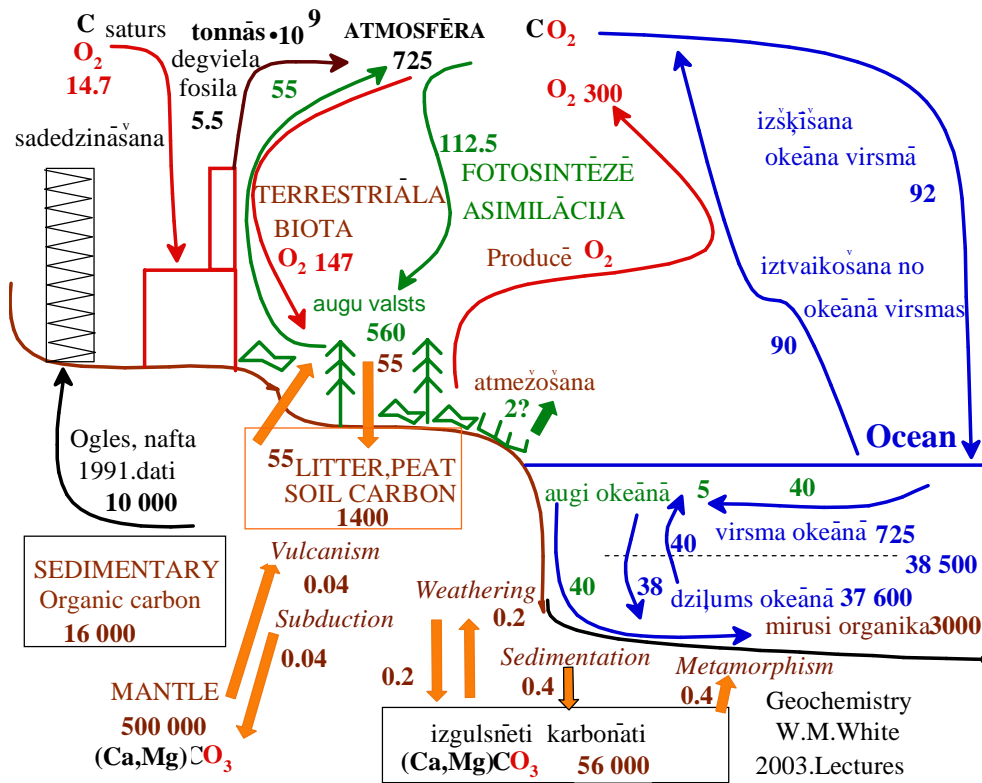
**Kaitīgās** trans dubultsaites veidojas karsējot virs >200 ° C un mikroviļņu krāsnīs sasniedzot 50%

Tabula I.3	C atomi	Struktūra formulas.	IUPAC nosaukumi	Nnosaukumi	k.p(°C)
Dažas dabiskas taukskābes.					
<i>Taukskābju noārdīšana mitohondrijās ar beta oglekļa oksidēšanas O<sub>2</sub> reakciju producē CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O un enerģiju dzīvības procesiem</i>					
<b>Piesātinātās taukskābes</b> nesatur dubultsaites starp C&C atomiem					
<u>palma eļļa</u>	16C	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CO <sub>2</sub> H	heksa dekān skābe	palmitīn skābe	63
<u>Grieķiski Stear</u>	18C	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CO <sub>2</sub> H	okta dekān skābe	stearīn skābe	70
<u>Arachis zemes rieksni</u>	20C		eikosānskābe	arahīn skābe	77
<b>Nepiesātinātās taukskābes</b>					
<u>Palma eļļa</u>	C <sub>16:1</sub> n-7		cis-Δ <sup>9</sup> -heksadekānskābe	palmitoleīn skābe ω-7	-1
<u>Latīniski oleum eļļa</u>	C <sub>18:2</sub> n-6		cis-Δ <sup>9,12</sup> -oktadekāndiēnskābe	linoleīn skābe <b>neaizstājamā</b> ω-6	-5
<u>Latīniski linum lins, un oleum</u>	C <sub>18:3</sub> n-3		cis-Δ <sup>9,12,15</sup> oktadekantriēnskābe	α-linoleīn skābe <b>neaizstājamā</b> ω-3	-11

Omega nepiesātinātās taukskābes uzskaita sākot no metil H<sub>3</sub>C- grupas. **Neaizstājamās** ir ω-6 un ω-3

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

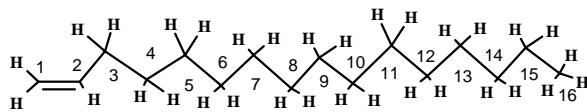
## Oglekļa atomu savienojums palmitāts C16 plus 16 H<sub>2</sub>O molekulas degviela-dzīvība



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 CO<sub>2</sub>↑<sub>gas</sub> saturu 100% par plus 0,76%. Okeānos visos Zemes ūdeņos ir izšķīdis 53 reizes lielāks CO<sub>2</sub>↑<sub>aqua</sub> daudzums kā atmosfērā 100%, bet Zemes garozā karbonātu (Ca,Mg)CO<sub>3</sub>↑<sub>ciet</sub> izgulsnējumos ir 77 reizes vairāk CO<sub>2</sub> kā atmosfērā 100%. Zaļo augu fotosintēze katru gadu asimilē CO<sub>2</sub> daudzumu 15,5% no atmosfēras 100% un ūdens 53\*100%, producējot glikozi C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> ar oglekļa masu

112,5\*10<sup>9</sup> tonnas. Fotosintēzē izdalītais skābekļa daudzums atmosfērā 300\*10<sup>9</sup> tonnas stabilizē globālo O<sub>2</sub> koncentrāciju atmosfērā 20,95%. No glikozes C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> sintezējas taukskābes 4C,6C,8C,10C,12C,14C,16C,18C.

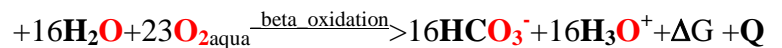
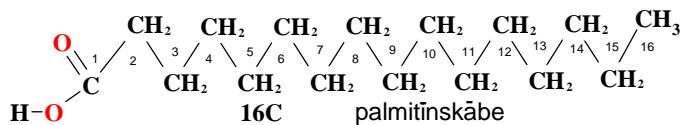
Sešpadsmit oglekļa atomu C<sub>16</sub>H<sub>32</sub> degviela 1-heksadekāns sadegot producē CO<sub>2</sub> un H<sub>2</sub>O.



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

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

Taukskābes kā palmitāts C16 ar 16 H<sub>2</sub>O beta oksidēšanā mitohondrijās un peroksisomās ir bio degviela.



Reakcija ir  $\Delta G_{\text{react}} = -9075,6 \text{ kJ/mol}$  eksoerģiska;  $\Delta H_{\text{react}} = -9853,87 \text{ kJ/mol}$  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 oksidēšanas produkti ģenerē koncentrācijas gradientu 6HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 6H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> virzienā ārā no šūnas izvadīšanai cauri protonu un bikarbonāta kanāliem. Skābekļa un ūdens osmoze cauri akvaporīniem norisinās pretēji osmolārās koncentrācijas gradientam  $\Delta C_{\text{osm}}$  <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/ColigativePropertiesL.pdf> virzienā uz šūnu Bio\_oksīdēšanas 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.



## Lipīdi ir dzīvo organismu šūnu membrānu sastāvdaļas

**Lipīdi-Virsmas Aktīvas Vielas VAV**–las kā molekulas organizē difīlu 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** (nepolārās) ogļūdeņražu ķēdītes.

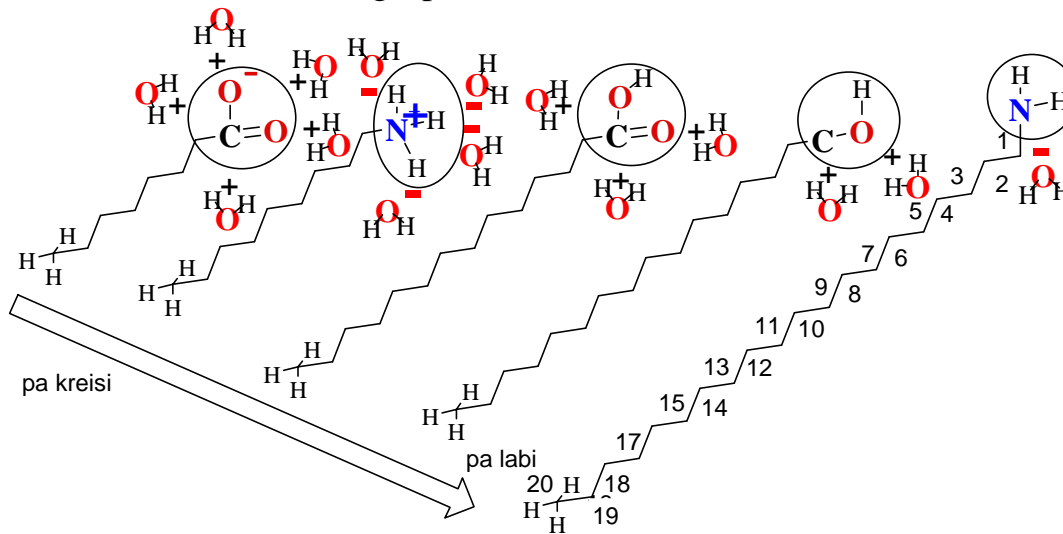
VAV–lu **hidrofilītāte** samazinās no kreisās uz labo pusi →

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- $NH_2$  ar **1C** oglekli sākas dodekaamīnam virkne un virkne noslēdzas ar **20C** metilgrupā  $-CH_3$  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.

Aggregātstāvoklis dispersai fāzei	Aggregātstāvoklis 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, lietis
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.

Vielu 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 liofīlie un liofobie

Saskaņā ar vielu dažādo spēju mijiedarboties ar **ūdeni** Liosolus iedala *liofilos* 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.

Četrus gadījumus analizē parāda atšķirību *liofilos* un *liofobos* solos.

### Hidrofīlās VAV–las stabilizē e/ū dubultslāņa tips

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

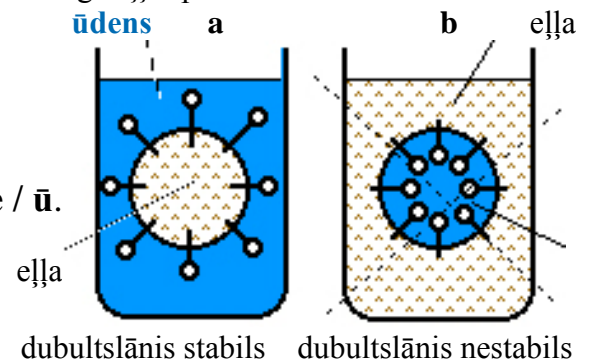
**Hidrofīlās** VAV–las novietojas uz pilienu virsmas ar polāro galu **ūdens** virzienā. **Hidrofīla** VAV–las atrodas vairāk **ūdens** vidē nekā eļļas pilienā (skat **a**) un izveidotā barjera aizsargā eļļas pilienus no koalescences (saplūšana) sadursmju laikā.

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

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

**b** Nestabils dubultslāņa tips ū / e

**hidrofīlas** VAV–las klātbūtnē neveidosies.



### Hidrofobās VAV–las stabilizē dubultslāņa tipu ū/e

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

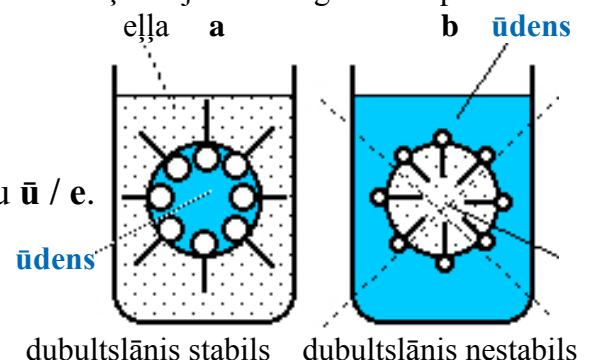
**Hidrofobās** VAV–las novietojas uz pilienu virsmas ar polāro galu **ūdens** virzienā. **Hidrofobās** VAV–las atrodas vairāk eļļas vidē nekā **ūdens** pilienā (skat **a**) un izveidotā dubultslāņa barjera aizsargā **ūdens** pilienus no koalescences (saplūšana) sadursmju laikā.

**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.



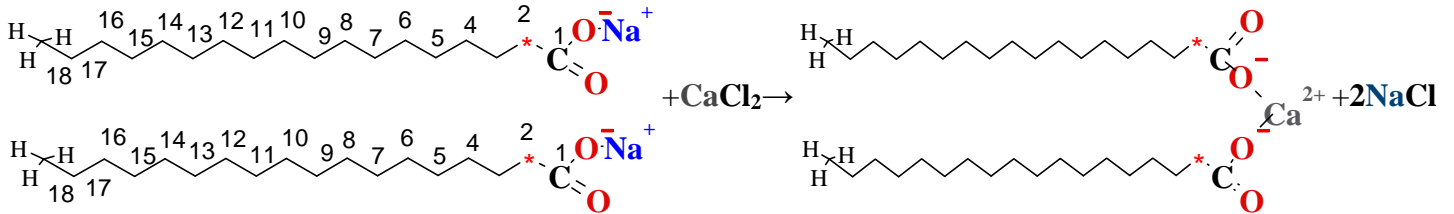
## Dubultslāņa tipa inversija mainot VAV–las **hidrofilītāti** jeb **hidrofobītāti**

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<sup>+</sup>** vai **K<sup>+</sup>** sāļi un nešķīstošas **ūdenī** skābes, **Ca<sup>2+</sup>** vai **Mg<sup>2+</sup>** sāļi.

Tā pēc notiek emulsijas tipa apvēršana. Paņemam kādu taukskābes **Na<sup>+</sup>** sāļi (stearātu vai palmitātu). Lai apvērstu emulsijas fāzes pievieno **CaCl<sub>2</sub>**. Jonu apmaiņas reakcijas rezultātā izveidojas **ūdenī** nešķīstoša **Ca<sup>2+</sup>** taukskābju sāls: nātrija stearāts kalcija stearāts, kurš sliktāk šķīst **ūdenī** nekā eļļā.



**Ūdenī** nešķīstoša **Ca<sup>2+</sup>** sāls. Tādā veidā emulsija no **e/ū** pārvēršas par emulsiju **ū/e**.

## Solubilizācijas pūslīši hilomikroni, LZBL, 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, LZBLP, 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<sub>VAV</sub>**, kas pārsniedz kritisko koncentrāciju un augstāk.

*a* Pie patiesi zemām koncentrācijām **C<sub>VAV</sub>** pastāv individuālas VAV molekulas,

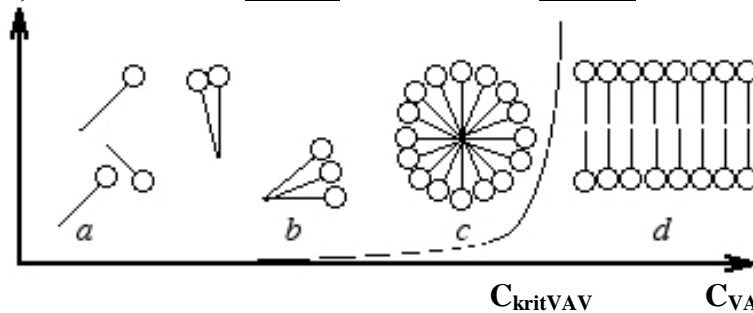
*b* Pie jau augstākām koncentrācijām **C<sub>VAV</sub>** VAV molekulas asociējas pa divi un pa trīs,

*c* Pie **kritiskās micellu veidošanās koncentrācijas** (KMK) **C<sub>kritVAV</sub>** 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



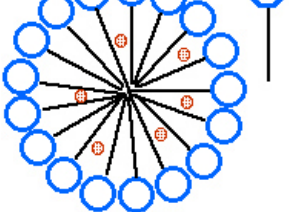
Ja VAV-lu koncentrācija pārsniedz KMK, tad VAV-lu šķīdums ir vienīgi micellu formā. VAV-las veidotām micellām ir dubultslāņa uzbūves forma – iekšējā slānī ir raksturīga **hidrofobas** daļu orientācija (**hidrofobas** vides izveidošanās) un ārējā slānī atrodas hidratētās, polārās – **hidrofilās** VAV-lu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

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 = 10<sup>6</sup>** molekulām **ūdenī** nešķīstošu lipīdu (taukus, holesterīnu, eļļas).

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

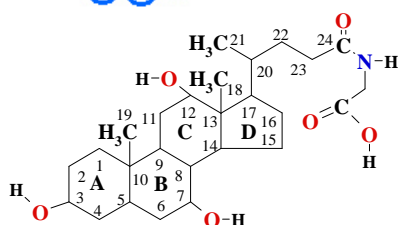
← VAV-las molekulas



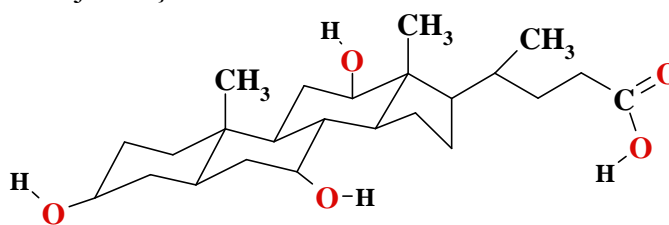
**Ūdenī** nešķīstošo tauku solubilizācija gremošanas traktā notiek pateicoties VAV-las vielas žults skābes (holesterolskābes) augstai koncentrācijai **C<sub>VAV</sub>** virs KMK.

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)



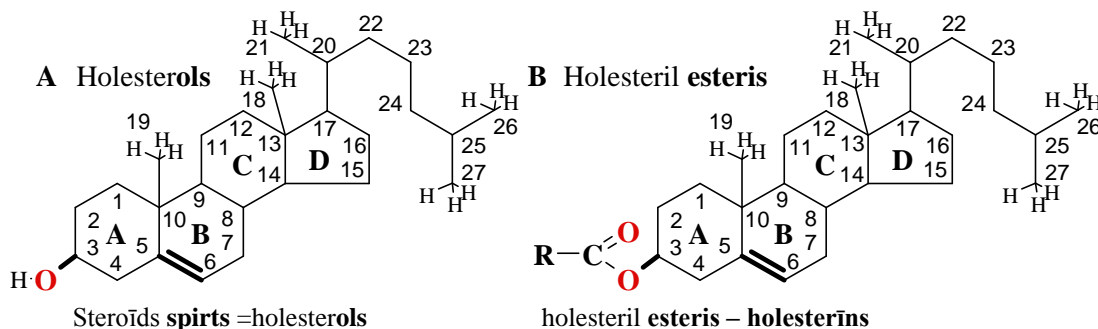
# Holesterols

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

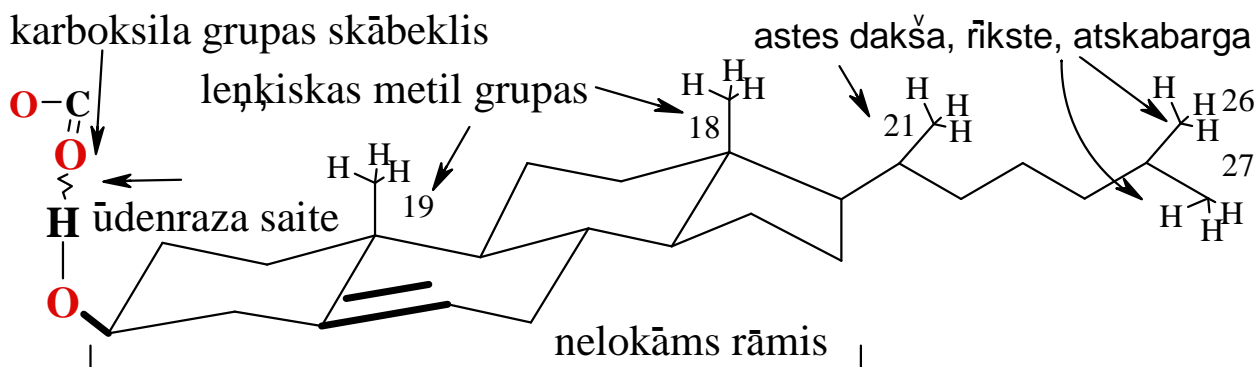
- 1) Četri stereoīda cikli apzīmēti par **A, B, C** un **D**;
- 2) Leņķiskās metil  $-\text{CH}_3$  grupas iezīmētas 18 un 19;
- 3) Trīs metil  $-\text{CH}_3$  grupas iezīmētas 21, 26 un 25 astes dakša, rīkste, āķa veida kā atskabarga ir labs sajūgs cieši savelkošs ogļūdeņražu virknes **membrānā**;
-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

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

Oleāta vai citas taukskābes karboksila skābekli  $>\text{C}=\text{O} \dots \text{H-O}-$ ;



**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 esteri vairākos šūnu tipos. Mehānisms ir zināms kā trans-citoplazmas holesterola transports, iespraukšana membrānā un izvilksana no membrānas ar **lipokalīnu** olbaltumiem. Holesterola esteri un “brīvais” holesterols enzimatiski interkonvertējas 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 P450sc (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 P450sc mutācija izraisa līdzīgu sindromu. Šis pārskats attiecinā šos agros soļus steroīdu biosintēzēs.

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

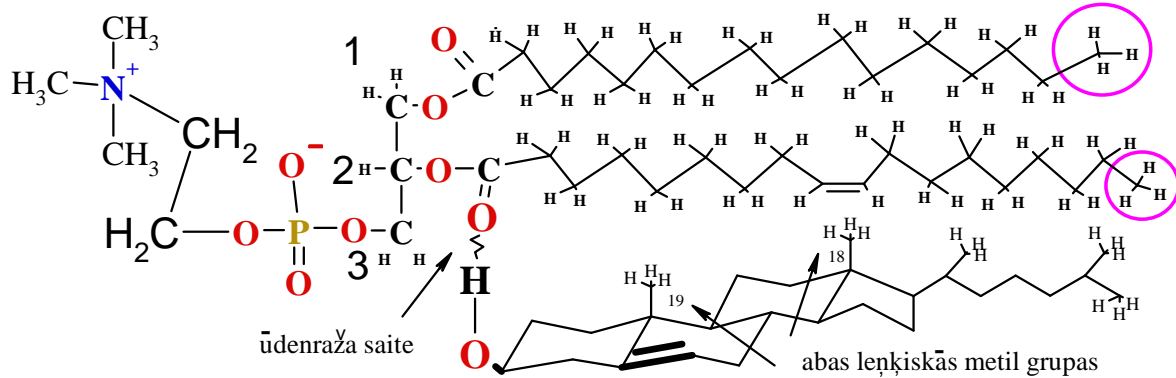
grupai piesaistīta acil grupa  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H}$  veido **apolāru holesteril esteris - holesterīnu**.

## Holesterola un fosfolipīda kompleks 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 stereoīds (nelokāms stērisks rāmis) ogļūdeņražu **lipīds-holesterola** molekula.

**Holesterola** molekulā četri cikli **A, B, C** un **D**. Piecas metil-**CH<sub>3</sub>** grupas leņķiskās un astes daļā dakšīņas, rīkstes, atskabargas formā labi sajūdz cieši savelkot ogļūdeņražu 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 stereoīds veido **membrānas** mehāniski stabilas, novēršot membrānu saplīšanu ar **ūdens** molekulu un **ūdenī** izšķīdušo komponentu: sāļu un bioorganisko molekulu **iztecēšanu**.

holesterols / 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

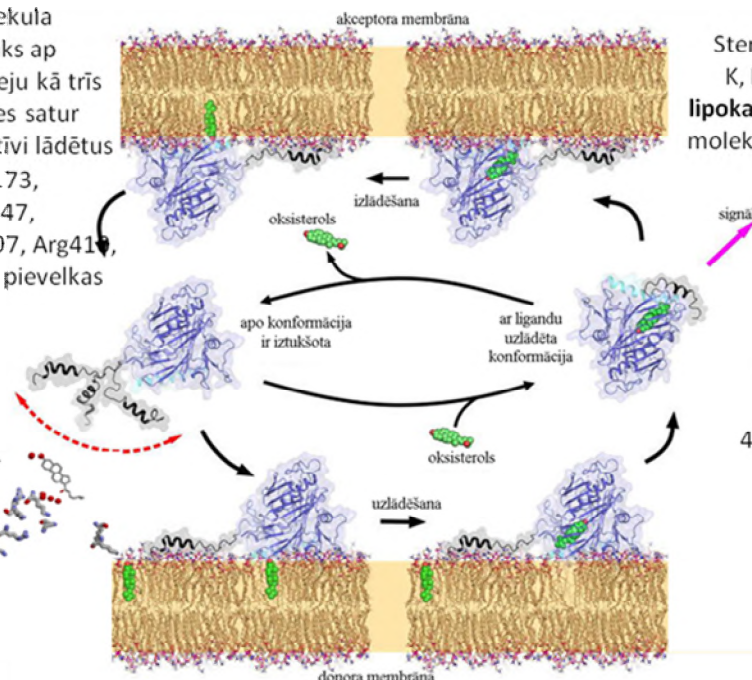
9. lapa pusē: <http://aris.gusc.lv/06Daugavpils/Research/LipidBilayerMemblat.pdf>

**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  $\alpha$ -spirāles satur desmit bāziskus pozitīvi lādētus atlikumus Lys15, Lys173, Lys334, Arg344, Arg347, Lys348, Lys353, Lys407, Arg411, Lys411, kuros **-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>** pievelkas ar negatīvi lādētiem **>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>** fosfātiem uz virsmas.

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



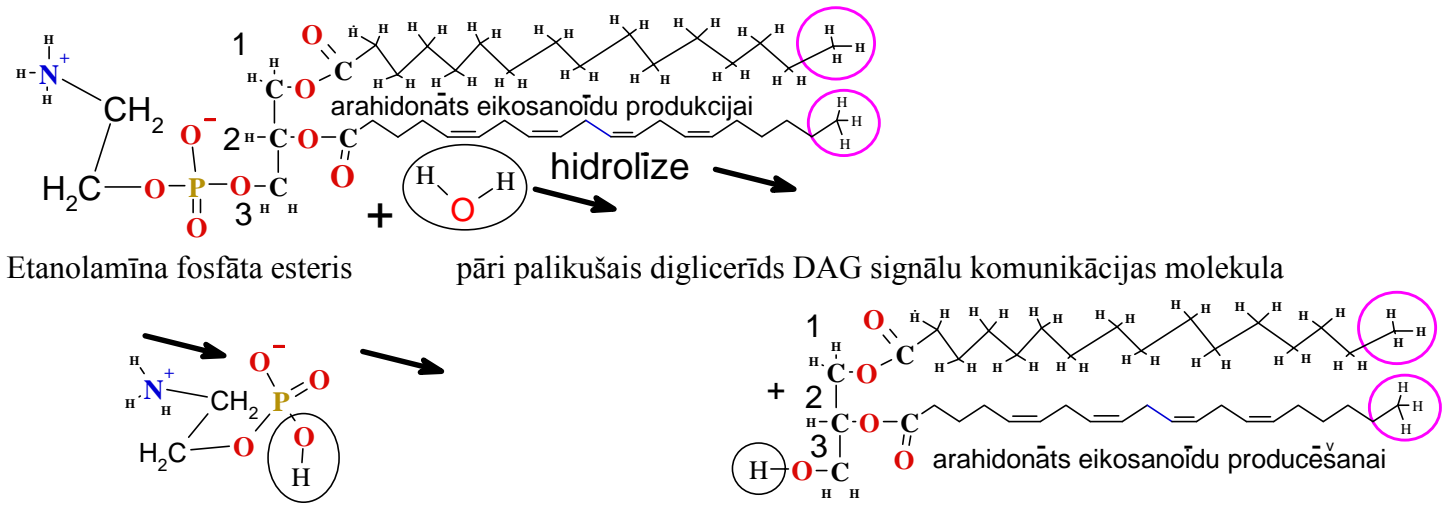
Nature. 2005.gada 1. septembrī; 437(7055): 154-158

## Fosfolipīdi atšķirīgi ekstracelulārā un intracelulārā šūnu telpā

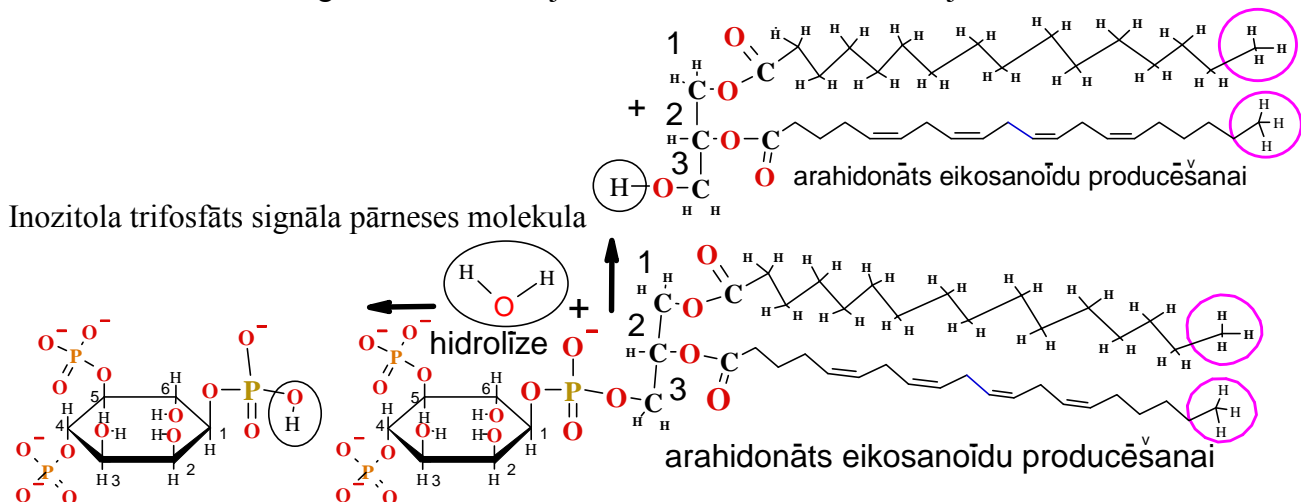
Membrānas citosola šūnas iekšpusē vitāla izejviela:

- 1) arahidonskābei eikosanoīdu producēšanai;
- 2) atšķelt inozitola trifosfāta signāla pārnese molekulu;
- un pāri palikušais 3) diglicerīds signālu komunikācijas molekula;

Kefalīns fosfatidil etanolamīns pie pH=7,36 ir protonēts  $\text{H}^+$  ar pozitīvu lādiņu  $-\text{N}^+\text{H}_3$

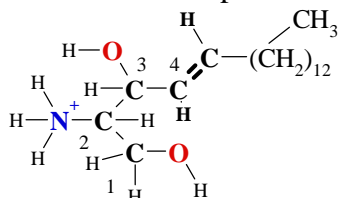


Inozitola trifosfāta un diglicerīda DAG izejviela intracelulāra komunikācijas molekula:

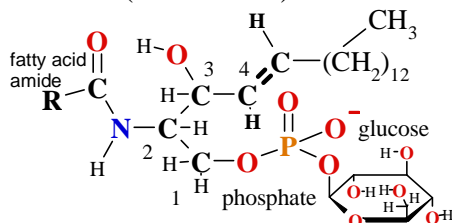


## Sfingolipīdi ir sfingozīna amino spirtu atvasinājumi.

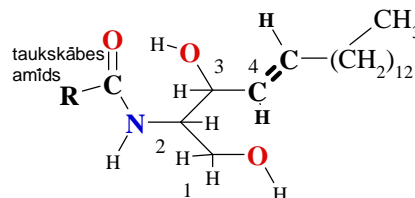
**Sfingozīns** ir C18 molekula ar hidroksil grupām  $-\text{OH}$  pie C1 un C3, ar amino grupu  $-\text{NH}_3^+$  pie C2 un trans dubultsaiti  $>\text{C}=\text{C}<$  pie C4.



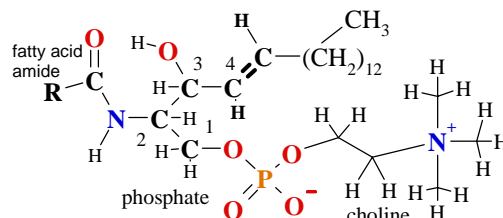
Glucosyl ceramide (cerebroside)



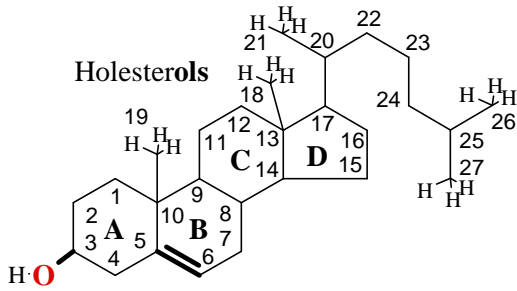
**Keramīds** taukskābes amīds



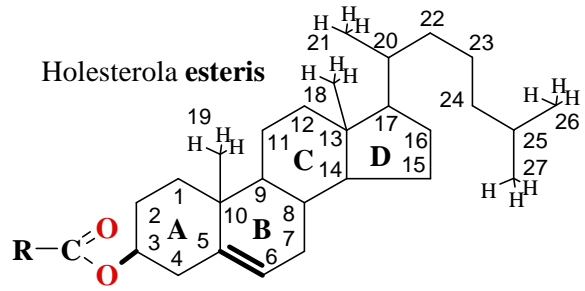
Sfingomielīns



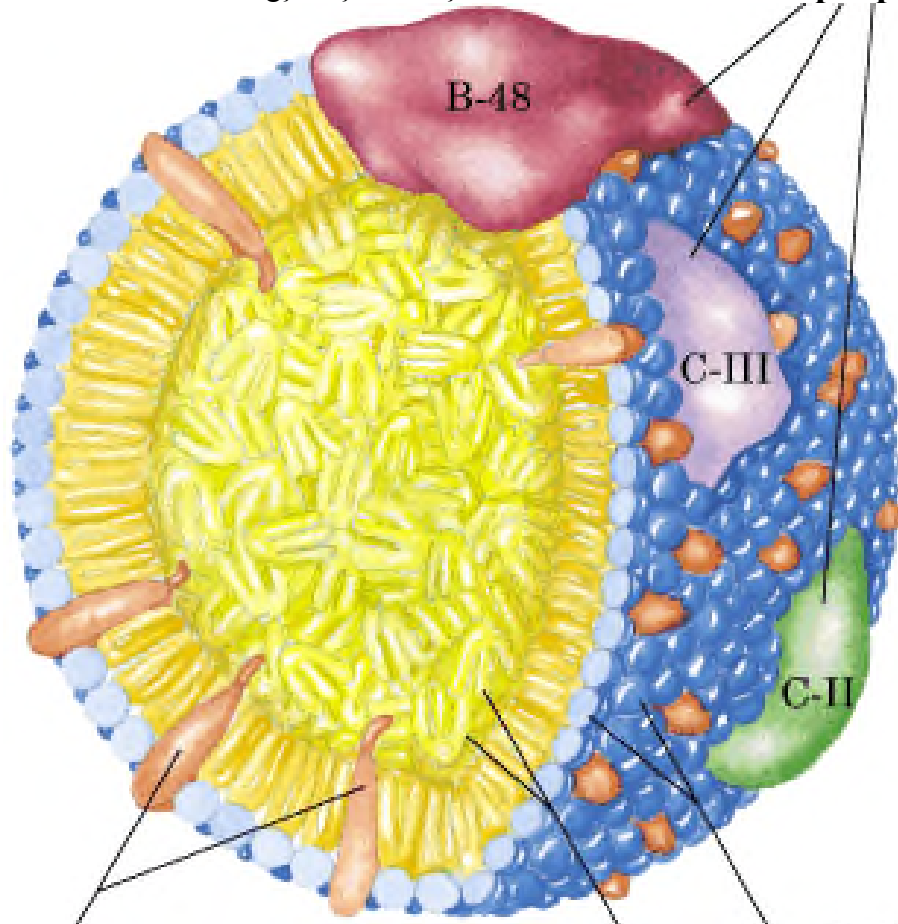
oligosaccharide ceramide (ganglioside)



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 novietojusies iekšpusē (dzeltens) (satur līdz 10<sup>6</sup> 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 uztvērējenzīmiem 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**

pūslīšos ar izmēriem no 8 nm līdz 1000 nm

Holesterols

Triacilglicerols un Fosfolipīdi  
Holesterīns holesterola esteris

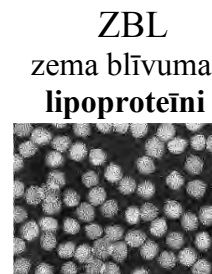
**Albumīns**  
transporta forma tauk skābēm un ūdenī nešķīstošām zālēm



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<sup>6</sup> 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.

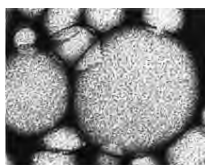
Veselīga un saskanīga ar dabu dzīves laimīga cilvēka organisma vielu maiņa notiek ar apkārtējo vidi, kura ir veidota mājīgi un cilvēka dzīvei draudzīgi, nodrošinot ilgtspējīgu cilvēku sabiedrības veselīgu attīstību kā veselumu.

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 iekaist 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” lielas 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.

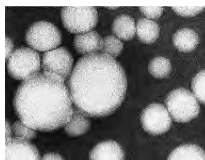


80...200 nm

**Hilomikroni**

Hylē grieķiski nozīmē  
viela, matērija

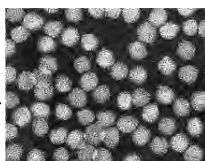
lipoproteīnu sākuma forma pēc ēšanas  
tulkojumā no grieķu valodas mikrona viela



28...70 nm

**LZBL**

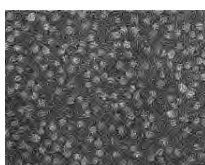
ļoti zema blīvuma  
lipoproteīni



20...25 nm

**ZBL**

zema blīvuma  
lipoproteīni



8...12 nm

**ABL**

augsta blīvuma  
Lipoproteīni

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.