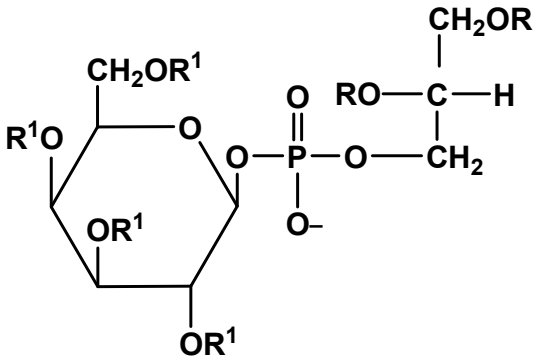
ნელი სიდამონიძე
მანანა ჭიპაშვილი

ლიპიდების ქიმია და ბიოქიმია



Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

Nely Sidamonidze, Manana Chipashvili

Chemistry and Biochemistry of Lipides

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ნელი სიდამონიძე, მანანა ჭიპაშვილი

ლიპიდების ქიმია

სახელმძღვანელო საბუნებისმეტყველო და მედიცინის
ფაკულტეტის სტუდენტთათვის

თბილისის
უნივერსიტეტის
გამომცემლობა

ბიოლოგიური ქიმია წარმოადგენს იმ მნიშვნელოვან დისციპლინას, რომელიც შეისწავლის მცენარეთა და ცხოველთა ორგანიზმში მიმდინარე ქიმიურ გარდაქმნებს. ამისათვის აუცილებელია ლიპიდების, ნახშირწყლების, ჰორმონების ფერმენტების და ა.შ საფუძვლიანი ცოდნა.

სახელმძღვანელოში განხილულია ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მაკრომოლეკულის – ლიპიდების ცალკეული წარმომადგენლების სტრუქტურა, სტერეოქიმია, ნომენკლატურა, ქიმიური სინთეზი და უმაღლესი რიგის ცხიმოვანი მჟავების წარმოქმნის მექანიზმი კოფერმენტების მონაწილეობით. განსაკუთრებული ყურადღება ეთმობა ლიპიდების ბიოსინთეზს და ბიოქიმიურ რეაქციებში მათი მონაწილეობის მექანიზმების განხილვას, ლიპიდების მეტაბოლიზმს. თანამედროვე მონაცემები წარმოდგენილია სამედიცინო კორელაციებით. მნიშვნელოვანი ადგილი აქვს დათმობილი ლიპიდების კვლევის კლასიკურ თუ თანამედროვე მეთოდების განხილვას (ქრომატოგრაფია, სპექტროსკოპიული, რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი და ა. შ.) და თანამედროვე სამედიცინო ლაბორატორიებში გამოყენებულ დიაგნოსტიკურ მეთოდებს. მოწოდებული მასალა გამდიდრებულია საკონტროლო კითხვებით და სავარჯიშოებით, რაც მნიშვნელოვანია სტუდენტთა და ახალგაზრდა მეცნიერთა ცოდნის გასაღრმავებლად, სამეცნიერო კვლევითი სამუშაოების წარმართვისათვის.

განკუთვნილია ქიმიის, ბიოლოგიის, ასევე ბიოლოგიური ქიმიის სპეციალობის და მედიცინის ფაკულტეტის სტუდენტებისათვის.

სახელმძღვანელო შედგენილია თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის და უცხოეთის უნივერსიტეტების ბაზაზე არსებული პროგრამების (სილაბუსი) და ლიტერატურის გამოყენებით.

რედაქტორი **ქიმიის მეცნ. დოქტ. პროფ. რ. გახოკიძე**

რეცენზენტები: **ქიმიის მეცნ. ასოც. პროფ. მ. რუხაძე,**
ბიოლოგიის მეცნ. დოქტ. პროფ. ნ. კოშორიძე,
ბიოლოგიის მეცნ. დოქტ. ე. ზაალიშვილი

© თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 2011

ISBN 978-9941-13-176-9

Ш И Н А А Р С И

თავი I 9
1. ლიპიდების საერთო დახასიათება. კლასიფიკაცია 9
1.1. ლიპიდების შემადგენელი კონპონენტები 12
1.1.1. ნაჯერი და უჯერი რიგის ცხიმოვანი მჟავები 12
1. 2. ლიპიდების ცალკეული წარმომადგენლების ზოგადი დახასიათება. შესაპვნადი ლიპიდები 15
1.2.1. გლიცეროლიპიდები 15
1.2.2. გლიკოლიპიდები 18
1.2.3. ც ვ ი ლ ე ბ ი 19
1.2.4. ფოსფოლიპიდები 20
1.3. შეუსაპვნადი ლიპიდები 24
1.3.1. სტეროიდები 24
1..3.2. სტეროიდული ჰორმონები 27
1. ა ნ დ რ ო გ ე ნ ე ბ ი – მამაკაცის სასქესო ჰორმონები 28
2. ე ს ტ რ ო გ ე ნ ე ბ ი – ქალის სასქესო ჰორმონები. 29
კ ო რ ტ ი კ ო ს ტ ე რ ო ი დ ე ბ ი – თირკმელზედა ჯირკვლის ქერქოვანი ნივთიერების ჰორმონები. 32
1.3.3. სტეროიდული ვიტამინები 34
1.4. ტერპენები 39
1.5. პროსტაგლანდინები და თრომბოქსანები 41
1.6. ლიპიდების სტერეოქიმია და ნომენკლატურა 45
1.6.1. ლიპიდების სივრცითი აგებულება 47
1.6.2 ლიპიდური მიცელები. ლიპიდების მონომოლეკულური შრეების წარმოქმნა 48
1.6.3. ლიპიდური მიცელების სტრუქტურა ორგანულ გამხსნელებში 49
1.6.4. თხევადი კრისტალები 50
1.6.5. უჯრედული მემბრანის მოლეკულური კომპონენტები 53
1.7. ლიპიდების ქიმიური სინთეზი 53
1.7.1. მონოაცილგლიცერინები 54
1.7.2. დიაცილ-შ-გლიცერინები 55
1.7.3. გლიკოლიპიდები 58
1.7.4. ფოსფოლიპიდები 64
1.7.5. ფოსფოგლიკოლიპიდები 65
1.7.6. მარტივ-ეთერულბმიანი ლიპიდები 67
თავი II 71
ლიპიდების ცვლა ცოცხალ სისტემაში 71
2.1. ცხიმების წარმოქმნა ორგანიზმში და ფიზიოლოგიური დანიშნულება 71
2.2. კოფერმენტები 73
2.3. ცხიმების გარდაქმნა საჭმლის მომნელებელ ორგანოებში 77
2.4. ცხიმოვანი მჟავების დაჟანგვის თანამედროვე ფორმულირება 78
2.5. ლიპიდების ბიოსინთეზი 80
2.5.1. ტრიგლიცერიდების ბიოსინთეზი 81
2.5.2. ფოსფოგლიცერიდების ბიოსინთეზი 82
2.5.3. სფინგომიელინის ბიოსინთეზი 84
2.5.4. ქოლესტერინის ბიოსინთეზი 85
2.6. ნახშირწყლებისა და ცხიმების ურთიერთგარდაქმნა ორგანიზმში 88
თ ა ვ ი III 91
ლიპიდების ექსტრაქცია 91
3.1. ლიპიდების ექსტრაქცია ცხოველური ქსოვილებიდან 92
3.2. ლიპიდების ექსტრაქცია მცენარეული ქსოვილებიდან 92
3.3. ლიპიდების ექსტრაქცია მიკროორგანიზმებიდან 93
3.4. ლიპიდების საერთო ანალიზი 94
3.4.1. ლიპიდების ქიმიური ანალიზი 94
3.4.2. მუდმივი წონის განსაზღვრა 94
3.4.3. ჯამური ფოსფორის განსაზღვრა (ალენის მოდიფიცირებული მეთოდი) 94
3.4.4. აზოტის განსაზღვრა 95

3.4.5. რთულეთერული ჯგუფის განსაზღვრა 96
3.4.6. ჯამური შაქრის განსაზღვრა 96
3.4.7. იოდის რიცხვის განსაზღვრა 97
3.4.8. ლიპიდების აღმომჩენი რეაქციები 98
3.5. ლიპიდების ნარევის დაყოფის მეთოდები 99
3.5.1. ლიპიდების დაყოფა თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით 101
3.5.2. ძირითადი არასპეციფიკური გამოსამჟღავნებლები 103
3.5.3. სპეციფიკური გამოსამჟღავნებლები ზოგიერთი ლიპიდისათვის 103
3. გლიკოლიპიდების აღმომჩენი რეაგენტი – α-ნაფტოლი 104
3.5.4. პრეპარატული თხელფენოვანი ქრომატოგრაფია 105
3.5.5. ქრომატოგრაფია ქაღალდზე 106
3.5.6. ლიპიდების გამომჟღავნება და იდენტიფიკაცია ქაღალდის ქრომატოგრაფიაში 109
3.6. სვეტის ქრომატოგრაფია 111
3.6.1. ადსორბციული ქრომატოგრაფია 111
3.6.2 იონმცვლელი ქრომატოგრაფია 114
3.6.3. აირთხევადი ქრომატოგრაფია 119
3.7. ლიპიდების სპექტროსკოპიული ანალიზი 123
3.7.1. ინფრაწითელი სპექტროსკოპია 123
3.7.2 ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტროსკოპია 125
3.7.3. მას-სპექტრომეტრია 127
3.7.4. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი 129
თავი IV 132
ლიპიდების ცვლა ადამიანის ორგანიზმში 132
4.1. ლიპიდების ფუნქციები. ცხიმოვანი მჟავების მონელება,
ტრანსპორტი და დაჟანგვა 132
4.1.1. ცხიმოვანი მჟავების დახასიათება 133
4.1.2. ლიპიდების მონელება 135
4.1.3. ცხიმოვანი მჟავების β–დაჟანგვა 137
4.1.4. გლიცერინის დაჟანგვა 138
ლაბორატორიული სამუშაო 1 141
სამუშაო 1.1. უჯერობის ხარისხის დადგენა ლიპიდებში 141
სამუშაო 1.2. ნაღველის მოქმედება ლიპაზას აქტივობაზე 141
სამუშაო 1.3. თვისობრივი რეაქციები ნაღვლის მჟავებზე 142
4.2. ლიპიდების ცვლა. აცეტილ–კო.-ს გამოყენების ძირითადი გზები 143
4.2.1. კეტონური სხეულების სინთეზი 143
4.2.2. ქოლესტერინის სინთეზი 144
4.2.3. ცხიმოვანი მჟავების ბიოსინთეზი 145
ლაბორატორიული სამუშაო 2 149
სამუშაო 2.1. თვისობრივი რეაქციები ქოლესტერინზე 149
სამუშაო 2.2. ქოლესტერინის შედგენილობის განსაზღვრა სისხლის შრატში
ილკეს მეთოდით 149
სამუშაო 2.3. თვისობრივი რეაქციები კეტონურ სხეულებზე 151
საკონტროლო კითხვები 151
4.3. ცხიმოვანი ქსოვილი. ათეროსკლეროზის ბიოქიმია 151
4.3.1. ცხიმოვანი ქსოვილი – ცხიმის დეპო 153
4.3.2. ქოლესტერინის ცვლა 154
4.3.3. ათეროსკლეროზის ბიოქიმია 155
კითხვები და სავარჯიშოები 156
ლაბორატორიული სამუშაო 3 157
საკონტროლო კითხვები 158
შემოკლებული სიტყვები 159
ლ ი ტ ე რ ა ტ უ რ ა 160

შ ე ს ა ვ ა ლ ი

ლიპიდები (ბერძნ. „ლიპოს" – ცხიმი) წარმოადგენს რთულ ეთერებს, რომლის კომპონენტებია სპირტი და უმაღლესი ცხიმოვანი მჟავა. ისინი შეიძლება განვიხილოთ როგორც წყალში უხსნადი ორგანული ნივთიერებები, რომლებიც შეიძლება ექსტრაგირებულ იქნეს ცხოველთა, მცენარეთა და მიკროორგანიზმთა უჯრედებიდან არაპოლარული გამხსნელებით, როგორიცაა ქლოროფორმი, ეთერი ან ბენზოლი. ვინაიდან ორგანიზმი შეიცავს სხვადასხვა ეთერული წარმოშობის ნაერთებსაც (რომელთაც არავითარი გენეტიკური კავშირი არა აქვთ ლიპიდებთან), ეს განმარტება საკმარისი არ არის მათ დასახასიათებლად. მხედველობაშია მისაღები აგრეთვე ის, რომ ზოგიერთი ლიპიდის სტრუქტურირებაში მონაწილეობას ღებულობს არა მარტო სპირტი და ცხიმოვანი მჟავა, არამედ ფოსფორის მჟავა, აზოტოვანი ფუძე და შაქარი.

ცხიმებს უძველესი დროიდან იყენებდნენ საკვებ პროდუქტებად, სამკურნალო და კოსმეტიკურ საშუალებათა დასამზადებლად, სარეცხი საშუალებების მისაღებად, საცხებ მასალად, ლაქ-საღებავების დასამზადებლად და ა.შ.

პირველი სამუშაოები ლიპიდების ქიმიაში შესრულებულ იქნა შეელეს მიერ, რომელმაც აღმოაჩინა გლიცერინი და დაადგინა, რომ ამ ნივთიერებას შეიცავს ცხოველური ცხიმები და მცენარეული ზეთები. შევროლემ 1811 წ. საპნის (მიღებულ იქნა ღორის ცხიმიდან) მჟავური ჰიდროლიზით გამოყო კრისტალური ცხიმოვანი მჟავები – ერბოს მჟავიდან სტეარინის მჟავამდე. მან 1812 წ. აღმოაჩინა ქოლესტერინი (ნაღვლის ქვებში) და მთელი ცხიმი დაყო ორ კლასად – შესაპვნადი და შეუსაპვნადი და დაამტკიცა, რომ შესაპვნადი ცხიმები წარმოადგენს გლიცერინისა და უმაღლესი ცხიმოვანი მჟავების რთულ ეთერებს.

ბერტლომ, რომელმაც გააგრძელა შევროლეს გამოკვლევები, პირველად განახორციელა ცხიმების სინთეზი გლიცერინისა და ცხიმოვანი მჟავებიდან (1845 წ.). მან დაადგინა, რომ ქოლესტერინი წარმოადგენს სპირტს. სინთეზური ცხიმი მიღებულ იქნა ვიურცის მიერ (1859 წ.) ტრიბრომპროპანის გაცხელებით ცხიმოვანი მჟავების ვერცხლის მარილებთან.

დაახლოებით იმავე პერიოდში ფოსფოლიპიდები და გლიკოლიპიდები მიღებულ იქნა ბუნებრივი წყაროებიდან. ქათმის კვერცხის გულიდან და ტვინიდან გამოყვეს ლიპიდი, რომელსაც ლეციტინი უწოდეს (ბერძნ. „ლეკიტოს" – კვერცხის გული); ხოლო ცხოველთა ტვინიდან ლიპიდური

ფრაქცია, რომელიც შეიცავდა აზოტსა და ფოსფორს. იგი ცნობილია კეფალინის სახელწოდებით. აღმოჩნდა, რომ კეფალინის ჰიდროლიზის პროდუქტია ეთანოლამინი. უფრო მოგვიანებით კი აღმოჩნილ იქნა ორი სფინგოლიპიდი – სფინგომიელინი და ცერებროზიდი.

შემდგომში ლიპიდების ქიმია ვითარდებოდა საკმაოდ ნელა, რაც დაკავშირებული იყო ინდივიდუალური სახით ლიპიდების გამოყოფის სიძნელეებთან და მათ გასუფთავებასთან. მაგრამ 50-იანი წლებიდან, მას შემდეგ, რაც დაიწყო ქრომატოგრაფიული მეთოდებით ნივთიერებათა გასუფთავება, ლიპიდების ქიმიამ შეძლო გამოეკვლია მრავალრიცხოვანი ლიპიდური ნივთიერებების აგებულება. თანამედროვე პერიოდში ლიპიდების ქიმია დაკავშირებულია ბიოლოგიური მემბრანის კვლევასთან.

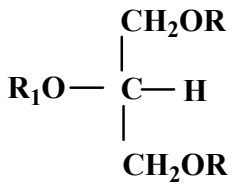
ლიპიდებს მნიშვნელოვანი როლი ენიჭებათ როგორც ცოცხალი ორგანიზმის ერთ-ერთ შემადგენელ კომპონენტს და წარმოადგენს ცოცხალი სისტემებისათვის ენერგიის წყაროს, თბორეგულატორს, ზოგიერთი ვიტამინისა და მცენარეთა პიგმენტების შემადგენელ ნაწილს, უდაბნოს ცხოველებისათვის წყლის წყაროს.

1. ლიპიდების საერთო დახასიათება კლასიფიკაცია

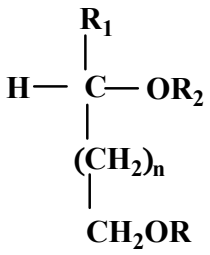
ლიპიდების მოლეკულაში აუცილებლად არის ერთი ან რამდენიმე ჰიდროფობური ჩამნაცვლებელი, რომელიც საშუალებას იძლევა გაიხსნას ლიპიდი არაპოლარულ გამხსნელებში (ქლოროფორმი, ეთერი, გოგირდნახშირბადი). მრავალი ლიპიდი ჰიდროფობურ ჩამნაცვლებელთან ერთად შეიცავს ჰიდროფილურ ჩამნაცვლებელსაც, რომელიც საშუალებას იძლევა გაიხსნას ლიპიდი პოლარულ გამხსნელში. ლიპიდებში ასეთი ჩამნაცვლებლების არსებობა განსაზღვრავს მათ მონაწილეობას ბიოლოგიური მემბრანების სტრუქტურის წარმოქმნაში, აგრეთვე მათ ფუნქციონალურ როლს, რომელიც განპირობებულია მემბრანის საშუალებით ნივთიერებისა და იონების გადატანაში, ქსოვილების ენერგიით მომარაგებაში. ის იცავს ორგანიზმს ინფექციისაგან, წყლის ზედმეტად დაგროვების ან დაკარგვისაგან, წარმოადგენს ვიტამინებსა და ჰორმონებს. ბოლო დროს ფართოდ მსჯელობენ ლიპიდებზე, როგორც ბიორეგულატორებზე.

ლიპიდები ერთმანეთისაგან განსხვავდება მათ მოლეკულაში შემავალი კომპონენტებით, რომელთაც სხვადასხვა ფიზიოლოგიური მოქმედების უნარი გააჩნიათ. ფიზიოლოგიური დანიშნულების მიხედვით ლიპიდებს ყოფენ ორ ჯგუფად: **პროტოპლაზმურ** (უჯრედის პროტოპლაზმის სტრუქტურული კომპონენტები, რომელთა რაოდენობა სხვადასხვა ორგანოსა და ქსოვილში მუდმივია) და **სარეზერვო ლიპიდებად** (შინაგანი ორგანოების ირგვლივ ცხიმოვან ქსოვილებში დაგროვილი ცვალებადი რაოდენობის ლიპიდები, რომლებსაც ორგანიზმი საჭიროების შემთხვევაში იყენებს).

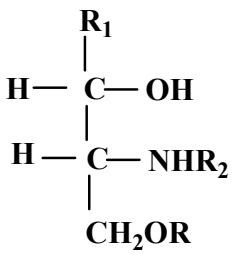
აგებულების მიხედვით ლიპიდები შეიძლება დაიყოს ნეიტრალურ და პოლარულ ლიპიდებად. **ნეიტრალური ლიპიდებია:** გლიცეროლიპიდები, დიოლური ლიპიდები, გლიკოლიპიდები, სფინგოლიპიდები, ქოლესტერინის ეთერები (სტეროიდები), ცვილები.



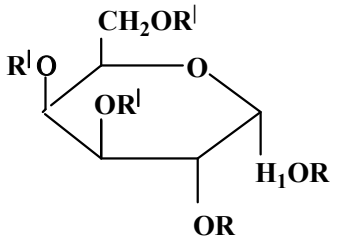
გლიცეროლიპიდი

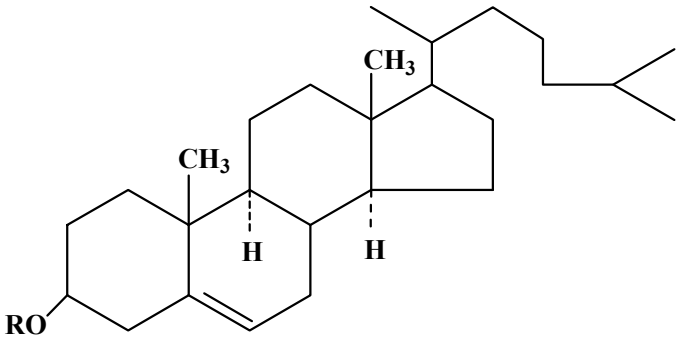


დიოდური ლიპიდი
n=0-4



სფინგოლიპიდი



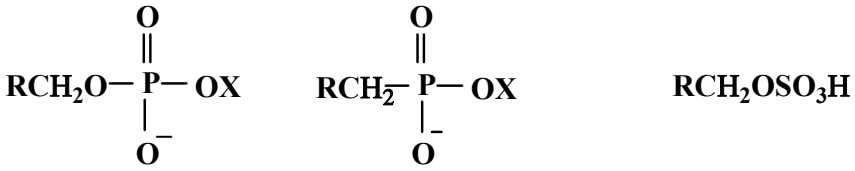


გლიკოლიპიდი **ქოლესტერინის ეთერი**

R— COO–R|–ცვილები

პოლარული ლიპიდები მჟავური ნაშთის მიხედვით გაყოფილია სამ ქვეჯგუფად:

1. ფოსფოლიპიდები;
2. ფოსფონოლიპიდები;
3. სულფოლიპიდები.



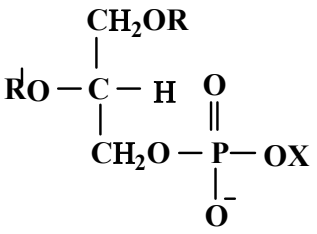
ფოსფოლიპიდი **ფოსფონოლიპიდი** **სულფოლიპიდი**

პირველი ორი ქვეჯგუფი შეიცავს ფოსფორის შემცველ ნაერთს, რომელთაც ერთმანეთისაგან ანსხვავებენ სპირტული ჯგუფისა და ფოსფოროვანი ნარჩენის ბმით. ფოსფოლიპიდებში არის –O–P– ბმა, ხოლო ფოსფონოლიპიდებში –C–P– ბმა.

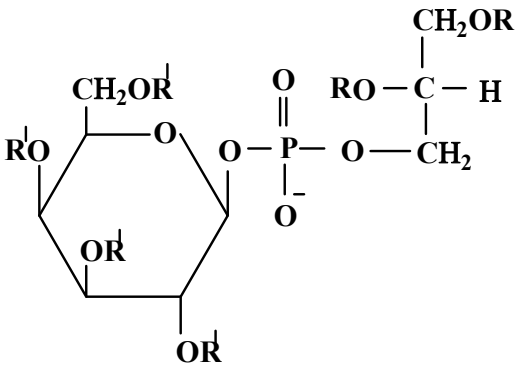
ფოსფოლიპიდების ქვეჯგუფში შედის:

ა) გლიცეროფოსფოლიპიდები;
ბ) გლიკოფოსფოლიპიდები;
გ) სფინგოფოსფოლიპიდები;
დ) დიოლური ფოსფოლიპიდები.

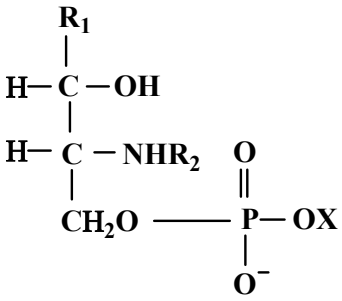
ეს ანალოგიურია ნეიტრალური ლიპიდების და შეიძლება მიღებულ იქნეს მათგან, მხოლოდ უფრო მეტ ჩანაცვლებულ ჯგუფებს შეიცავს ფოსფორმჟავას ნარჩენის ჩათვლით.



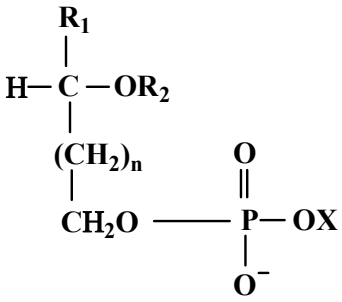
გლიცეროფოსფოლიპიდი



გლიკოფოსფოლიპიდი

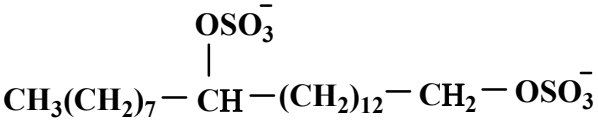


სფინგოფოსფოლიპიდი



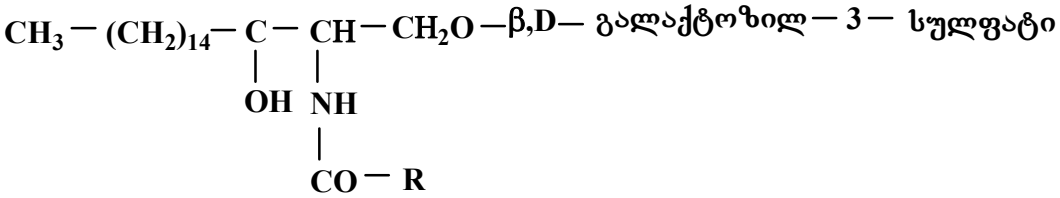
დიოლური ფოსფოლიპიდი

ფოსფონოლიპიდებისა და სულფოლიპიდების ქვეჯგუფებში შედის ანალოგიური ტიპის ნაერთები. მაგალითად, მიკროორგანიზმებში აღმოჩენილია უმაღლესი დიოლის დისულფატი, რომელიც ერთადერთი წარმომადგენელია ამ ტიპის სულფოლიპიდებისა.

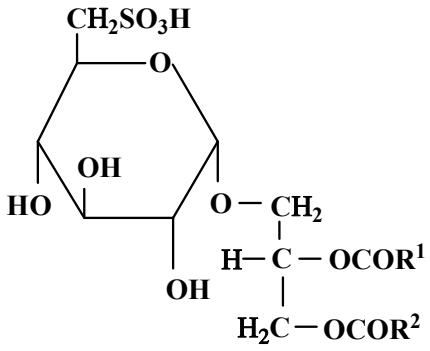


1,14-დოკოზანდიოლდისულფატი

ცერებროზიდების სულფატური წარმოებულებიდან, რომელსაც შეიცავს ტვინი, ცნობილია გალაქტოზილ-3-სულფატცერებროზიდი



ხოლო მცენარეებში აღმოჩენილია ასეთი ტიპის სულფოლიპიდი



6-სულფო-α,D,-ხინოვოპირანოზილ-1,2-დიაცილ-sn-გლიცერინი

ჰიდროლიზის უნარის მიხედვით ლიპიდებს ყოფენ **შესაპვნად** და **შეუსაპვნად** ლიპიდებად. შესაპვნადი ლიპიდები ჰიდროლიზის შედეგად წარმოქმნის ორ (მარტივი ლიპიდები), ან მეტ (რთული ლიპიდები) კომპონენტს, მაშინ, როდესაც შეუსაპვნადი ლიპიდები ერთკომპონენტიანია.

1.1. ლიპიდების შემადგენელი კონპონენტები

ბუნებაში ყველაზე მეტად გავრცელებულია ნეიტრალური ლიპიდები, რომელთა მოლეკულის შემადგენლობაში შედის გლიცერინი და უმაღლესი რიგის ცხიმოვანი მჟავები.

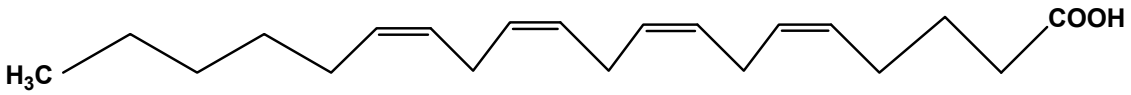
ამჟამად ცნობილია ორასზე მეტი უმაღლესი რიგის ცხიმოვანი მჟავა, რომლებიც ერთმანეთისაგან განსხვავდება ნახშირბადის ატომის რაოდენობით, ჯაჭვის განშტოების ხასიათით, უჯერობის ხარისხით, ორმაგი ბმის მდებარეობითა, მასში ჩანაცვლებული ფუნქციონალური ჯგუფის რაოდენობითა და ბუნებით. ცხიმოვანი მჟავები, რომლებიც შედის მცენარეული და ცხოველური ლიპიდების შემადგენლობაში, როგორც წესი, შეიცავს ლუწ ნახშირბადის ატომთა რიცხვს. მოლეკულაში ჭარბობს 16-20 ნახშირბადატომის შემცველი მჟავები. ორგანიზმში ცხიმოვანი მჟავები შეიძლება თავისუფალ მდგომარეობაშიც არსებობდეს (მაგალითად, ისინი მცირე რაოდენობითაა უჯრედებში, ქსოვილებში და სხვადასხვა გზით მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ლიპიდების წარმოქმნაში).

1.1.1. ნაჯერი და უჯერი რიგის ცხიმოვანი მჟავები

ცხიმოვანი მჟავები, რომლებიც გავრცელებულია ლიპიდებში, შეიძლება დაიყოს ორ ჯგუფად: ნაჯერ და უჯერ მჟავებად. ეს ნაერთები პირველად გამოყოფილ იქნა ცხიმებიდან და ამიტომ მათ ცხიმოვანი მჟავები ეწოდა. მათგან განსაკუთრებით აღსანიშნავია ცხიმოვანი მჟავები, რომლებიც მოცემულია, ცხრილი I-ში.

N	მჟავას დასახელება	ნახშირ-ბადატო-მების რიცხვი	გავრცელება ბუნებაში	ფორმულა (სტრუქტურა)
1	ერბოს მჟავა	4	რძის ცხიმში	CH_3-$(CH_2)_2$-COOH
2	კაპრონის მჟავა	6	რძის ცხიმი, პალმის ზეთი	CH_3-$(CH_2)_4$-COOH
3	კაპრილის მჟავა	8	"----------"	CH_3-$(CH_2)_6$-COOH
4	ლაურინმჟავა	12	"----------"	CH_3-$(CH_2)_{10}$-COOH
5	მირისტინმჟავა	14	ყველა ცხიმში	CH_3-$(CH_2)_{12}$-COOH
6	პალმიტინის მჟავა	16	ყველა ცხიმში	CH_3-$(CH_2)_{14}$-COOH
7	სტეარინის მჟავა	18	მრავალი სახის ცხიმში	CH_3-$(CH_2)_{16}$-COOH
8	არაქინმჟავა	20		$CH_3(CH_2)_{18}$-COOH
9	ოლეინის მჟავა	18	ყველა ცხიმში	CH_3-$(CH_2)_7$-CH=CH- -$(CH_2)_7$-COOH
10	ლინოლის მჟავა	18	მცენარეულ ზეთში	CH_3-$(CH_2)_3$-$(CH_2$-CH=CH$)_2$- $(CH_2)_7$-COOH
11	ლინოლენის მჟავა	18	"----------"	CH_3-$(CH_2$-CH=CH$)_3$-$(CH_2)_7$- COOH
12	არაქიდონმჟავა	20	მცენარეული ზეთები	CH_3-$(CH_2)_3$-$(CH_2$-H=CH$)_4$- $(CH_2)_3$-COOH
13	ნერვონმჟავა	24	"----------"	CH_3-$(CH_2)_7$-CH=CH- -$(CH_2)_{13}$-COOH

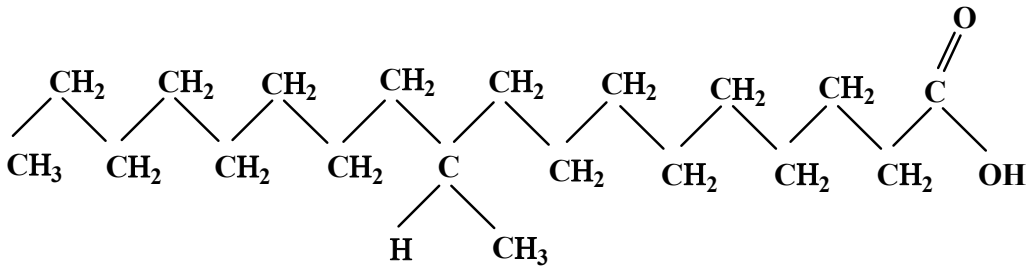
უჯერ მჟავებში ერთი ან რამდენიმე ცის-კონფიგურაციის მქონე ორმაგი ბმაა. ამასთან, ჩვეულებრივ, პირველი ორმაგი ბმა C_9-C_{10} ატომებს შორის მდებარეობს, ხოლო რამდენიმე ორმაგი ბმა ერთმანეთისაგან მეთილენის ჯგუფებით გამოიყოფა. უჯერ ცხიმოვან კარბონმჟავებს **ციფრობრივი სიმბოლოებით** აღნიშნავენ. ამ სიმბოლოს პირველი ციფრი გვიჩვენებს მჟავას მოლეკულაში ნახშირბადატომების რაოდენობას, მეორე – მოლეკულაში ორმაგი ბმების რიცხვს, ხოლო ფრჩხილებში ჩასმული ციფრები კი – იმ ნახშირბადატომებს, რომლებთანაც ორმაგი ბმებია. მაგალითად, არაქიდონმჟავას ციფრობრივი სიმბოლო – 20 : 4 (5, 8, 11, 14) გვიჩვენებს, რომ ამ მჟავას მოლეკულაში 20 ნახშირბადატომი და 4 ორმაგი ბმაა C_5-C_6, C_8-C_9, C_{11}-C_{12}, C_{14}-C_{15} ატომებს შორის. ორმაგი ბმების მდებარეობის აღნიშვნისათვის ხშირად გამოიყენება სიმბოლო Δ^n, რომელშიც Δ ორმაგ ბმას ნიშნავს, ხოლო n მიუთითებს ნახშირბადის იმ ატომებზე, რომლებთანაც ორმაგი ბმებია. არაქიდონმჟავას აღნაგობა ამ შემთხვევაში შეიძლება ასე გამოისახოს: $\Delta^{5,8,11,14}$ – ყველა ცის, 20 : 4. ე.ი. უჯერი მჟავები ბუნებაში ძირითადად ცის-იზომერის სახითაა.



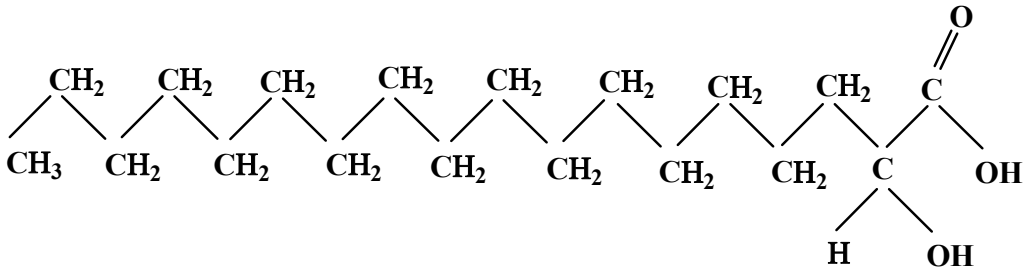
არაქიდონმჟავა

ლინოლმჟავა და **ლინოლენმჟავა** ადამიანის ორგანიზმში არ სინთზირდება და მხოლოდ საკვებთან ერთად ხვდება მასში. ეს მჟავები აუცილებელია ნორმალური ლიპიდური ცვლისათვის, რის გამოც მათ შეუცვლელ ცხიმოვან მჟავებს უწოდებენ. ლინოლმჟავათი და ლინოლენმჟავათი მდიდარია მცენარეული ზეთები, ამასთან ხელს უწყობს სისხლში ქოლესტერინის, ათეროსკლეროზის განვითარების ერთ-ერთი ფაქტორის, რაოდენობის შემცირებას. სელის ზეთიდან (Oleum Lini) მიღებულია პრეპარატი **ლინეტოლი,** რომელსაც იყენებენ ათეროსკლეროზის პროფოლაქტიკისა და მკურნალობისათვის. მასში **ოლეინმჟავასა** და **ლინოლმჟავას** შემცველობა ეთილეთერების სახით შეადგენს 15-15 %-ს, ლინოლენმჟავასი – 57 %-ს, ხოლო ნაჯერი კარბონმჟავებისა – მხოლოდ 9 – 11 %-ს. **F ვიტამინის** სახელწოდებით პირობითად აერთიანებენ უჯერი ცხიმოვანი მჟავების ჯგუფს შემდეგი შემადგენლობით: **ოლეინმჟავა, ლინოლმჟავა, ლინოლენმჟავა** და **არაქიდონმჟავა.** მნიშვნელოვანია აგრეთვე არაქიდონმჟავას როლი **პროსტაგლანდინების** ბიოსინთეზში (იხ. 3.3.). **ადამიანის ცხიმი,** რომლის ლღობის ტემპერატურაა 15^0C, შეიცავს: 25 % **პალმიტინმჟავას**, 8 % **სტეარინმჟავას,** 3 % **მირისტინმჟავას,** 46 % **ოლეინმჟავას,** 10 % **ლინოლმჟავას** და 8 % სხვა (C_{14}-ზე დაბალ) კარბონმჟავებს. ამასთან, სხვადასხვა ორგანოდან გამოყოფილი ცხიმების შედგენილობა განსხვავებულია. მაგალითად, კანქვეშა ცხიმში მეტია ნაჯერი, ხოლო ღვიძლში – უჯერი ცხიმოვანი კარბონმჟავები.

ნაჯერ და უჯერ მჟავებთან ერთად, რომელთაც ახასიათებთ ნახშირბადის სწორჯაჭვიანი აგებულება, ბუნებაში გვხვდება აგრეთვე ცხიმოვანი მჟავები ნახშირბადის განშტოებული ჯაჭვით. მაგალითად, მათ განეკუთვნება ფართოდ გავრცელებული ბუნებრივი ტუბერკულოსტეარინის მჟავა, რომელიც გამოყოფილ იქნა ტუბერკულოზის ჩხირებიდან და 2-ჰიდროქსისტეარინის მჟავა.



ტუბერკულოსტეარინის მჟავა



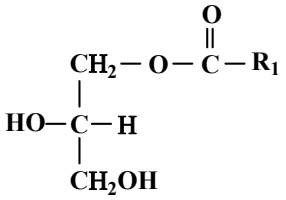
2-ჰიდროქსისტეარინის მჟავა

ყველა ცნობილი ცხიმოვანი მჟავებიდან ცხოველური (მყარი) ცხიმების შემადგენლობაში შედის ნაჯერი მჟავები, ხოლო მცენარეული (თხევადი) ზეთების შემადგენლობაში – უმთავრესად უჯერი ცხიმოვანი მჟავები.

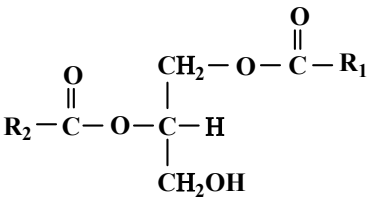
1. 2. ლიპიდების ცალკეული წარმომადგენლების ზოგადი დახასიათება. შესაპვნადი ლიპიდები

1.2.1. გლიცეროლიპიდები

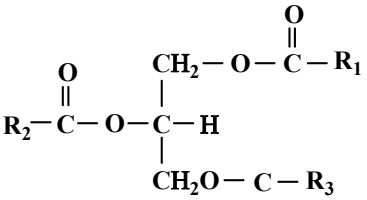
გლიცეროლიპიდები წარმოადგენს გლიცერინის ეთერებს უმაღლეს ცხიმოვან მჟავებთან. ცნობილია მონო- დი და ტრიგლიცერიდები



მონოაცილგლიცერიდი



დიაცილგლიცერიდი



ტრიაცილგლიცერიდი

ბუნებრივი ცხიმები წარმოადგენს ისეთი გლიცერიდების ნარევს, რომელთა წარმოქმნაში, უმეტეს შემთხვევაში, მონაწილეობას ღებულობს სხვადასხვა ცხიმოვანი მჟავა. ასეთ გლიცერიდებს უწოდებენ რთულ ტრიგლიცერიდებს. მარტივი ტრიგლიცერიდები (შეიცავს მხოლოდ ერთი და იმავე მჟავას ნაშთებს) ცხიმებში იშვიათ გამონაკლისს წარმოადგენს. ის ტრიგლიცერიდები, რომლებიც ბუნებრივ ცხიმებში გვხვდება, გამოყოფილია ცხიმის ფრაქციონირებით სხვადასხვა ტემპერატურაზე სხვადასხვა გამხსნელით. ტრიგლიცერიდების ერთიმეორესაგან დაცილება მათი მსგავსი თვისებების გამო დიდ სიძნელეებთანაა დაკავშირებული. უკანასკნელ დროს, ქრომატოგრაფიის მეთოდის გამოყენებით, შესაძლებელი გახდა ცხიმოვან მჟავათა შედგენლობის დადგენა სხვადასხვა წარმოშობის ლიპიდებში.

გლიცეროლიპიდების ფიზიკური თვისებები დამოკიდებულია მასში შემავალ ცხიმოვან მჟავებზე. რაც უფრო დაბალია მჟავას ლღობის ტემპერატურა, მით უფრო დაბალ

ტემპერატურაზე ლღვება ტრიგლიცერიდი. მაგალითად, სტეარინის მჟავას ლღობის ტემპერატურაა +72^0; ტრისტეარინის +69^0; ოლეინის მჟავა ლღვება +14^0-ზე; ტრიოლეინი -4.5^0-ზე. ტრიგლიცერიდები კარგად იხსნება ორგანულ გამხსნელებში (ეთერი, ქლოროფორმი, გოგირდნახშირბადი, CCl_4, ბენზოლი), არ იხსნება წყალში, მაგრამ ზოგიერთი ემულგატორის ზემოქმედებით წყალთან, იძლევა ემულსიას. ცხიმის ემულგატორების როლს ასრულებს საპნები და ცილოვანი ნივთიერებანი. მაგალითად, რძეში ცხიმი ემულგირებულია ცილის საშუალებით.

ქიმიური თვისებებიდან გლიცეროლიპიდებისათვის დამახასიათებელია ეთერების ყველა რეაქცია – შესაპვნის, ჰალოგენისა და წყალბადის მიერთების და დაჟანგვის რეაქცია. განვიხილოთ ეს რეაქციები ცალ-ცალკე.

1. შ ე ს ა პ ვ ნ ი ს რ ე ა ქ ც ი ა. წყლის გავლენით, განსაზღვრულ პირობებში, გლიცეროლიპიდები განიცდის ჰიდროლიზს და იშლება შემადგენელ კომპონენტებად. ჰიდროლიზი მიმდინარეობს მჟავებისა და ტუტეების თანაობისას, აგრეთვე ბიოლოგიური კატალიზატორების – ფერმენტების მოქმედებისას. ამის შედეგად წარმოიქმნება გლიცერინი და ცხიმოვანი მჟავას სამი მოლეკულა.

$$\begin{array}{l} CH_2OCOR \\ | \\ CHOCOR_1 + H_2O \rightarrow \\ | \\ CH_2OCOR_2 \end{array} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + R-COOH + R_1-COOH + R_2-COOH$$

ცხიმის დასახასიათებლად დიდი მნიშვნელობა აქვს **შ ე ს ა პ ვ ნ ი ს რ ი ც ხ ვ ს.** იგი გვიჩვენებს კალიუმის ტუტის მილიგრამების რაოდენობას, რომელიც იხარჯება ერთი გრამი ცხიმის ჰიდროლიზისას წარმოქმნილი ცხიმოვანი მჟავების განეიტრალებაზე. რაც უფრო მცირეა ეს რიცხვი, მით უფრო მაღალია მოცემული ცხიმის შემადგენლობაში შემავალი ცხიმოვან მჟავათა მოლეკულური მასა.

2. ჰ ა ლ ო გ ე ნ ი ს მ ი ე რ თ ე ბ ა. გლიცეროლიპიდებზე ჰალოგენის მოქმედებისას, ჰალოგენი ცხიმოვან მჟავას უერთდება უჯერ ნაწილში.

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH + J_2 \rightarrow CH_3-(CH_2)_7-CHJ-CHJ-(CH_2)_7-COOH$$

ოლეინის მჟავა **ოლეინის მჟავას დიიოდნაწარმი**

რაც უფრო უჯერია ცხიმოვანი მჟავა, მით უფრო მეტი რაოდენობის ჰალოგენს მიიერთებს იგი. რეაქციაში შესული ჰალოგენის რაოდენობით შეგვიძლია ვიმსჯელოთ ცხიმის უჯერობის შესახებ.

ი ო დ ი ს რ ი ც ხ ვ ი ეწოდება იოდის რაოდენობას გრამობით, რომელსაც მიიერთებს მოცემული ცხიმის 100 გრამი. რაც უფრო მაღალია იოდური რიცხვი, მით უფრო უჯერია მოცემული ცხიმი და უფრო მეტ ორმაგ ბმებს შეიცავს მასში შემავალი ცხიმოვანი მჟავა.

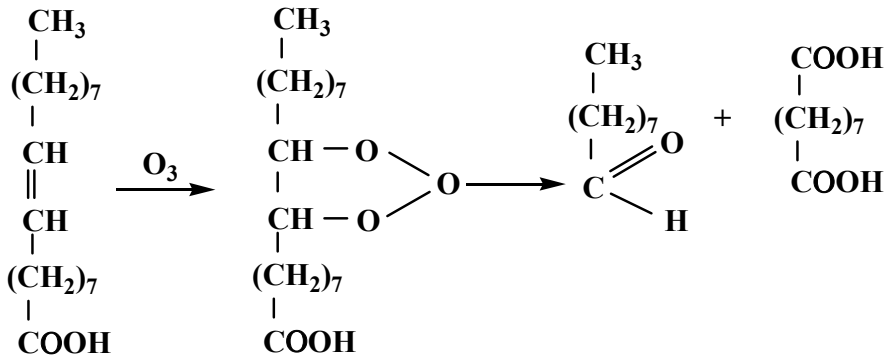
3. წ ყ ა ლ ბ ა დ ი ს მ ი ე რ თ ე ბ ა. კატალიზატორების თანდასწრებით (მაგალითად **Ni**) ტრიგლიცერიდებს შეუძლია მიიერთონ წყალბადი უჯერ ნაწილში

$$CH_3{-}(CH_2)_7{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_7{-}COOH + 2H \rightarrow C_{17}H_{35}{-}COOH$$

ოლეინის მჟავა **სტეარინის მჟავა**

ამ რეაქციას ხშირად მიმართავენ ტექნიკაში, როდესაც სურთ თხევადი მცენარეული ზეთების გამყარება. ნაჯერი მჟავას ლღობის ტემპერატურა უფრო მაღალია.

4. დაჟანგვის რეაქცია. განსაზღვრულ პირობებში უჯერ ცხიმოვან მჟავას შეუძლია შეიერთოს ჟანგბადი. ეს პროცესი წარმოებს სპეციფიკური კატალიზატორების თანდასწრებით და ქიმიურად აქტიური სხივების ზეგავლენით. ამის შედეგად ჰაერის ჟანგბადი გარდაიქმნება აქტიურ ოზონად, რომელიც აწარმოებს დაჟანგვის პროცესს. მაგალითად, ჟანგბადის ზეგავლენით ოლეინის მჟავა შეიძლება დაიშალოს და მოგვცეს შემდეგი პროდუქტები:



ოლეინის მჟავა **ოლეინის მჟავას ოზონიდი** **პელარგონის ალდეჰიდი** **აზელაინის მჟავა**

ამ პროცესს ადგილი აქვს ცხიმების დამძაღებისას. დამძაღების პროცესს თან სდევს ალდეჰიდების წარმოქმნა და ცხიმის მჟავიანობის გადიდება.

ხანგრძლივი შენახვის დროს ცხიმები არასასიამოვნო გემოსა და სუნს ღებულობს, ე. ი. მძაღდება. ცხიმების დამძაღება შეიძლება გამოწვეულ იქნეს წმინდა ქიმიური რეაქციებით, რომლებიც დაკავშირებულია სინათლის, ჰაერის და წყლის მოქმედებასთან, მაგრამ ცხიმის დამძაღების პროცესში ალბათ მონაწილეობს ზოგიერთი დამჟანგველი ფერმენტი, კერძოდ, ფერმენტი ლიპოქსიდაზა (ლიპოქსიგენაზა).

დამძაღების ყველაზე უფრო მარტივი შემთხვევა, რომელსაც ადგილი აქვს ხშირად ძროხის კარაქისა და მარგარინის შენახვის დროს, მდგომარეობს ცხიმის უბრალო გასაპვნაში. ამ დროს განთავისუფლებული თავისუფალი ერბომჟავა ცხიმს აძლევს ამ მჟავასათვის დამახასიათებელ არასასიამოვნო სუნს.

ცხიმების დამძაღება ზოგჯერ დამოკიდებულია მიკროორგანიზმთა ცხოველმოქმედებაზე. ამ შემთხვევაში ცხიმის არასასიამოვნო სუნი და გემო აიხსნება კეტონების გაჩენით, რომლებიც წარმოიქმნება განთავისუფლებული ცხიმმჟავების დაჟანგვით. მაგრამ უნდა აღინიშნოს, რომ ამ სახის კეტონური დამძაღება შემჩნეულია მხოლოდ ისეთ ცხიმებში, რომლებიც შეიცავს მოლეკულაში 6-დან 12-მდე ნახშირბადატომიან ცხიმმჟავებს. კეტონური დამძაღების დროს, მაგალითად, კაპრონმჟავასგან $CH_3(CH_2)_4\,COOH$ წარმოიქმნება მეთილპროპილკეტონი $CH_3(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}CH_3$.

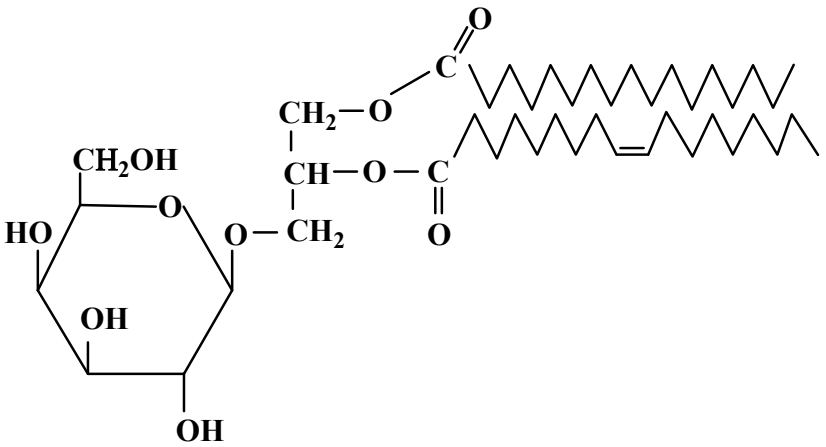
ფიქრობენ, რომ კეტონების წარმოქმნას წინ უძღვის კეტონმჟავების წარმოქმნა, ამის შემდეგ კარგავს ნახშირბადის (IV) ოქსიდს (დეკარბოქსილირება) და იძლევა კეტონებს:

$$\underset{\text{ცხიმმჟავა}}{R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH} \longrightarrow \underset{\text{კეტომჟავა}}{R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOH} \longrightarrow \underset{\text{კეტონი}}{R\text{-}CO\text{-}CH_3} + CO_2$$

მაგრამ ცხიმების დამძაღების ყველაზე უფრო გავრცელებული ტიპია დამძაღება, რომელიც გამოწვეულია ჰაერის ჟანგბადით უჯერი ცხიმების დაჟანგვით და რომლის დროსაც წარმოიქმნება ალდეჰიდი. ცხიმების ან ცხიმშემცველი პროდუქტების (ბურღული, კონცენტრატები) მსგავსი ჟანგვითი დამძაღება ჩქარდება მცირე რაოდენობით ტენის, მაღალი ტემპერატურისა და სინათლის პირობებში. უჟანგბადო არეში დამძაღებას ადგილი არა აქვს; ამრიგად, თუ ცხიმს ვაკუუმში შევინახავთ, ის არ დამძაღდება; ცხიმების ჟანგვითი დამძაღების თავიდან ასაცილებლად პრაქტიკულად მას უმატებენ ე.წ. ანტიდამჟანგველებს, რაც მცირე რაოდენობითაც კი აჩერებს დამძაღებას. მრავალი ანტიდამჟანგველი ფენოლებს წარმოადგენს. ყველაზე უფრო აქტიური ანტიდამჟანგველების რიცხვს ეკუთვნის E ვიტამინი (ტოკოფეროლი).

1.2.2. გლიკოლიპიდები

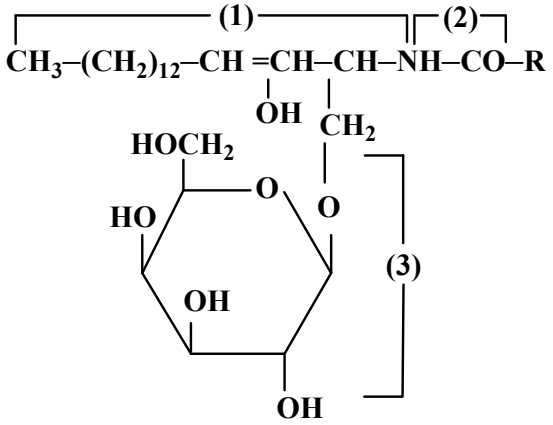
გლიკოლიპიდების შემადგენლობაში ძირითადად შედის გლუკოზა და გალაქტოზა. მათი სულფატირებული ან ამინოწარმოებულები არ შეიცავს ფოსფორმჟავას და მასთან დაკავშირებულ აზოტოვან ფუძეებს. ამ ნაერთებში ჰიდროფილური პოლარული ნაწილი, რომელიც შედგება ერთი ან რამდენიმე ნახშირწყლის ნარჩენისაგან, გლიკოზიდური ბმით არის დაკავშირებული ლიპიდურ მოლეკულაში ჰიდროფობურ ნაწილთან. გლიკოლიპიდები ეკუთვნის რთული ლიპიდების კლასს.



მონოგალაქტოზილდიაცილგლიცერინი

გლიკოლიპიდების ტიპური წარმომადგენელია ცერებროზიდები, რომლებიც გამოყოფილია ტვინის უჯრედებიდან და შედის ნერვული უჯრედების გარსის შემადგენლობაში. მათ მცირე რაოდენობით შეიცავს მცენარეები (სოკოები).

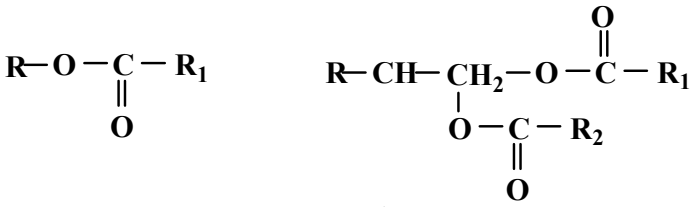
ცერებროზიდებიდან ამჟამად უკეთაა შესწავლილი ცერებრონი (გლიცერინს არ შეიცავს). მისი ჰიდროლიზით მიიღება სფინგოზინი (1), ცხიმოვანი მჟავა (2) და გალაქტოზა (3). იხსნება ეთერში, ცივ სპირტში, აცეტონში, ბენზოლში.



ცერებრონი (გალაქტოცერებროზიდი)

1.2.3. ც ვ ი ლ ე ბ ი

მარტივ შესაპვნად ლიპიდებს მიეკუთვნება აგრეთვე **ცვილები** ანუ **ცერიდები,** რომლებიც უმაღლესი რიგის ერთატომიან ან ორატომიანი სპირტებისა და უმაღლესი რიგის ცხიმოვანი მჟავას რთულ ეთერებს წარმოადგენს და ცხოველური ან მცენარეული წარმოშობისაა. მის შემადგენლობაში შედის გაცილებით უფრო მაღალი მოლეკულური მასის მქონე ცხიმოვანი მჟავები (C=16-29). მათი ზოგადი ფორმულა შეიძლება ასე წარმოვიდგინოთ:



სადაც R, R_1 და R_2 – რადიკალებია

ცვილები ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე წარმოადგენს მყარ ცხიმებს. ცვილის თხელი შრით დაფარულია მცენარეთა ფოთლები. ცვილის ნაფიფქი იცავს ყურძნის, მსხლის, ქლიავის ნაყოფებს წყლით დასველების, გამოშრობისა და მიკროორგანიზმებით დაზიანებისაგან. ცდები გვიჩვენებს, რომ ნაყოფის ზედაპირიდან ცვილის ნაფიფქის მოცილება იწვევს შენახვის დროს მის გაცილებით უფრო სწრაფად გაფუჭებას. ცვილების შემადგენლობაში შედის როგორც ცხიმებში შემავალი ჩვეულებრივი ცხიმმჟავები – პალმიტინ, სტეარინ, ოლეინმჟავები და სხვ., ასევე ცვილებისათვს დამახასიათებელი გაცილებით უფრო მეტი მოლეკულური მასის მქონე ცხიმმჟავები: კარნაუბმჟავა $C_{24}H_{48}O_2$, ცეროტინმჟავა $C_{27}H_{54}O_2$, მონტანმჟავა $C_{29}H_{58}O_2$ და სხვა. მცენარეული ლიპიდების 80 % ცვილებზე მოდის.

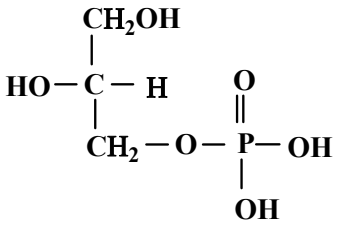
ცხოველური ცვილების შემადგენლობაში შემავალი უმაღლესი ერთატომიანი სპირტებიდან აღსანიშნავია **ცეტილისა** – $C_{16}H_{33}OH$ და **მირიცილის** – $C_{31}H_{63}OH$ სპირტები. ორივე მათგანი გავრცელებულია, ძირითადად, პალმიტინმჟავას რთული ეთერების სახით. **ცეტილპალმიტატი** – $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$ წარმოადგენს სპერმაცევტის ძირითად კომპონენტს, ხოლო **მირიცილპალმიტატი** – $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$ შედის ფუტკრის ცვილის შემადგენლობაში..

ცხოველური ცვილებიდან მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე ცხვრის მატყლში შემავალ ცვილს (ლანოლინს). ცვილებიდან აღსანიშნავია აგრეთვე ვეშაპის სპერმაცევტი, რომელიც დიდი რაოდენობით მოიპოვება კაშალოტის თავის ქალაში. ფართოდ გამოიყენება სხვადასხვა ცვილები ფარმაკოლოგიაში, სანთლის, საცხების, საპნების, პლასტირების დასამზადებლად და ა.შ.

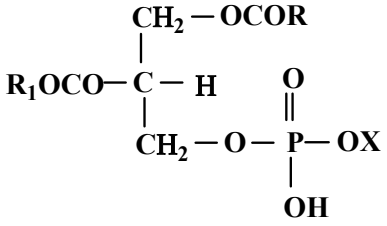
ცვილების შემადგენლობაში შემავალი ნახშირწყალბადები შეადგენს ზოგიერთ მათგანში ცვილიანი ნაფიფქის მთავარ ნაწილს. ასე მაგალითად, ცვილიანი ნაფიფქი კომბოსტოს ფოთლებზე შედგება, უმთავრესად, პარაფინული ნახშირწყალბადის – ნონაკოზანის $C_{29}H_{60}$ და მისი წარმოებულის – ნონაკოზანონისაგან, რომელიც შეიცავს კარბონილჯგუფს =CO. თამბაქოში ნაპოვნია ნახშირწყალბადები – ჰეპტაკოზანი $C_{27}H_{56}$ და ნ-ტრიაკონტანი $C_{31}H_{64}$. საკმაოდ კარგადაა გამოკვლეული ყურძნის ნაყოფის ზედაპირის ცვილიანი ნაფიფქის შემადგენილობა. მასში ნაპოვნია თავისუფალი პალმიტინის მჟავა, მისი ეთერი მაღალმოლეკულურ სპირტთან ენოკაპროლთან, ცერილსპირტი $C_{26}H_{53}OH$, მირიცილსპირტი $C_{31}H_{63}OH$ და ცეროტინმჟავა $C_{27}H_{54}O_2$. ვაშლის კანის ზედაპირის ცვილიანი ნაფიფქი შეიცავს პარაფინულ ნახშირწყალბადებს – ნონაკოზანს და ჰეპტაკოზანს, აგრეთვე მაღალმოლეკულურ სპირტებს – ჰექსაკოზანოლს, ოქტაკოზანოლს და ტრიაკონტანოლს.

1.2.4. ფოსფოლიპიდები

ფოსფოლიპიდები, ფოსფატიდები (პოლარული, რთული ლიპიდები) წარმოადგენს ბიოლოგიური მემბრანის ძირითად კომპონენტს, სადაც გლიცერინის მოლეკულაში პირველად სპირტულ ჯგუფთან დაკავშირებულია ფოსფორმჟავას ნაშთი, ხოლო დანარჩენი ჰიდროქსილის ჯგუფები ჩანაცვლებულია ნახშირწყალბადური რადიკალებით, რომლებიც გლიცერინთან დაკავშირებულია რთულეთერული და მარტივეთერული ბმებით. გლიცეროფოსფოლიპიდებში ნახშირბადის ერთი ასიმეტრული ატომია, რის გამოც შეიძლება არსებობდეს ორი სტერეოიზომერის სახით (D ან L). ბუნებაში არსებული ყველა ფოსფოგლიცერიდი L– რიგისაა. ამავე დროს უნდა აღინიშნოს, რომ ბუნებრივი ფოსფოლიპიდები წარმოადგენს L – ფოსფატიდური მჟავას წარმოებულს, სადაც გლიცერინის ჯაჭვის C1 – მდგომარეობაში, როგორც წესი, ჩანაცვლებულია ნაჯერი, ხოლო C2 – მდგომარეობაში – უმაღლესი უჯერი რიგის მჟავათა ნაშთები.



L–გლიცერო–3–ფოსფატი

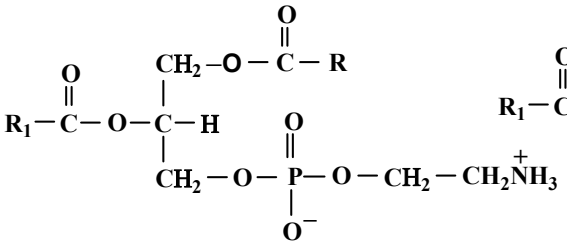


გლიცეროფოსფოლიპიდი

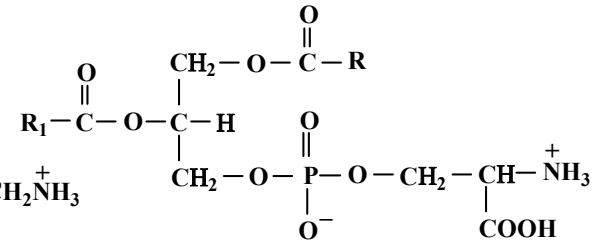
ბუნებაში ყველაზე მეტად გავრცელებულია გლიცეროფოსფოლიპიდების დიაცილური ფორმები (R და R_1 – ცხიმოვანი მჟავას ნაშთი). ფოსფატიდური მჟავა ნაპოვნია ცხოველთა და მცენარეთა ქსოვილებში და მიკროორგანიზმებში. ამავე დროს, იგი წარმოადგენს ფოსფოლიპიდების ქიმიური სინთეზის საწყის ნივთიერებას.

გლიცეროფოსფოლიპიდების მნიშვნელოვანი წარმომადგენლებია: ფოსფატიდილქოლინები (ცხოველთა და მცენარეთა ორგანიზმებში მათი რაოდენობა საერთო ფოსფოლიპიდების 50%-ს აღწევს), ფოსფატიდილ-ეთანოლამინები (15-30%), ფოსფატიდილსერინები, რომლებიც ყველაზე მეტი რაოდენობით (15%) გვხვდება ძუძუმწოვართა ტვინში, ხოლო სხვადასხვა ორგანოს ქსოვილებში, როგორიცაა გული, თირკმელი, ფილტვები, მისი რაოდენობა 10%-ზე ნაკლებია. აღმოჩენილია აგრეთვე ფოსფატიდილგლიცერინები (ყველაზე მეტად გავრცელებული ფოსფოლიპიდია ბაქტერიებში, 70%) და სფინგოლიპიდები.

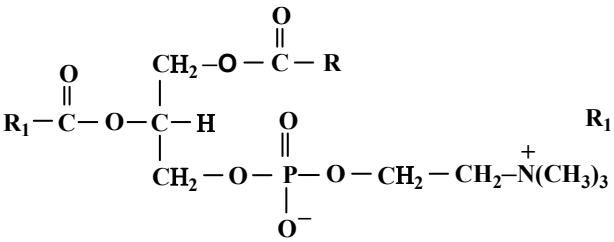
სფინგოლიპიდების ყველაზე გავრცელებული წარმომადგენელია სფინგომიელინი, რომლის პოლარულ ნაწილში შედის ქოლინი (4–10%). ორგანიზმში ზოგიერთი პათოლოგიური ცვლილებები დაკავშირებულია სფინგომიელინის შემცველობის ზრდასთან ან შემცირებასთან. მაგალითად, აორტის კედლებში მისი რაოდენობის გაზრდა შემჩნეულია ათეროსკლეროზის დროს. იგი შედის ერითროციტებსა და თირკმელებში.



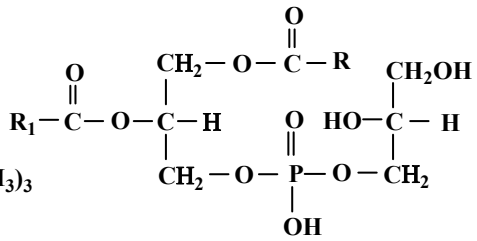
ფოსფატიდილეთანოლამინი



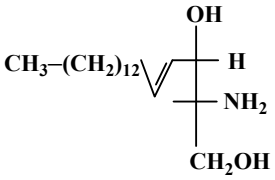
ფოსფატიდილსერინი



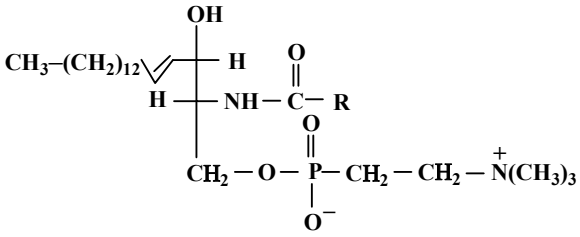
ფოსფატიდილქოლინი



ფოსფატიდილგლიცერინი



სფინგოზინი



სფინგომიელინი

სფინგომიელინის ჰიდროლიზის დროს წარმოიქმნება ცხიმოვანი მჟავა, ორატომიანი უჯერი ამინოსპირტი – სფინგოზინი, ქოლინი და ფოსფორის მჟავა.

ფოსფოლიპიდები, ფიზიკური თვისებების მიხედვით, ახლოს დგას ცხიმებთან. წყალში არ იხსნება, იძლევა მხოლოდ ემულსიას.

ფოსფოლიპიდების შემადგენლობაში შემავალი აზოტოვანი ფუძეებიდან ყველაზე უფრო გავრცელებულია **ქოლინი,** რომელიც წარმოადგენს წყალში და სპირტში ადვილად ხსნად, მაგრამ ეთერში უხსნად ძლიერ ფუძეს. ქოლინი არის ამონიუმის ჰიდროქსიდის (ნიშადურის სპირტი) წარმოებული, სადაც სამი წყალბადის ატომი ჩანაცვლებულია მეთილის ჯგუფით, ხოლო ერთი წყალბადი – ეთილის სპირტის ნაშთით.

ქოლინი დიდ როლს ასრულებს ნივთიერებათა ცვლაში, რადგანაც მას შეუძლია მეთილის ჯგუფი სათანადო ფერმენტების მოქმედებით გადასცეს სხვა ნივთიერებებს.

ფოსფოლიპიდებს, რომლებიც შედგება გლიცერინის, ცხიმმჟავების, ფოსფორმჟავასა და ქოლინის ნაშთებისაგან, ეწოდებათ **ლეციტინები. კეფალინებად** წოდებული ფოსფოლიპიდები ლეციტინებისაგან განსხვავდება იმით, რომ მათში, ქოლინის ნაცვლად, შედის ეთანოლამინი $CH_2OH\text{-}CH_2\text{-}NH_2$, რომელსაც ეწოდება **კოლამინი**. მჟავების ან შესაფერისი ფერმენტების მოქმედებით ლეციტინი და კეფალინი იშლება შემადგენელ ნაწილებად. ამასთან აღსანიშნავია, რომ თუ ჰიდროლიზი ისე ჩატარდა, რომ ქოლინი ან კოლამინი და ცხიმმჟავები ჩამოსცილდა, ამ დროს წარმოქმნილ ნაშთს $CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2O\text{-}PO(OH)_2$ ეწოდება გლიცერინფოსფორმჟავა, რომელიც თავისუფალ მდგომარეობაში წარმოადგენს კალციუმისა და ბარიუმის კრისტალური მარილების წარმომშობ სიროფს.

ლეციტინებისა და კეფალინების სხვადასხვაობა დამოკიდებულია მათში შემავალ ცხიმმჟავათა ნაშთების ბუნებასა და მათ კავშირზე გლიცერინის ნაშთთან.

რომელიმე ცხიმმჟავას მოლეკულის მსგავსად ლეციტინის მოლეკულა ხასიათდება პოლარობით. მისი ის ბოლო, რომელზედაც განლაგებულია ქოლინის ან კოლამინის ნაშთი, ხასიათდება ჰიდროფილური თვისებებით, მაშინ როდესაც მისი მეორე ბოლო, რომელზედაც განლაგებულია ცხიმმჟავათა ნაშთები, ხასიათდება აშკარა ჰიდროფობური თვისებებით; ამ გარემოებით აიხსნება ის, რომ ლეციტინები ზუსტად განსაზღვრული სახით ორიენტირდება ორი ფაზის გამყოფ ზედაპირზე და მნიშვნელოვან როლს ასრულებს პროტოპლაზმის სრტუქტურაში. ფოსფოლიპიდების მნიშვნელოვანი ნაწილი მოიპოვება პროტოპლაზმაში ე. წ. ლიპოპროტეიდების სახით და წარმოადგენს ლიპიდების ნაერთს ცილებთან.

მცენარეებში ნაპოვნია აგრეთვე ფოსფოლიპიდები, რომლებიც არ შეიცავს აზოტოვან ფუძეებს. მათ მიიღეს ფოსფატიდური მჟავას სახელწოდება. ისინი ნაპოვნია ხორ-

ბლის ჩანასახებში, კომბოსტოს და სხვა მცენარეთა ფოთლებში აგრეთვე ტროპიკული კაუჩუკშემცველი მცენარის Hevea brasiliens-ის რძიან წვენში. შესაძლოა, რომ ფოსფატიდმჟავები წარმოიქმნება სათანადო ფერმენტების მოქმედებით ლეციტინისა და კეფალინის ჰიდროლიზური დაშლის შედეგად. ფოსფატიდმჟავები მოიპოვება მცენარეებში კალციუმ-, მაგნიუმ- და კალიუმმარილების სახით.

ფოსფოლიპიდები, განსაკუთრებით კი ლეციტინები, ფართოდ გამოიყენება კვების მრეწველობაში შოკოლადის, მარგარინის და ისეთ ნივთიერებათა დასამზადებლად, რომლებიც იცავს ცხიმებს დაჟანგვისა და დამძაღებისაგან. ფოსფოლიპიდებს განსაკუთრებით დიდი რაოდენობით შეიცავს კვერცხის ცილა და სოიას პარკი. ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ სოიას პარკები შეიცავს ლეციტინსა და კეფალინს შემდეგი რაოდენობით (ცხრილი 2).

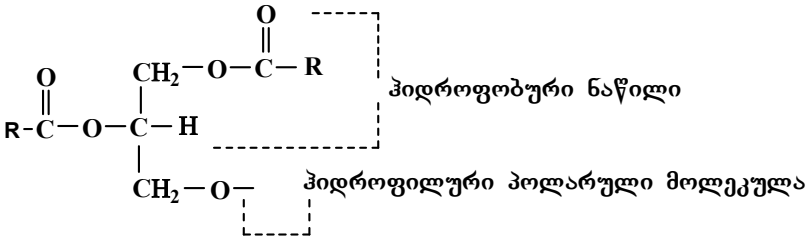
ცხრილი 2

ლეციტინისა და კეფალინის შემცველობა სოიის პარკებში

თესლის ნაწილი	**კეფალინის შემცველობა %-ობით**	**ლეციტინის შემცველობა %-ობით**	**ფოსფატიდების საერთო შემცველობა, %-ობით**
ლებნები	0.28	1.81	2.09
ჩანასახები (ღივები)	0.53	2.62	3.15
თესლი მთლიანად	0.27	1.68	1.95

ამრიგად, სოიის თესლის ანალიზიდან ჩანს, რომ ღივები უფრო მდიდარია ფოსფატიდებით, ვიდრე ლებნები, ამასთანავე მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ მთლიანად სოიას პარკში და მის ნაწილებში კეფალინი შეადგენს ფოსფატიდების საერთო რაოდენობის მხოლოდ უმნიშვნელო ნაწილს. სოიის ლეციტინი შეიცავს ოლეინ- (52%), ლინოლ- (38%), ლინოლენ -(9%), პალმიტინ- და სტეარინმჟავებს. სოიას, სიმინდისა და არაქისის ფოსფატიდების შედგენილობაში ლეციტინთან და კეფალინთან ერთად შედის აგრეთვე ფოსფატიდები, რომლებიც შეიცავს ექვსატომიან სპირტს – ინოზიტს. სოიას პარკებიდან გამოყოფილი ფოსფატიდების შესწავლამ აჩვენა, რომ მათში ინოზიტი გლიკოზიდური ბმით შეკავშირებულია შაქართან (გალაქტოზასთან ან არაბინოზასთან) და რთულეთერული ბმით ფოსფორმჟავას ნაშთთან, რომელიც, თავის მხრივ, შეკავშირებულია კოლამინთან.

გლიცეროფოსფოლიპიდებში ჰიდროფობურ მოლეკულურ ნაწილს წარმოადგენს უმაღლესი ცხიმოვანი მჟავები, რომლებიც რთულეთერული ბმებითაა დაკავშირებული გლიცერინის ორ ჰიდროქსილის ჯგუფთან, ხოლო მესამე ჰიდროქსილის ჯგუფი დაკავშირებულია ჰიდროფილურ მოლეკულასთან ჩვენ მიერ განხილული ყველა ლიპიდი



განიცდის ჰიდროლიზს, რის შედეგადაც მიიღება საპნები. არსებობს ლიპიდები, რომლებიც არ ჰიდროლიზდება ცხიმოვანი მჟავების წარმოქმნით. ასეთ ლიპიდებს მიეკუთვნებიან სტეროიდები და ტერპენები.

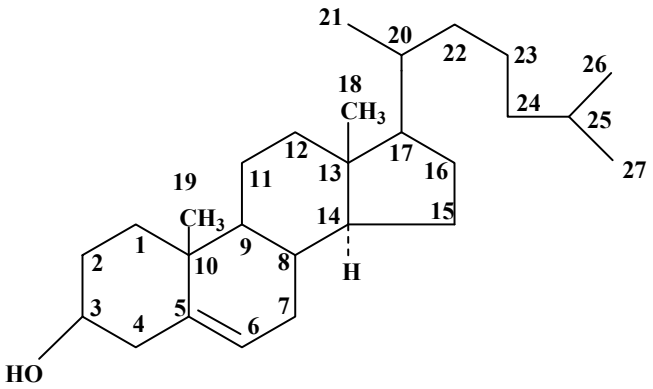
1.3. შეუსაპვნადი ლიპიდები

შეუსაპვნად ლიპიდებში აერთიანებენ სტეროიდებს და ტერპენებს. სტეროიდები ძირითადად ცხოველური წარმოშობისაა, ხოლო ტერპენები – მცენარეული.

1.3.1. სტეროიდები

სტეროიდები ძირითადად გავრცელებულია ცხოველური წარმოშობის ლიპიდებში. მათ სტრუქტურაში შედის მეტ-ნაკლებად ჰიდრირებული ფენანტრენის ბირთვი და მასთან კონდენსირებული ერთი ციკლოპენტანის ბირთვი (სტეარინი). ამ ტიპის მრავალი ფიზიოლოგიურად აქტიური ნაერთი, რომელსაც იყენებენ მედიცინაში, დღეს სინთეზის გზითაა მიღებული.

სტეროიდებიდან ყველაზე მეტად შესწავლილია ქოლესტერინი, რომელიც ბუნებაში გავრცელებულია არა მარტო ეთერების, არამედ თავისუფალი სახითაც. ის, აგებულების მხრივ, უფრო რთული ნაერთია, ვიდრე ცხიმები და ფოსფოლიპიდები. ქოლესტერინში ციკლოპენტანის ბირთვთან დაკავშირებულია რვა ნახშირბადის ატომის მქონე განშტოებული ჯაჭვი

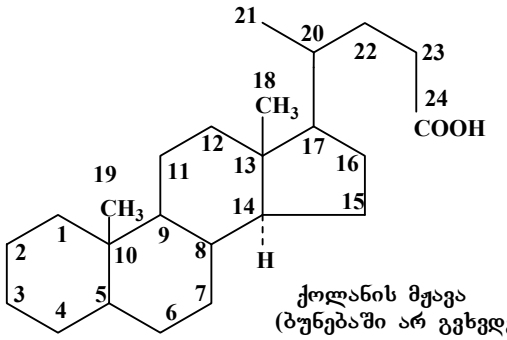


ქოლესტერინი თეთრი ფერის წყალში უხსნადი კრისტალებია. კარგად იხსნება ორგანულ გამხსნელებში. ეს ნაერთი ქიმიურ გარდაქმნებს ადვილად არ განიცდის, მაგრამ ჰაერზე და სინათლეზე იცვლის ფერს და ლღობის ტემპერატურას. C3-თან მდებარე ჰიდროქსილის ჯგუფი შეიძლება ეთერიფიცირებულ იქნეს უმაღლესი ცხიმოვანი მჟავით – მიიღება ქოლესტერინის ეთერები.

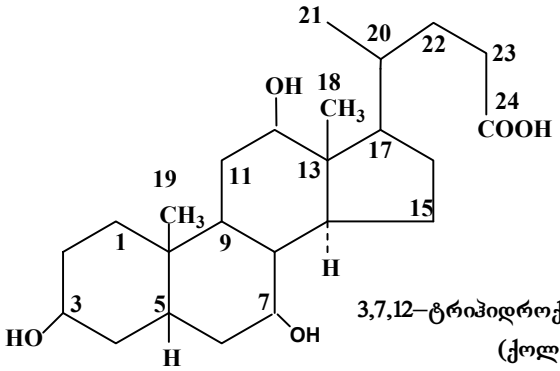
ქოლესტერინით მდიდარია ტვინი, სისხლი, თირკმელები, ნაღვლის ქვები. იგი მცენარეებში არ არის აღმოჩენილი. ქოლესტერინი ღვიძლში გარდაიქმნება ნაღვლის მჟავად (ნაღვლის მჟავები ზედაპირულად აქტიური ნაერთებია, ისინი ააქტივებს ცხიმების მცირე ზომის ნაწილაკებად დაშლას), რომელიც შემდეგ გადადის ნაღვლის ბუშტში და სპეციალური სადინარით გადმოედინება თორმეტგოჯა ნაწლავში, სადაც

აქტიურად მიმდინარეობს ლიპიდების მონელება. ნაღვლის ბუშტში ხდება ნაღვლის ქვების წარმოშობა, რაც არის ანთებითი კერების წარმოქმნის მიზეზი. ნაღვლის ქვების 90 %-ს სწორედ ქოლესტერინი შეადგენს.

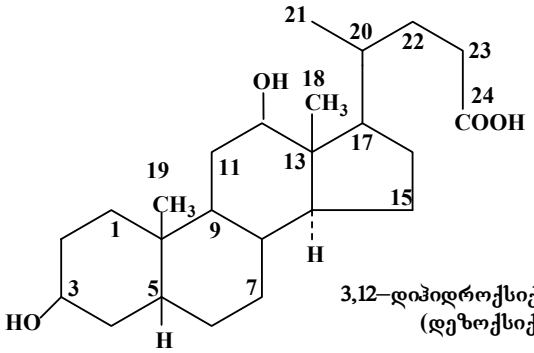
ადამიანის ნაღვლიდან გამოყოფილია სამი ტიპის ნაღვლის მჟავა: 3,7,12-ტრიჰიდროქსიქოლანის მჟავა, ანუ ქოლის მჟავა; 3,12-დიჰიდროქსიქოლანის მჟავა, ანუ დეზოქსიქოლის მჟავა და 3-მონოჰიდროქსიქოლანის, ანუ ლიტოქოლის მჟავა.



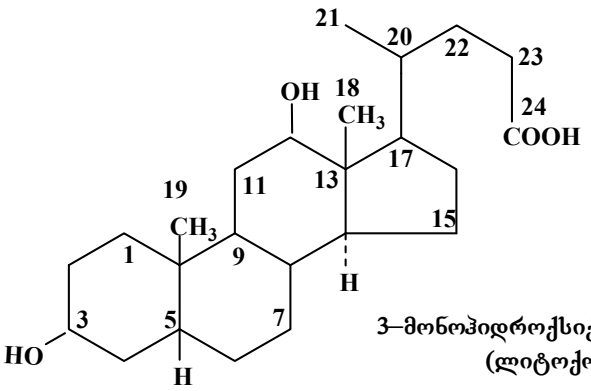
ქოლანის მჟავა
(ბუნებაში არ გვხვდება)



3,7,12–ტრიჰიდროქსიქოლანის მჟავა
(ქოლის მჟავა)

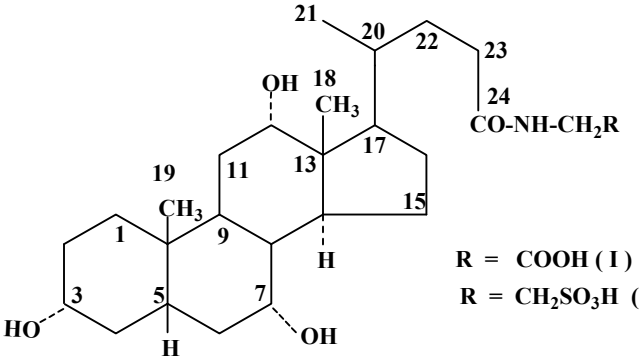


3,12–დიჰიდროქსიქოლანის მჟავა
(დეზოქსიქოლის მჟავა)



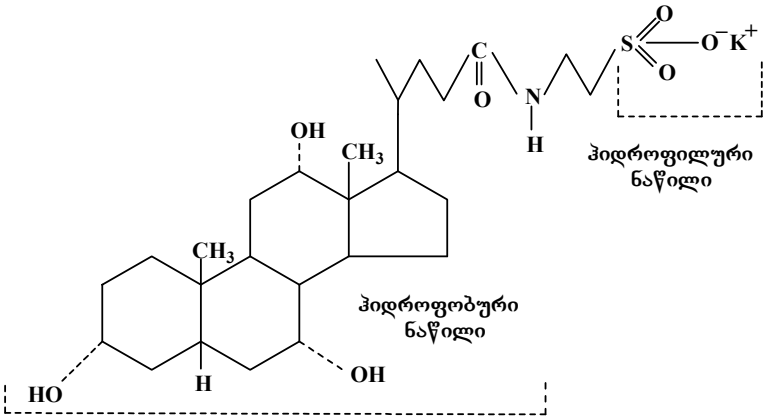
3–მონოჰიდროქსიქოლანის მჟავა (ლიტოქოლის მჟავა)

ორგანიზმში ნაღვლის მჟავები ჩვეულებრივ არის ამიდების სახით, სადაც პეპტიდური ბმებით უკავშირდება გლიცინს NH_2CH_2-COOH ან ტაურინს H_2N-CH_2-CH_2SO_3H. ამ ნაერთთა ნატრიუმის ან კალიუმის მარილები ხასიათდებიან ჰიდროფილური თვისებებით, რაც განპირობებულია მათში როგორც არაპოლარული ჰიდროფობური, ისე მაღალპოლარული იონიზირებული ჰიდროფილური ჯგუფების არსებობით, ასეთი ნაერთები მოქმედებს როგორც საუკეთესო ემულგატორები. ახდენს რა საკვების ცხიმების ემულგირებას, აუმჯობესებს მათ შეთვისებას, ამასთან ააქტიურებს ფერმენტ ლიპაზას, რომელიც ცხიმების ჰიდროლიზის დროს ასრულებს კატალიზატორის როლს.



R = COOH (I)

R = CH_2SO_3H (II)



1.3.2. სტეროიდული ჰორმონები

როგორც აღვნიშნეთ, ლიპიდებში სხვადასხვა ჩამნაცვლებლის (ჰიდროფობური, ჰიდროფილური) არსებობა განსაზღვრავს მათ მონაწილეობას ბიოლოგიური მემბრანის სტრუქტურის წარმოქმნაში, აგრეთვე მათ ფუნქციონალურ როლს, რომელიც განპირობებულია მემბრანის საშუალებით ნივთიერებისა და იონების გადატანაში, ქსოვილების ენერგიით მომარაგებაში. ასევე იცავს ორგანიზმს ინფექციისაგან, წყლის ზედმეტად დაგროვების ან დაკარგვისაგან, წარმოადგენს ვიტამინებს, ჰორმონებსა და ა.შ.

ჰორმონების სახელწოდებით ცნობილია ნაერთების მთელი რიგი, რომლებიც სპეციფიკურ გავლენას ახდენს სასიცოცხლო პროცესების მიმდინარეობაზე, ააქტივებს ორგანიზმის რომელიმე ფუნქციას, ან ამუხრუჭებს მას. ამ თვალსაზრისით ისინი სასიცოცხლო პროცესების ბიორეგულატორებია. ჰორმონები გავლენას ახდენს არა ერთ რომელიმე რეაქციაზე, არამედ მთლიან პროცესზე. ისინი მნიშვნელოვანი აგენტებია როგორც ცალკეული ორგანოს, ისე მთლიანი ორგანიზმის ცხოველმოქმედების რეგულაციის თვალსაზრისით.

ჰორმონები მცირე რაოდენობით გამომუშავდება შინაგანი სეკრეციის ჯირკვლებში, საიდანაც სისხლით და ლიმფით გადაიტანება სხვა სამიზნე ორგანოებში. ყოველ ჰორმონს მკაცრად განსაზღვრული მოქმედების არეალი აქვს, რომელიც მხოლოდ გარკვეული ტიპის სამიზნე-ეფექტორულ უჯრედებსა და ქსოვილებს მოიცავს. სამიზნე უჯრედებში ჰორმონი იწვევს უჯრედული რეცეპტორების გააქტივებას, რასაც უჯრედის მეტაბოლიზმის ცვლილება მოჰყვება. ჰორმონების საშუალებით წარმოებს ქსოვილთა და უჯრედთა კოორდინირებული მუშაობა, მათი რეგულაცია და კონტროლი. იმ შემთხვევაში, როდესაც ჰორმონის პროდუცირება წყდება, მაშინ ორგანიზმს ეკარგება განსაზღვრული ფუნქციების შესრულების უნარი. რადგან ორგანიზმი ფუნქციურად ერთ მთლიანს წარმოადგენს, ამისათვის ერთი რომელიმე ფუნქციის ამოვარდნა უარყოფით გავლენას ახდენს მთელ ორგანიზმზე.

ფიზიოლოგიური თვალსაზრისით, ჰორმონები შეისწავლება ორი ნიშნის მიხედვით: პირველი – თუ სად გამომუშავდება ჰორმონი და, მეორე – რა ფიზიოლოგიური მოქმედების უნარს იჩენს იგი.

თავისი ქიმიური ბუნებით ჰორმონები შეიძლება დაიყოს სამ ჯგუფად: ცილოვანი (პეპტიდური) ჰორმონები (ინსულინი); ამინმჟავები და მათი მონათესავე ნაერთები (ადრენალინი, თიროქსინი) და სტეროიდები, რასაც გამოყოფს სასქესო ჯირკვლები და თირ-ლმელზედა ჯირკვლების ქერქოვანი შრეები. სტეროიდული ჰორმონები არეგულირებს ნივთიერებათა ცვლის, ზრდის, მოწიფულობის, დაბერებისა და გამრავლების პროცესებს, გავლენას ახდენს შრომის უნარიანობაზე და ორგანიზმის წინააღმდეგობის გაწევაზე. მათ ბიოლოგიურ მოქმედებაზეა დამოკიდებული ისეთი სხვადასხვაგვარი მოვლენა, როგორიცაა თმების ზრდა და გაცვენა, კუნთების სიმაგრე, ქალებში სარძევე ჯირკვლების განვითარება, თევზებისა და ფრინველების სქესობრივი შეფერვა და სხვა. განვიხილოთ ჰორმონების უკანასკნელი ჯგუფი – **სასქესო ჰორმონები.**

სასქესო ჰორმონები გამომუშავდება სასქესო ჯირკვლებში – საკვერცხეებში (ქალები) და სათესლეებში (მამაკაცი), ასევე თირკმელზედა ჯირკვლის ქერქოვან შრეში და პლაცენტაში. უნდა აღინიშნოს, რომ სათესლე ჯირკვლებში მამაკაცის სასქესო ჰორ-

მონების უპირატეს წარმოქმნასთან ერთად მცირე რაოდენობით გამომუშავდება ქალის სასქესო ჰორმონებიც ისევე, როგორც საკვერცხეებში გამომუშავდება უპირატესად ქალის სასქესო ჰორმონები, ხოლო უმნიშვნელოვანესი რაოდენობით მამაკაცის სასქესო ჰორმონებიც. საინტერესოა აღინიშნოს, რომ ცნობილი პათოლოგიის – ჰერმაფროდიტიზმის დროს ორგანიზმში ადგილი აქვს მამაკაცისა და ქალის ჰორმონების წარმოშობის შეფარდებას. ჰერმაფროდიტ მამაკაცებში მომატებულია ქალის სასქესო ჰორმონების პროდუქცია, ჰერმაფროდიტ ქალებში კი გაძლიერებულია მამაკაცისა.

ემბრიონალური განვითარების ადრეულ სტადიაში სქესის დადგენა სასქესო ჯირკვლების შენების მიხედვით შეუძლებელია: სასქესო ჯირკვლის ჩანასახი ბისექსუალურ ხასიათს ატარებს. უფრო მოგვიანებით, დაახლოებით ემბრიონალური განვითარების მესამე კვირიდან, ჩნდება ეპითელიარული ზონრები – სათესლე გზების ჩანასახი (მამრობითი პირის განვითარება) (ფერდმანი).

ბიოლოგიური მოქმედების მიხედვით სტეროიდულ ჰორმონებს ყოფენ სამ ჯგუფად:

1. ანდროგენური, ანუ ტესტოიდური (ბერძნ. ანდროც – მამაკაცი, ლათინ. ტესტის – სათესლეები) ჰორმონები;

2. ესტროგენური, ანუ ფოლიკულოიდური ჰორმონები (ესტრუსი – დინება, ფოლიკულები – ბურთისებრი წარმონაქმნები საკვერცხეებში).

3. კორტიკოსტეროიდები (კორტიკულა – თირკმელზედა ჯირკვლების შრე);

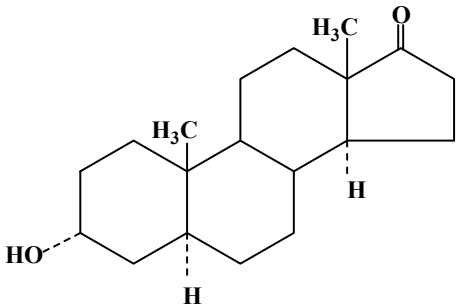
1. ა ნ დ რ ო გ ე ნ ე ბ ი – მამაკაცის სასქესო ჰორმონები

ანდროგენურ ჰორმონებად წოდებულ ნივთიერებებს, უნარი აქვთ აღადგინოს დაკოდილი ცხოველების მეორადი სასქესო ნიშნები.

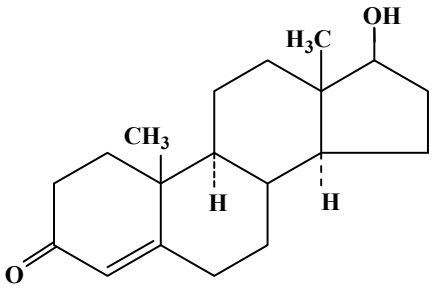
მამაკაცის სასქესო ჰორმონები ციკლური ნაერთებია, რომლებიც შეიცავს ნახშირბადის 19 ატომს. მათგან აღსანიშნავია სამი ჰორმონი: **ანდროსტერონი, ტესტოსტერონი და მეთილტესტოსტერონი.** ანდროგენული ჰორმონები არ იხსნება წყალში, იხსნება ორგანულ გამხსნელებში. შესაბამისად, ახლოს არის ქოლესტერინთან და ორგანიზმიდან გამოიყოფა შარდის საშუალებით.

მამრობითი სასქესო ჯირკვლის სექსუალური ჰორმონი (ტესტიკულის ჰორმონი) გავლენას ახდენს სასქესო ორგანოების განვითარებაზე. მასზეა დამოკიდებული სასქესო ორგანოების ფუნქცია, სათესლე ჯირკვლების სასეკრეციო მოქმედება და სპერმის სიცოცხლის ხანგრძლივობა. მათი გავლენით ვითარდება მეორადი სქესობრივი ნიშნებიც, როგორიცაა, მაგალითად, მამლის ბიბილო და დეზები, ადამიანის წვერ-ულვაში, ირმის რქები და ა.შ.

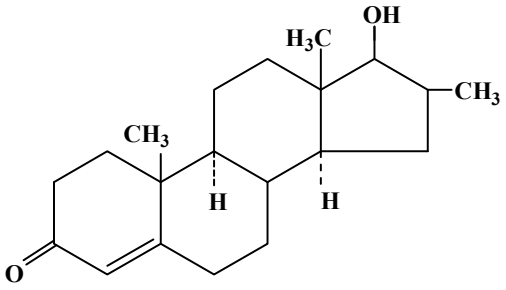
სათესლეებით წარმოქმნილი ჰორმონი ატარებს **ტესტოსტერონის** სახელწოდებას. მისი გამოყოფა წარმოადგენს დიდ სიძნელეს, რადგანაც 100 კგ სათესლეებიდან ორგანული გამხსნელებით, ექსტრაგირების გზით, ხერხდება მხოლოდ 10 მგ ტესტოსტერონის გამოყოფა.



ანდროსტერონი



ტესტოსტერონი



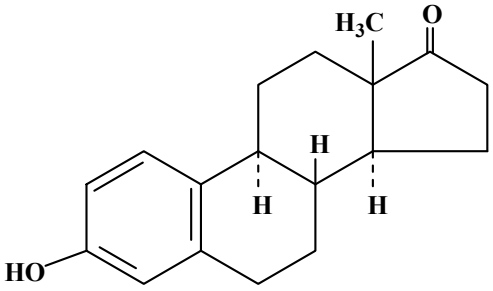
მეთილტესტოსტერონი

ჰორმონი, რომელიც აღმოჩენილია არა მარტო სათესლეებში, არამედ თირკმელზედა ჯირკვლების ქერქოვან შრეში და შარდშიც, ცნობილია **ანდროსტერონის** სახელწოდებით. იგი შეიცავს ჰიდროქსილისა და კარბონილის ჯგუფს. მისი მოლეკულა აშენებულია ოთხი ჰიდრირებული ბირთვისაგან.

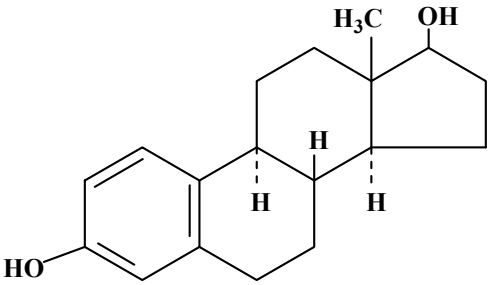
ანდროგენური ჰორმონებიდან ყველაზე აქტიურია სინთეზური ანდროგენი – **მეთილტესტოსტერონი,** რომელმაც მიიღო ფართო გამოყენება მედიცინაში, კერძოდ, როგორც სამკურნალო პრეპარატი სარძევე ჯირკვლის სიმსივნეთა სამკურნალოდ.

2. ე ს ტ რ ო გ ე ნ ე ბ ი – ქალის სასქესო ჰორმონები.

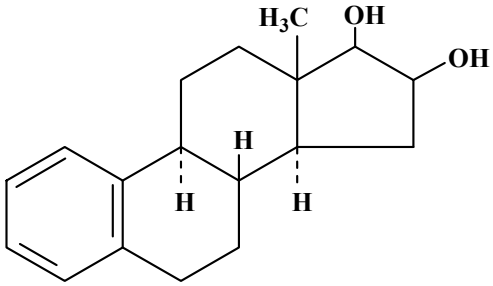
ქალის სასქესო ჰორმონების სინთეზი ძირითადად მიმდინარეობს საკვერცხეებში და ყვითელ სხეულში. ზოგჯერ შემჩნეულია მათი გამოყოფა თირკმელზედა ჯირკვალსა და პლაცენტაში. ამჟამად ანსხვავებენ ორი ჯგუფის ქალის სასქესო ჰორმონებს: **ესტროგენებს** (მთავარი წარმომადგენელია ესტრადიოლი) და **პროჯესტინებს** (უმთავრესია პროჯესტერონი). ძირითად ესტროგენებს, რომლებიც წარმოიქმნება ადამიანის ორგანიზმში წარმოადგენს **ესტრონი, ესტრადიოლი და ესტრიოლი,** ხოლო ცხენებისა და სხვა ცხოველების ორგანიზმში წარმოიქმნება სტეროიდი **ეკვილენინი,** რომელიც შეიცავს ნაფტალინის ბირთვს.



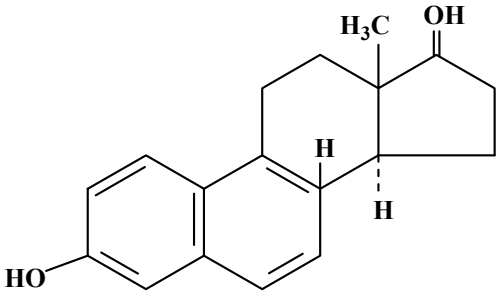
ესტრონი



ესტრადიოლი



ესტრიოლი



ეკვილენინი

როგორც ავღნიშნეთ, ქალის სასქესო ჰორმონების წარმოქმნის ძირითადი წყაროა საკვერცხეები (ovaria). საკვერცხეებში არჩევენ გარე ქერქოვან შრეს და შიდა ტვინოვან შრეს. ეპითელიარული უჯრედების ზონრები აღწევს საკვერცხეების სიღრმეში და წარმოქმნის მასში პატარა ბუდეებს. ზოგიერთი მათგანი შემდგომში ვითარდება ფოლიკულად კვერცხუჯრედის შიგნით. დაბადების მომენტიდან სქესობრივ მომწიფებამდე ფოლიკულები ნელა იზრდება მოცულობაში. სქესობრივი მომწიფებისათვის ფოლიკულები მკვეთრად იზრდება, ყველაზე მომწიფებული მათ შორის სკდება, თავისუფლდება მასში მდებარე კვერცხუჯრედი – დგება ოვულაცია. შემდეგ გახეთქილი ადგილები ერთდება, ფოლიკულის ღრუ ივსება სისხლით და შემდგომში ვითარდება შემაერთებელი ქსოვილი. ფოლიკულის ეპითელი იზრდება, მის უჯრედებში ლაგდება ლიპიდები, რომელიც შეფერილია ყვითელი ფერით. მიღებულ წარმოქმნას ეწოდა **„ყვითელი სხეული“.**

იმ შემთხვევაში, თუ კვერცხუჯრედი არ განაყოფიერდა, რამდენიმე ხნის შემდეგ ადგილი აქვს ყვითელი სხეულის ინვოლუციას (უკუგანვითარება). კვერცხუჯრედის განაყოფიერების და საშვილოსნოში ჩანასახის დამაგრების შემთხვევაში ყვითელი სხეული აგრძელებს ზრდას, ის აღწევს საკვერცხის მესამედს ზომით და არსებობს მთელი ორსულობის განმავლობაში. პირველ ოვულაციასთან ერთად ადგილი აქვს პირველ სასქესო ციკლს.

საკვერცხეების ამოკვეთა – კასტრაცია ორგანიზმში იწვევს მთელ რიგ ცვლილებებს კასტრირებული ცხოველებისათვის საკვერცხეების გადანერგვა კასტრაციის მოვლენებს ხსნის. აქედან გამომდინარე, საკვერცხეები შინაგანი სეკრეციის ჯირკვლებია. ჰორმონები წარმოიშობა საკვერცხეების ფოლიკულსა და ყვითელ სხეულში.

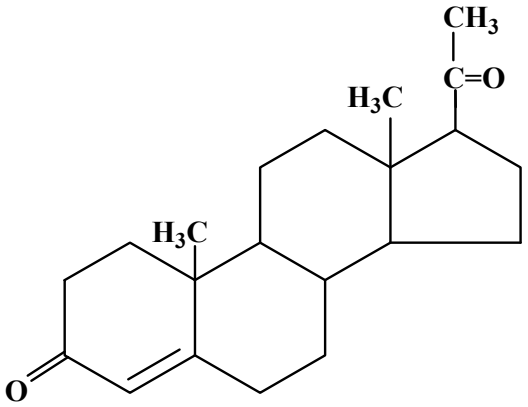
ქალის სასქესო ჰორმონებმა მიიღეს **ესტროგენის** სახელწოდება. მათ შესწავლაში დიდი როლი ითამაშა ბიოლოგიური მეთოდებით მათი განსაზღვრის წესების შემუშავებამ.

ბიოლოგიური ტესტების მეშვეობით დადგენილ იქნა ესტროგენების არსებობა საკვერცხეებისა და პლაცენტის ექსტრაქტში, სისხლსა და შარდში (განსაკუთრებით დიდი რაოდენობითაა ესტროგენები ორსული ქალის შარდში). კრისტალური სახით მიღებულია შემდეგი ესტროგენები: 1) ფოლიკულინი ან **ესტრონი** (პლაცენტის საკვერცხეებიდან და ორსულ ქალთა შარდიდან აგრეთვე თირკმელზედა ჯირკვლის ქერქოვქნი შრიდან), 2) **ესტრიოლი** (ორსულთა შარდიდან) და **ესტრადიოლი** (ორსულთა შარდიდან და აგრეთვე სინთეზური გზით).

ესტროგენებიდან ყველაზე აქტიურია ესტრადიოლი, რომელიც წარმოიშობა საკვერცხეების ფოლიკულებიდან, ესტრონი და ესტრიოლი – ესტრადიოლის წარმოებულებია.

ესტროგენების გარდაქმნებში, მათ ინაქტივიზაციასა და გამოყოფაში ორგანიზმიდან, დიდ როლს თამაშობს ღვიძლი. ღვიძლის დაზიანებას თან სდევს ესტროგენების ზრდა სისხლში. ესტროგენები გამოიყოფა შარდით. ზოგადად, ესტროგენები წარმოიქმნება ქოლესტერინიდან.

ორსულობის დროს საკვერცხეში წარმოშობილ ყვითელ სხეულში წარმოიქმნება ჰორმონი, რომელიც აუცილებელია ორსულობის შენარჩუნებისათვის. მან მიიღო ორსულობის ჰორმონის ან **პროჯესტერონის** სახელწოდება. ცდებში, რომლებიც ჩატარდა კურდღლებზე დადასტურდა, რომ სქესობრივი აქტის რამდენიმე დღის შემდეგ ყვითელი სხეულის დაშლა იწვევს ორსულობის შეწყვეტას, მიუხედავად იმისა, რომ კვერცხუჯრედი განაყოფიერებული იყო. 1929 წ. ყვითელი სხეულიდან დამზადდა ექსტრაქტები, რითაც შესაძლებელი გახდა უნარი შეენარჩუნებინათ ორსულობა კურდღლებში მათთვის საკვერცხეების მოშორების შემთხვევაშიც. ჰორმონი მიღებულია კრისტალური სახით და შესწავლილია მათი ქიმიური სტრუქტურა.



პროჯესტერონი

მაგალითად, ცდებით ასევე დადგენილია, რომ მაკე ბოცვერის დაკოდვისას მისი ორგანიზმი პროჯესტერონს ვეღარ ღებულობს, რის შედეგადაც ხდება ნაყოფის მოწყვეტა. თუ დაკოდვის შემდეგ მას ისევ შეუყვანენ პროჯესტერონს, მაშინ ნაყოფი ნორმალურად განვითარდება. პროჯესტერონი მოქმედებს საშვილოსნოზე, ამზადებს მის

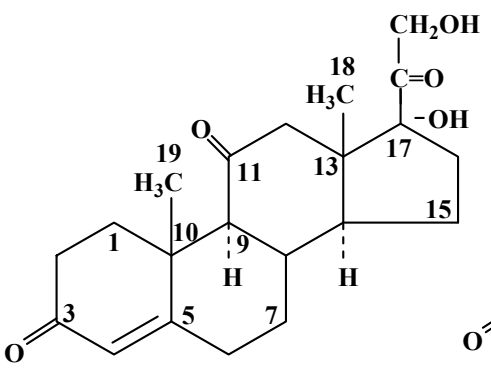
ლორწოვანსა და კუნთოვან შრეს შესაძლო ორსულობისათვის. შემდგომში ის აკავებს ორსულობის დროს ოვულაციას და აძლიერებს სარძევე ჯირკვლების განვითარებას.

პროჯესტერონი წარმოიშობა აგრეთვე პლაცენტაში და თირკმელზედა ჯირკვლის ქერქოვან შრეში. პროჯესტერონის წარმოშობის მასალას წარმოადგენს ქოლესტერინი.

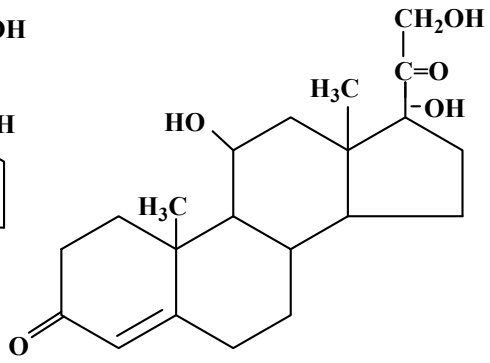
პროჯესტერონი ღვიძლში განიცდის და ხდება მისი ინაქტივირება. ღვიძლში პროჯესტერონის აღდგენა – პრეგნანდიოლი – უკავშირდება გლუკურონის მჟავას და შეკავშირებული სახით გამოიყოფა შარდთან ერთად.

3. კ ო რ ტ ი კ ო ს ტ ე რ ო ი დ ე ბ ი – თირკმელზედა ჯირკვლის ქერქოვანი ნივთიერების ჰორმონები.

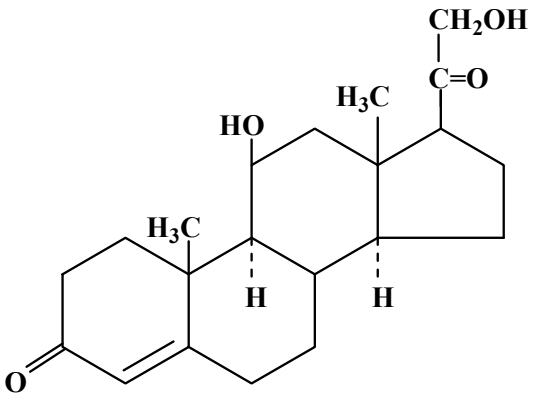
თირკმელზედა ჯირკვლების ქერქი სტეროიდული ნაერთების დიდ რაოდენობას გამოყოფს, რომლებიც ბიოლოგიური მოქმედებით შეიძლება დაიყოს მინერალკორტიკოსტეროიდებად (არეგულირებს ელექტროლიტებისა და წყლის მიმოცვლას) და გლუკოკორტიკოსტეროიდებად (არეგულირებს ნახშირწყლებისა და ცილების ცვლას და გავლენას ახდენს კუნთების შრომისუნარიანობაზე). ცალკეული კორტიკოსტეროიდები ერთმანეთისაგან განსხვავდება ბირთვთან დაკავშირებული ჟანგბადის, ჰიდროქსილის ჯგუფებით და ორმაგი ბმების მდებარეობით. კორტიკოსტეროიდების აღნაგობაში არსებული ასეთი უმნიშვნელო განსხვავება დიამეტრულად ცვლის მათ ბიოლოგიურ მოქმედებას. ამიტომ შეიძლება ითქვას, რომ ამ ჰორმონებში მკაფიოდ ვლინდება თუ როგორ შეიძლება შეიცვალოს ნივთიერების ბიოლოგიური მოქმედება სტრუქტურის ცვლილებასთან დაკავშირებით. მაგალითად, კორტიკოსტეროიდები, რომელთაც მე-11 ნახშირბადთან ჟანგბადი აქვს, მოქმედებს ცილებისა და ნახშირწყლების ცვლაზე და არ მოქმედებს მინერალურ ცვლაზე. ასეთებია: **კორტიზონი, ჰიდროკორტიზონი და კორტიკოსტერონი.** სიმარტივისათვის მათ უწოდებენ **გლუკოკორტიკოსტეროიდებს.**



კორტიზონი

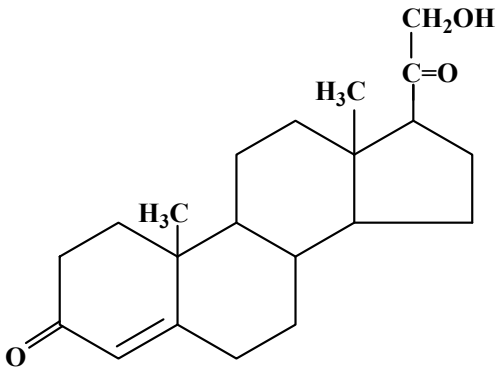


ჰიდროკორტიზონი

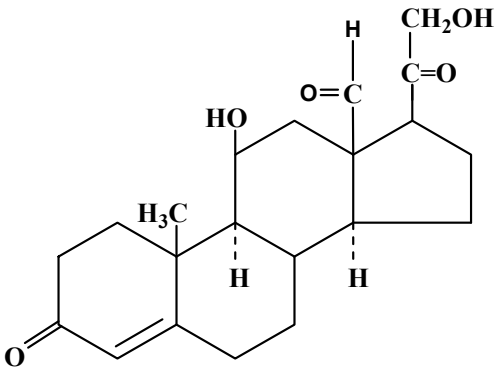


კორტიკოსტერონი

მეორე მხრივ, კორტიკოსტეროიდები, რომლებიც არ შეიცავს მე-11 ნახშირბადთან ჟანგბადის ატომს, აქტიურად ერთვება მინერალურ (წყლის) ცვლაში და ნაკლებად მოქმედებს ნახშირწყლებისა და ცილების ცვლაზე. მათ მიეკუთვნება **დეზოქსიკორტიკოსტერონი, ალდოსტერონი** და სხვა. ამ ჯგუფის ჰორმონებს უწოდებენ **მინერალკორტიკოსტეროიდებს.** ამათგან ალდოსტერონი ყველაზე უფრო აქტიური მინერალკორტიკოდია და ფართოდ გამოიყენება მედიცინაში.



დეზოქსიკორტიკოსტერონი

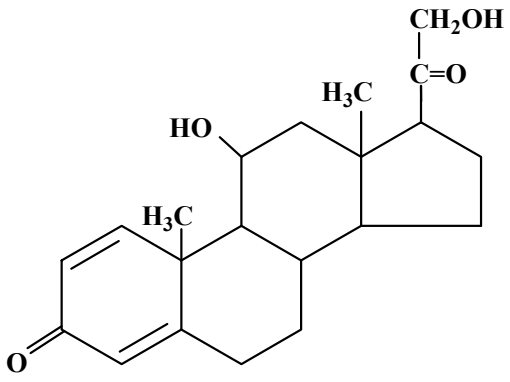


ალდოსტერონი

კორტიკოსტეროიდების ორ ჯგუფად დაყოფა პირობითია, ვინაიდან ყველაზე უფრო ძლიერი მოქმედების ჰორმონი ალდოსტერონი ერთდროულად მოქმედებს მინერალურ და ნახშირწყლების ცვლაზე. ამასთან ის შეიცავს მე-11 ნახშირბადთან ჰიდროქსილის ჯგუფს.

თირკმელზედა ჯირკვლების მოცილებით ორგანიზმი კარგავს ნატრიუმისა და ქლორის იონების შენარჩუნების უნარს. ორგანიზმში ნატრიუმის და ქლორის შემცველობა მკვეთრად მცირდება, ხოლო ამ დროს კალიუმის შემცველობა სისხლში ძლიერ მატულობს და რამდენიმე ხნის შემდეგ ორგანიზმი კვდება. მინერალკორტიკოსტეროიდების შეყვანით, შარდში აღდგება ნატრიუმისა და ქლორ-იონების ნორმალური შემცველობა, ხოლო სისხლში – კალიუმის იონების შემცველობა.

ამავე ჯგუფის წარმომადგენელია **პრედნიზოლონი.**



პრედნიზოლონი

ჰიდროკორტიზონი ხელს უწყობს გლიკოგენის დაგროვებას ღვიძლში, ზრდის გლუკოზის შემცველობას სისხლში, გააჩნია ანთების საწინააღმდეგო მოქმედება. პრედნიზოლონი უფრო ძლიერია, გამოიყენება რევმატიზმის, ბრონქიალური ასთმის და კანის ანთებითი პროცესების მკურნალობის დროს.

კორტიკოსტეროიდული ჰორმონები, რომლებიც თირკმელზედა ჯირკვლის ქერქოვანი შრიდან ხვდება სისხლში, ორგანიზმში განიცდის გარდაქმნებს და შემდგომ გამოიყოფა ორგანიზმიდან შარდით და განავლით.

1.3.3. სტეროიდული ვიტამინები

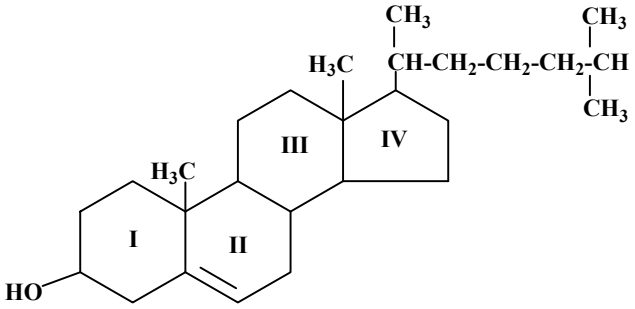
ცხოველთა ორგანიზმის რაციონალური კვება გულისხმობს ცილების, ცხიმების, ნახშირწყლებისა და მინერალური ნაერთების განსაზღვრულ რაოდენობას. მაგრამ, როგორც ცნობილია, ორგანიზმის ნორმალური ფუნქციონირებისათვის საჭიროა კიდევ დამატებითი ფაქტორები, რომელთაც დიდი მნიშვნელობა აქვს ორგანიზმში მიმდინარე ნივთიერებათა ცვლის ნორმალური მსვლელობისათვის. მათი უქონლობა საკვებ რაციონში იწვევს ორგანიზმის დაავადებას და ხშირად სიკვდილს. იმ ნივთიერებებს, რომელთა დამატება აუცილებელია რაციონის სრული საკვები ღირებულების მიღებისათვის, ეწოდება ვიტამინები, ხოლო დაავადებებს, რომლებსაც იწვევს ვიტამინების უქონლობა – ავიტამინოზი.

ა ვ ი ტ ა მ ი ნ ო ზ ი ნივთიერებათა ცვლის ნორმალური მსვლელობის დარღვევის შედეგია. ეს დარღვევა იმით არის გამოწვეული, რომ ვიტამინები მონაწილეობს რიგი ფერმენტების შენებაში. გარდა ამისა, ზოგიერთი მათგანი დამოუკიდებლად მონაწილეობს ისეთ ბიოქიმიურ პროცესებში, სადაც მათი შეცვლა სხვა ნივთიერებებით ვერ ხერხდება. ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებიდან გამომდინარე, ვიტამინებს ყოფენ ცხიმში (A,D,E,K) და წყალში (B_1, B_2, B_3, H, C და ა.შ.) ხსნად ვიტამინებად. რომელთა უქონლობა ორგანიზმში იწვევს სხვადასხვა დაავადებას.

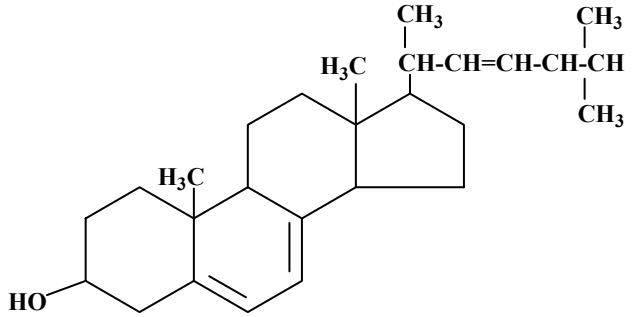
ვიტამინებიდან სტეროიდული ტიპის ვიტამინს ეკუთვნის ვიტამინი D. მისი უქონლობა მოზარდ ცხოველებში იწვევს რაქიტს. რაქიტის დაავადების შედეგად ძვლო-

ვანი ქსოვილის შემადგენლობა საგრძნობლად იცვლება. წყალი, მაგნიუმი და ქლორი მატულობს, ხოლო ფოსფორი და კალციუმი – კლებულობს. ძვლების ქიმიური შემადგენლობის ცვლილება იწვევს მისი მექანიკური გამძლეობის შემცირებას და ამიტომ ძვალი ადვილად დეფორმირდება. რაქიტის განვითარების პირობებში, სისხლის პლაზმაში ფოსფორის რაოდენობა 5 მგ%-დან 2 მგ%-მდე მცირდება, ირღვევა კალციუმის და ფოსფორის რაოდენობრივი ფარდობა და აღინიშნება ოსტეომელიტი, ოსტეოპოროზი, ძვლის და კბილის დემინერალიზაცია. როგორც დაკვირვებიდან ჩანს, რაქიტის განკურნება შესაძლებელია ისეთი საკვების საშუალებით, რომელშიც მოიპოვება ვიტამინი D, ან ორგანიზმის ისეთ პირობებში ჩაყენებით, რომლის დროსაც მას შეეძლება ვიტამინ D-ს სინთეზი. მზის ან ხელოვნურად მიღებული ულტრაიისფერი სხივების ზეგავლენით, ორგანიზმში არსებული პროვიტამინი გარდაიქმნება D ვიტამინად, რომელიც გადადის სისხლში და სისხლიდან რძეში. პროვიტამინის აქტივაციით, რომელიც მზის სხივების ზეგავლენით წარმოებს, აიხსნება ცხოველების ზაფხულის რძის უპირატესობა ზამთრის რძესთან შედარებით. რადგან ცხოველთა ცხიმის შეუსაპვნადი ნაწილი ქოლესტერინს (ქოლესტეროლს) შეიცავს, ამიტომ წარმოიშვა აზრი, რომ D ვიტამინის პროვიტამინია ქოლესტეროლი.

შესწავლილია ყველა სტეროლი, რომელიც უფრო მეტ უჯერ ბმებს შეიცავს, ვიდრე ქოლესტეროლი. მათგან მეტი ყურადღება მიიპყრო ერგოსტეროლმა, რომელიც აღმოჩენილია მცენარეებში (მცენარეულ ცხიმებში), საფუარებში, სოკოებში, ხორბლეულის თესლში და სხვა.

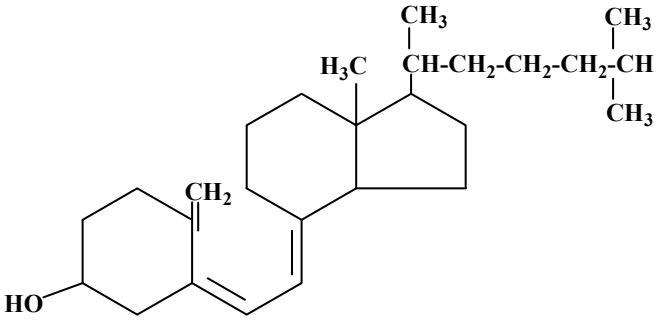


ქოლესტეროლი
(ვიტამინი D_1)

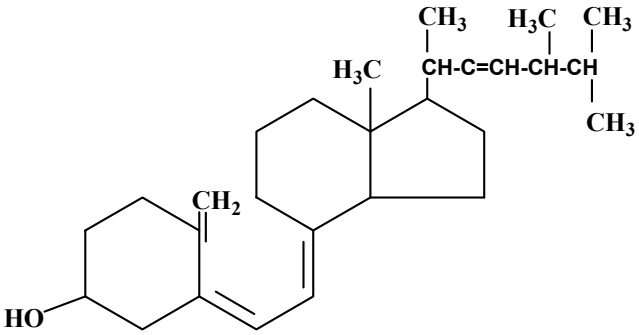


ერგოსტეროლი
(ვიტამინი D_2)

ერგოსტეროლის დასხივების შედეგად, მეორე ბირთვის რგოლი წყდება და მიიღება მეოთხე უჯერი ბმა, ხოლო ქოლესტეროლიდან – ვიტამინი D_3.



ვიტამინი D_3



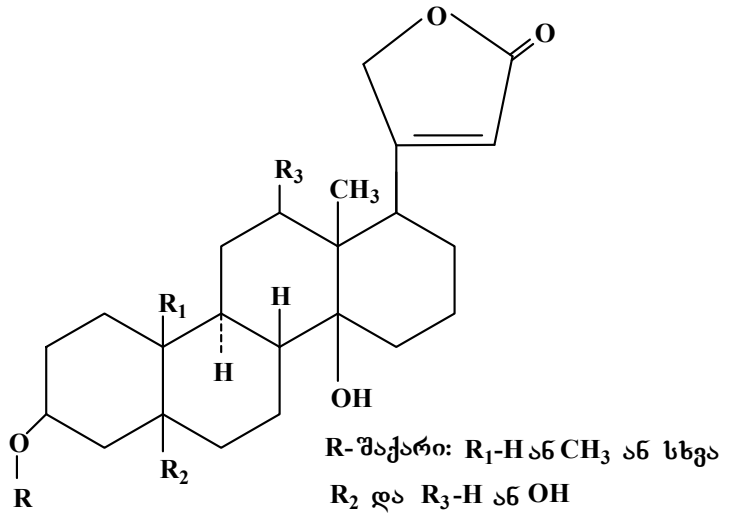
კალციფეროლი
(ვიტამინი მიღებული ერგოსტეროლიდან)

ვიტამინი D იხსნება აცეტონში, ქლოროფორმში, ბენზოლში, პეტროლეინის ეთერში და ეთილის სპირტში. ტუტეების მიმართ მდგრადია, ცხიმების შესაპვნისას არ იშლება. ვიტამინი D მოიპოვება მხოლოდ ცხოველთა პროდუქტებში, განსაკუთრებით მდიდარია D ვიტამინით თევზის ზეთი. საკმაო რაოდენობით შეიცავს მას კარაქი, რძე, კვერცხის გული, ხიზილალა და თევზის ღვიძლი. სამაგიეროდ მცენარეულობა შეიცავს ერგოსტეროლს, რომელიც ერგოკალციფეროლის (D_2 ვიტამინის) პროვიტამინია. მაშასადამე, ირკვევა, რომ უნდა არსებობდეს D ვიტამინის რამდენიმე წარმომადგენელი, რომელიც ერთმანეთისაგან განსხვავდება როგორც აქტივობით, ისე ქიმიური შენებითაც.

მიუხედავად იმისა, რომ სტეროიდების შესწავლა ნახევარ საუკუნეზე მეტი ხნის განმავლობაში მიმდინარეობს, მათი ბიოლოგიური მოქმედების მექანიზმი მხოლოდ გასული საუკუნის 80-იან წლებში გაირკვა. დადგინდა, რომ ეს ნაერთები მონაწილეობს ცილების ბიოსინთეზის რეგულირებაში ტრანსკრიფციის დონეზე. ბიოსინთეზის შედეგად წარმოქმნილი სტეროიდული ჰორმონები გადაიტანება სისხლში. ამასთან, ცალკეული ჰორმონის ტრანსპორტი ხორციელდება სპეციფიკური ცილით. პეპტიდური ჰორმონისაგან განსხვავებით, რომელიც მემბრანის დონეზე ურთიერთქმედებს უჯრედთან, სტეროიდული ჰორმონი შედის უჯრედის შიგნით და ციტოპლაზმაში ხვდება თავის სპეციფი-

კურ რეცეპტორს. სტეროიდრეცეპტორული კომპლექსი სტაბილიზდება ჰიდროფობური ურთიერთქმედებისა და წყალბადური ბმების ხარჯზე. ამის შემდეგ აღნიშნული კომ-პლექსი შეაღწევს ბირთვში და უკავშირდება ქრომატინს, რითაც ახდენს სპეციფიკური გენების ტრანსკრიფციის ინიცირებას. წარმოქმნილი ირნმ-ის წინამორბედი გამოდის ცი-ტოპლაზმაში და ასტიმულირებს სპეციფიკური ფერმენტების ტრანსლაციას. ამრიგად, სტეროიდული ჰორმონების საშუალებით ხორციელდება ფერმენტების ინდუცირება.

ზოგიერთი მცენარე შეიცავს გლიკოზიდებს, რომლებიც ძალზე მცირე დოზებით (დიდი რაოდენობით მათი მიღება იწვევს მოწამვლას) ძლიერ ზემოქმედებას ახდენს გულის კუნთზე. ამ გლიკოზიდებმა მიიღო **საგულე გლიკოზიდების** სახელწოდება. მათ ახასიათებთ კარდიოტონური მოქმედება და გამოიყენება გულ-სისხლძარღვთა დაავა-დებების მკურნალობისას. საგულე გლიკოზიდების ჰიდროლიზის შედეგად მიიღება რამდენიმე მოლეკულა მარტივი ნახშირწყალი და სტეროიდული ბუნების აგლიკონი (ზოგ შემთხვევაში, აღნიშნულ ნაერთებთან ერთად მიიღება ძმარმჟავაც). ამ გლიკოზიდებში ყველა ზემოთ განხილული სტეროიდისაგან განსხვავებით C და D ბირთვები ცის მდგო-მარეობაშია, ხოლო C –17–თან უჯერი γ-ლაქტონური ბირთვია დაკავშირებული. ამ გლი-კოზიდების წარმომადგენლებია: **დიგიტოქსინი**, **ცელანიდი**, **სტროფანტიდილი** და ა.შ. საგულე გლიკოზიდების სტრუქტურა შეიძლება გამოისახოს ზოგადი ფორმულით:



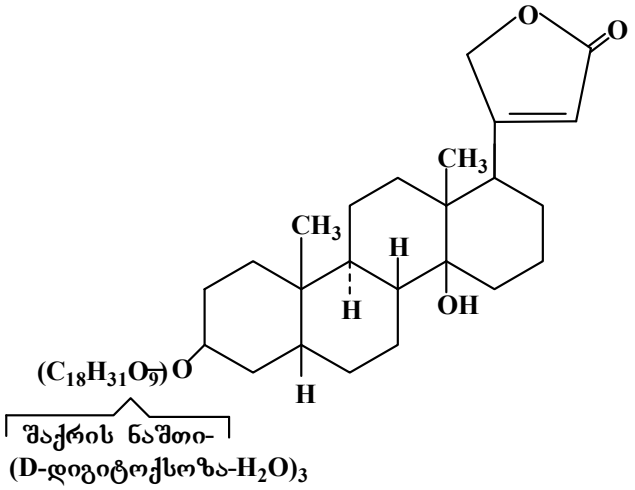
დადგენილია, რომ საგულე გლიკოზიდების სპეციფიკური კარდიოტონური აქტი-ურობა ძირითადად განპირობებულია აგლიკონების სტრუქტურით, ხოლო შაქრის ნაშთი გავლენას ახდენს მათ ხსნადობაზე, მემბრანული ბარიერის გადალახვაზე, ასევე განაპი-რობებენ პლაზმისა და ქსოვილის ცილებთან კავშირს და ტოქსიკოლოგიურ ეფექტებს.

ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით საგულე გლიკოზიდები იყოფა ორ ჯგუფად: პო-ლარულად და არაპოლარულად. პოლარული (ჰიდროფილური) გლიკოზიდები, რომელთა ძირითადი წარმომადგენელია **სტროფანტინი,** მცირედ იხსნება ლიპიდებში და ძნელად შეიწოვება კუჭ-ნაწლავის ტრაქტიდან. ამიტომ მათ იყენებენ მხოლოდ პარენტერალუ-რად. პოლარული გლიკოზიდები გამოიყოფა თირკმელებიდან. არაპოლარული (ლიპოფი-ლური) გლიკოზიდები, რომელთა ძირითადი წარმომადგენელია **დიგიტოქსინი,** ადვილად

იხსნება ლიპიდებში და კარგად შეიწოვება კუჭ-ნაწლავის ტრაქტიდან. კუჭში შეწოვილი არაპოლარული გლიკოზიდების უმეტესობა გადადის ღვიძლში და გამოიყოფა ნაღველთან ერთად, ხოლო მცირე ნაწილი ხვდება შარდში. პოლარული გლიკოზიდების მიღება ხდება შინაგანი გზით და ზოგჯერ რექტალურად (სანთლების სახით). შეწოვისა და სისხლში გადასვლის შემდგომ, საგულე გლიკოზიდები ფიქსირდება ქსოვილებში, მათ შორის გულის კუნთში. მათი მოქმედების ხანგრძლივობა განისაზღვრება ცილებთან კავშირით, დაშლის სიჩქარით და ორგანიზმიდან გამოყოფით. ეს ფაქტორები განსაზღვრავს პრეპარატის კუმულაციის ხარისხს.

საგულე გლიკოზიდების მიღებისთვის ძირითადი სიმპტომებია მწვავე და ქრონიკული გულის უკმარისობა, გულის არითმია, რაც გამოწვეულია მიოკარდის ფუნქციის შესუსტებით და, შესაბამისად, გულის მუშაობის დეკომპენსაციით. მიოკარდის ნორმალური ფუნქციონირების აღსადგენად ინიშნება საგულე გლიკოზიდები, რომლებიც გულის კუნთის უჯრედის Na^+/K^+ – ATP-აზასთან, ურთიერთქმედებას ამცირებენ ფერმენტის მოქმედების აქტიურობას, ასევე იცვლება მიოკარდში იონური ბალანსი, ეს იწვევს მასში Ca^{2+}-ის ზრდას, რაც, თავის მხრივ, განაპირობებს გულის კუნთის კუმშვადი ცილის (აქტომიოზინის) წარმოქმნას. საგულე გლიკოზიდები აწესრიგებს გულის კუნთში მეტაბოლიტურ პროცესებს და ენერგიის ცვლას, რაც განაპირობებს ენერგიის აღდგენის შესაძლებლობას.

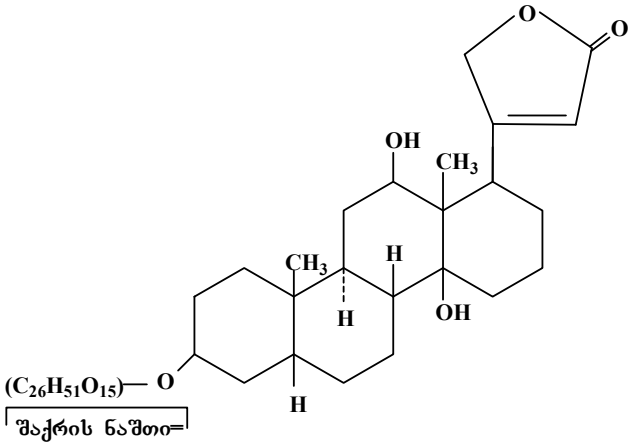
დიგიტოქსინს იღებენ ფუტკარას სხვადასხვა სახეობიდან, იგი ფუტკარას შედარებით აქტიური გლიკოზიდია. პრეპარატი სწრაფად და თითქმის სრულად შეიწოვება კუჭ-ნაწლავის ტრაქტიდან. ხასიათდება მკვეთრად გამოხატული კუმულაციური



ეფექტით. გამოიყენება ძირითადად ქრონიკული გულის უკმარისობის დროს. დიგიტოქსინი თეთრი ფერის კრისტალური ნივთიერებაა, წყალში პრაქტიკულად უხსნადი, მცირედ იხსნება სპირტში, ადვილად – ლიპიდებში. ამ ჯგუფის გლიკოზიდების შეყვანა კუჭში შეუძლებელია, ამიტომ მათი მიღება ხდება სანთლების სახით.

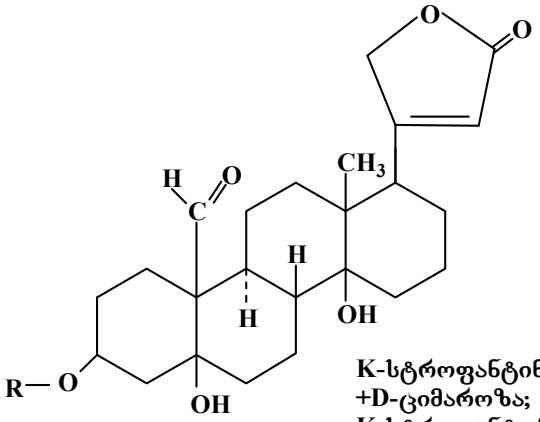
ცელანიდი გულზე მოქმედებს ფუტკარას სხვა გლიკოზიდების ანალოგიურად. იწვევს სწრაფ ეფექტს. ხასიათდება შედარებით მცირე კუმულაციის უნარით. აქტიურია შინაგანი მიღების დროს. გამოიყენება სისხლის მიმოქცევის I–II ხარისხის ქრონიკული

და მწვავე უკმარისობისას. უფერო ან თეთრი ფერის ფხვნილია, უსუნო. მცირედ იხსნება წყალში, ძნელად – სპირტში



2 მოლეკულა D⁻დიგიტოქსოზა +
+1 მოლეკულა აცეტილდიგიტოქსოზა +
+1 მოლეკულა D-გლუკოზა.

სტროფანტინ K – საგულე გლიკოზიდების ნარევია, ძირითადად შეიცავს K–სტროფანტინ- β და K–სტროფანტოზიდს. K – სტროფანტინ-β შედგება სტროფანდიტინის აგლიკონისა და შაქრის ნაშთისაგან (გლუკოზა და ციმაროზა). K–სტროფანტოზიდი დამატებით შეიცავს ერთ წილ α-D-გლუკოზას.



K-სტროფანტინ-β: R = β–D-გლუკოზა +
+D-ციმაროზა;
K-სტროფანტოზიდი; R = α–D-გლუკოზა +
+ β–D-გლუკოზა+D-ციმაროზა;

სტროფანტიდინის აცეტატი ვენაში შეჰყავთ გულის მწვავე უკმარისობის დროს სწრაფი კარდიოტონური ეფექტის მისაღებად.

1.4. ტერპენები

ტერპენები ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთებია, რომელიც პირველად გამოყოფილ იქნა სკიპიდარიდან (ტერპენტიული ზეთი), აქედან წარმოიშვა სახელწოდებაც. მათი ზოგადი ფორმულაა $(C_5H_8)_{2+n}$.

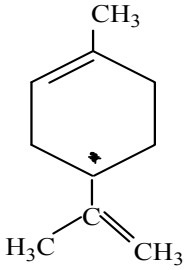
გამოყენების თვალსაზრისით ტერპენებს ჯერ კიდევ ძველ ეგვიპტეში იყენებდნენ ბალზამირებისათვის. ამჟამად პარფიუმერულ წარმოებაში სურნელოვანი ნივთიერებების სახით გამოყენებულ ნაერთთა უმრავლესობა ტერპენებია. ისინი (მონოტერპენები, დიტერპენები) სხვადასხვა მცენარეული ზეთების შემადგენელი კომპონენტებია, განაპირობებს ამ ზეთების სუნს (ამითაა გამოწვეული მრავლი ყვავილისა და მცენარის ფოთლების სუნი). ცნობილია ალიფატური, მონოციკლური, ბიციკლური და ტრიციკლური ტერპენები.

ალიფატური ტერპენები შეცავს ერთ ან ორ ორმაგ ბმას, რის გამოც ახასიათებს ალკენების თვისებები (იერთებს ჰალოგენს, წყალბადს, ჰალოგენწყალბადს). მათი მნიშვნელოვანი თვისებაა ჰაერის ჟანგბადით დაჟანგვა. ამ უკანასკნელის მიერთება ხდება ორმაგი ბმის ადგილას და წარმოიქმნება პეროქსიდი, რომელიც შემდეგ იშლება ოქსიდად. გამოთავისუფლებული ატომური ჟანგბადი უკავშირდება მოლეკულურს და გარდაქმნის მას ოზონად. წიწვოვან ტყეებში სასიამოვნი სუნი გამოწვეულია როგორც ეთერზეთებით, ისე ოზონით.

ალიფატური ტერპენების წარმომადგენელია **ციტრალი.** იგი შედის ევკალიპტის ზეთის შემადგენლობაში, მოყვითალო ფერის ზეთისებრი ნივთიერებაა, აქვს ლიმონის სუნი, წარმოადგენს A ვიტამინის მიღების საწყის პროდუქტს.

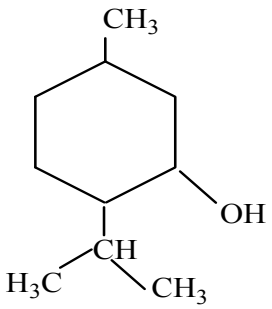
$$CH_3 - C = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - C = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CHO$$

მონოციკლური ტერპენების წარმომადგენელია **ლიმონენი,** რომელსაც შეიცავს მრავალი ეთერზეთი, მათ შორის ლიმონის ზეთიც, რაც განაპირობებს ლიმონიოს სასიამოვნო სუნს. აქვს ერთი ასიმეტრული ნახშირბადატომი, რის გამოც არსებობს ორი ენანტიომერისა და მათი რაცემატის სახით. **D** – ლიმონენი გვხვდება ლიმონის ზეთში, ხოლო L – ლიმონენი – ნაძვის წიწვებში.



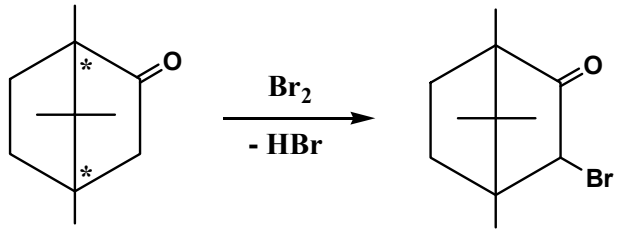
ლიმონენი

მონოციკლური ტერპენების კიდევ ერთი წარმომადგენელია **მენთოლი,** რომელიც პიტნის სუნის მქონე გამჭვირვალე წყალში მცირედ ხსნადი კრისტალური ნივთიერებაა. შედის პიტნის ეთერზეთების შემადგენლობაში, აქვს ანტისეპტიკური, დამაწყნარებელი და სუსტი ტკივილგამაყუჩებელი მოქმედება. მენთოლი მრავალი სამკურნალო პრეპარატის შემადგენელი კომპონენტია. მაგალითად, მისი 25 %-იანი ხსნარი იზოვალერიანმჟავას მეთილეთერში აწყნარებს ცენტრალურ ნერვულ სისტემას და ზომიერად აფართოებს სისხლძარღვებს (პრეპარატი **ვალიდოლი).**



მენთოლი

ბიციკლურ ტერპენებს მიეკუთვნება α–პინენი და ქაფური. **α–პინენი** სკიპიდარის ძირითადი შემადგენელი კომპონენტია. **ქაფური** სპეციფიკური სუნის მქონე, წყალში მცირედხსნადი თეთრი ფერის კრისტალური ნივთიერებაა. იგი ძველთაგანვე გამოიყენებოდა გულის მუშაობის სტიმულატორად. ამჟამად მის ხსნარებს სხვადასხვა მცენარეულ ზეთებში იყენებენ კომპლექსური თერაპიისათვის მწვავე და ქრონიკული გულის უკმარისობის, ფილტვების ანთებისას სუნთქვის შეზღუდვისა და სხვადასხვა ინტოქსიკაციების დროს. მის მოლეკულაში ორი ასიმეტრული ნახშირბადატომია და, აქედან გამომდინარე, მოსალოდნელია ოთხი სტერეოიზომერის არსებობა. მაგრამ მოლეკულური სისტემის სიხისტის გამო ცნობილია მხოლიდ ორი სტერეოიზომერი – მარჯვნივმბრუნავი (+) და მარცხნივმბრუნავი (–). მათ თერაპიული ზემოქმედების უნარით მსგავსია. ბრომთან მოქმედებისას ხდება ჩანაცვლება კარბონილის ჯგუფის მიმართ α-მდგომარეობაში და წარმოიქმნება ბრომქაფური.



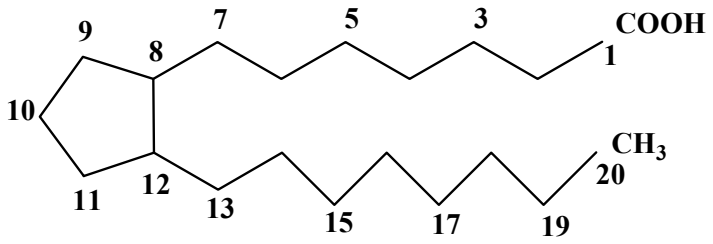
ქაფური **ბრომქაფური**

ბრომქაფური აუმჯობესებს გულის მუშაობას, აწყნარებს ცენტრალურ ნერვულ სისტემას და გამოიყენება მომატებული ნერვული აღგზნებადობის, ნევროსტენიისა და გულის ნევროზის დროს.

1.5. პროსტაგლანდინები და თრომბოქსანები

პროსტაგლანდინები და თრომბოქსანები – ლიპიდური ბუნების ბიორეგულატორებია, რომლებიც პოლიენური ცხიმოვანი მჟავების ოქსიგენირებულ წარმოებულებს წარმოადგენს, ნახშირბადოვან ჯაჭვში შეიცავს ხუთ ან ექვსწევრიან ციკლს. აღმოჩენილია პრაქტიკულად ყველა ძუძუმწოვართა ქსოვილებში და ახასიათებს მაღალი და მრავალმხრივი ფიზიოლოგიური აქტივობა. ქიმიური თვალსაზრისით შეიძლება განვიხილოთ 20 ნახშირბადატომის შემცველი ციკლური ცხიმოვანი მჟავას – **პროსტანმჟავას** წარმო-

ებულებად, რომელიც ბუნებაში თავისუფალი სახით არ არსებობს, მაგრამ მიღებულია სინთეზური გზით.



პროსტანმჟავა

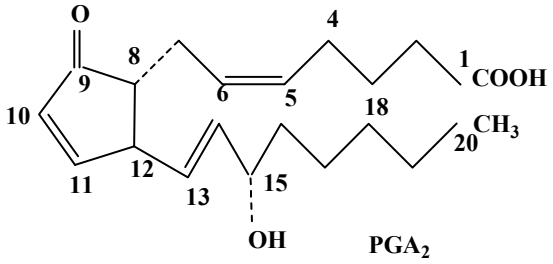
30-იან წლებში (XX საუკუნის) რ. კურცროკის (გინეკოლოგი) და ჩ. ლიბის (ფარმაკოლოგი) მიერ ადამიანის სათესლე სითხეში აღმოჩენილ იქნა ფაქტორი, რომელიც იწვევდა საშოს გლუვი კუნთების მკვეთრ შეკუმშვას ან მოდუნებას. მოგვიანებით უ. ფონ ეილერმა (შვეცია) და მ. გოლდბლატმა (დიდი ბრიტანეთი) გაარკვიეს, რომ ცხოველებში შეყვანისას ხდებოდა არა მარტო გლუვი კუნთების სტიმულირება, არამედ არტერიული წნევის ცვლილებაც. ამ ახალი ფაქტორის ქიმიური ბუნების შესწავლით, უ. ფონ ეილერმა იგი მიაკუთვნა ლიპიდების კლასს და მას უწოდა პროსტაგლანდინი (PG). ფონ ეილერი თვლიდა, რომ ეს ნივთიერება წარმოიქმნებოდა წინამდებარე (ლათ. prostata) ჯირკვალში, თუმცა შემდგომში აღმოჩნდა, რომ პროსტაგლანდინებს თითქმის ყველა ორგანოსა და ქსოვილის უჯრედები გამოიმუშავებს.

პროსტაგლანდინების სტრუქტურის კვლევა დაკავშირებულია შვედი მეცნიერის ს. ბერგსტრომის სახელთან. მან დაადგინა, რომ პროსტაგლანდინები წარმოიქმნებიან არაქიდონის მჟავას ფერმენტული დაჟანგვის შედეგად. ამ აღმოჩენიდან გამომდინარე, პროსტაგლანდინები, რომლებიც პრეპარატიულად მიიღება ბიოსინთეზის გზით, ადვილად ხელმისაწვდომი ხდება ბიოლოგიური კვლევებისათვის, რამაც საშუალება მისცა მეცნიერებს შეესწავლათ მათი ფიზიოლოგიური მოქმედების მრავალმხრივი ასპექტები. იმავდროულად დაიწყო მუშაობა პროსტაგლანდების ქიმიური სინთეზისა, რაშიც მნიშვნელოვანი წვლილი შეიტანა ე. კორმა (აშშ).

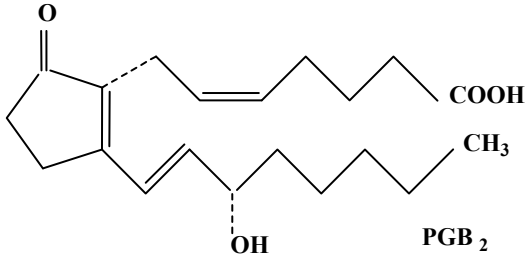
1976 წ. ჯ. ვეინის (დიდი ბრიტანეთი) და ბ. სამუელსონის (შვეცია) მიერ აღმოჩენილ იქნა არაქიდონის მჟავას ახალი მეტაბოლიტები – **პროსტაციკლინი** (PGI_2) და თრომბოქსანი A_2 (TXA_2), რომელთაც ასევე ახასიათებდათ მაღალი ბიოლოგიური აქტიურობა.

დღეისათვის ცნობილია პროსტაგლანდინების 10 – (A, B, C, D, E, F, G, H, I, J) და თრომბოქსინების 2 ტიპი (A და B). ყველა პროსტაგლანდინის შემადგენლობაში შედის ჟანგბადშემცველი ფუნქციური ჯგუფის მტარებელი ციკლოპენტანის ბირთვი, ხოლო ტრომბოქსანებისათვის დამახასიათებელია ტერტაჰიდროპირანული ციკლი. პროსტაგლანდინები და ტრომბოქსანები – კარბონის მჟავებია, და მე-15 ნახშირბადატომთან შეიცავს ალილური ჰიდროქსილის ჯგუფს. მოლეკულაში ორმაგი ბმის რაოდენობას აღნიშნავენ ინდექსებით 1, 2 და 3. F პროსტაგლანდინებში დამატებით მიუთითებენ C-9-

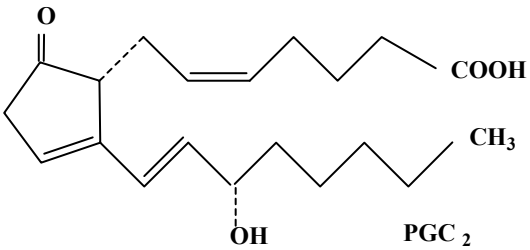
თან არსებული ჰიდროქსილის ჯგუფის კონფიგურაციას (α ან β). ქვემოთ მოყვანილია ზოგიერთი პროსტაგლანდინის ფორმულა:



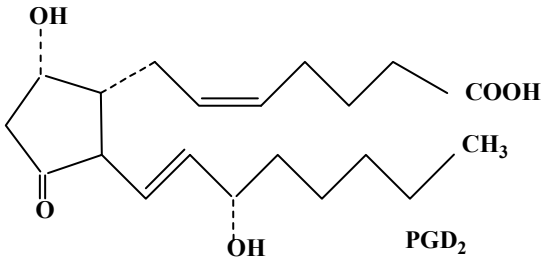
PGA$_2$



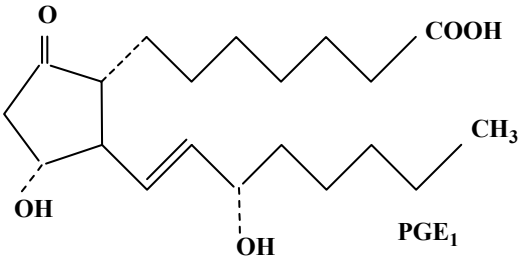
PGB $_2$



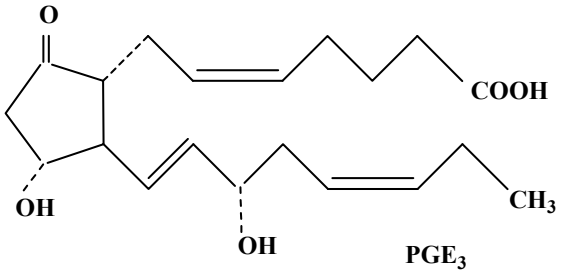
PGC $_2$



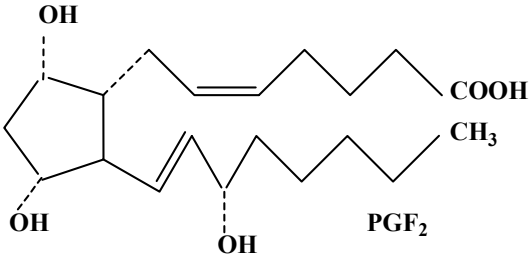
PGD$_2$



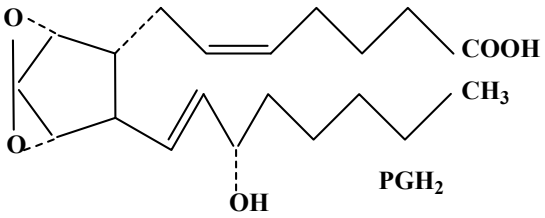
PGE$_1$



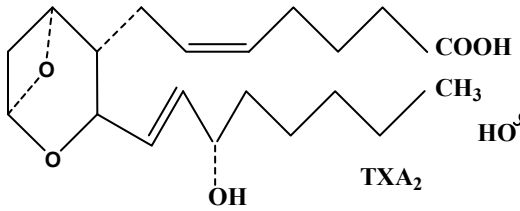
PGE$_3$



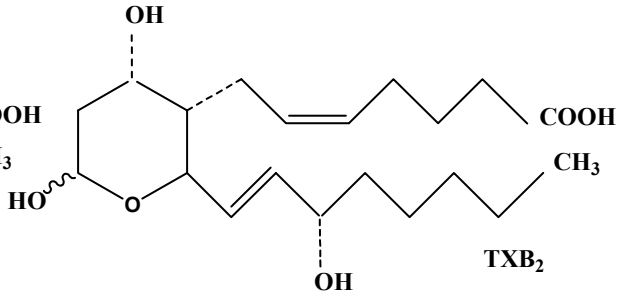
PGF$_2$



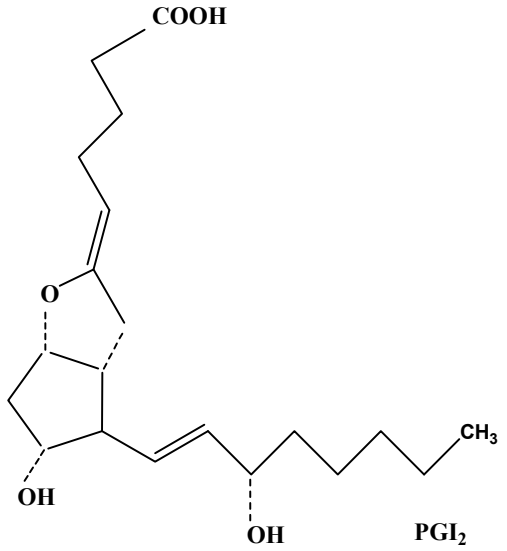
PGH$_2$



TXA$_2$



TXB$_2$



და ა.შ.

პროსტაგლანდინები და თრომბოქსანები – საკმაოდ რეაქციისუნარიანი ნაერთებია. ზოგიერთი მათგანი, მაგალითად PGA_2, PGH_2, TXA_2, მოქმედებს სისხლის პლაზმის კომპონენტებთან, კერძოდ, ალბუმინთან, რითაც კარგავს ბიოლოგიურ აქტიურობას, მაგრამ საპირისპიროდ, PGI_2 სტაბილიზირდება ალბუმინით. პროსტაგლანდინების და თრომბოქსანების ქიმიური არასტაბილურობა დაკავშირებულია მათში ალილური ჰიდროქსილის ჯგუფის არსებობაზე, რომელიც შედარებით ადვილად განიცდის ეპიმერიზაციას, დაჟანგვას ან წყდება, რის გამოც პროსტაგლანდინების შემცველი სამკურნალო პრეპარატები კარგავს აქტიურობას. პროსტაგლანდინების ქიმიური სინთეზი საკმაოდ რთული პროცესია.

პროსტაგლანდინებისათვის დამახასიათებელია ბიოლოგიური მოქმედების საკმაოდ ფართო სპექტრი, უზრუნველყოფს ფიზიოლოგიური პროცესების ნორმალურ მიმდინარეობას, იწვევს გლუვი კუნთების სტიმულირებას, არტერიული წნევის ცვლილებას, კუჭის სეკრეციის დამუხრუჭებას, მშობიარობის პროცესის სტიმულირებას და ა.შ. ორგანიზმში მრავალი პათოლოგიური პროცესის (ანთება, ბრონქიალური ასთმა, სიმსივნეები) მიმდინარეობა აგრეთვე პროსტაგლანდინებთანაა დაკავშირებული. აღსანიშნავია, რომ პროსტაგლანდინების სპეციფიკური ეფექტები მჟღავნდება 10^{-13}–10^{-15} M კონცენტრაციის პირობებში, თუმცა ბიოლოგიურ სითხეებში მათი შემცველობა რამდენიმე რიგით მაღალია. ამ ნაერთების ასეთი დაბალი კონცენტრაციებით მოქმედების უნარი გვაძლევს საფუძველს განვიხილოთ ისინი არა მარტო როგორც ლოკალური ბიორეგულატორები, არამედ როგორც ცირკულირებადი ჰორმონებიც, რომლებიც აუცილებელია ცალკეული ორგანოს, ქსოვილის და მთელი ორგანიზმის ფუნქციის რეგულირებისათვის.

პროსტაციკლინები (PGI) ორგანიზმში პროსტაგლინდინებიდან მიიღება. მათი მოლეკულები ციკლოპენტანის გარდა დამატებით ერთ ციკლს შეიცავს. პროსტაციკლინი PGI_2 გამომუშავდება სისხლძარღვების კედლების მიერ და აინჰიბირებს თრომბოციტების აგრეგაციის პროცესს. პროსტაციკლინები დიდი რაოდენობით წარმოიქ-

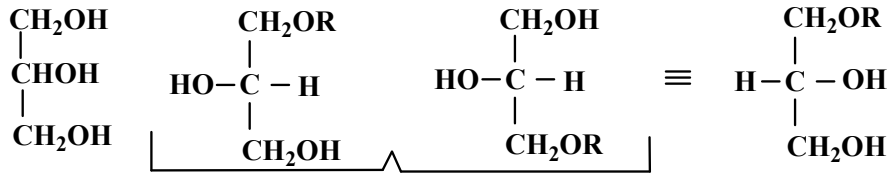
მნება გულის კუნთშიც და აძლიერებს ჰეპარინის ანტიკოაგულანტურ თვისებას, ასევე ახასიათებს ჰიპოტენზიური მოქმედება.

პროსტაგლანდინებისა და პროსტაციკლინებისაგან განსხვავებით თრომბოქსანების (TX) მოლეკულებში როგორც აღინიშნა, გვხვდება ტეტრაჰიდროპირანული ციკლი. პირველად ისინი აღმოაჩინეს თრომბოციტებში, საიდანაც წარმოიშვა სახელწოდებაც (დაბოლოება – ოქსანი ციკლში ჟანგბადატომის არსებობაზე მიუთითებს). პროსტაციკლინების საპირისპიროდ, თრომბოქსანები ხელს უწყობს თრომბოციტების აგრეგაციას და სისხლის შედედებას.

1.6. ლიპიდების სტერეოქიმია და ნომენკლატურა

ბუნებრივი ლიპიდები წარმოდგენილია როგორც გლიცერინის წარმოებულები. ლიპიდების სხვადასხვაგვარი აგებულების გამო, ერთიანი ნომენკლატურის ჩამოყალიბება საკმაოდ სერიოზულ სირთულეებთან იყო დაკავშირებული. ამიტომ მიზანშეწონილია, განვიხილოთ ლიპიდების ცალკეული კლასების ნომენკლატურა.

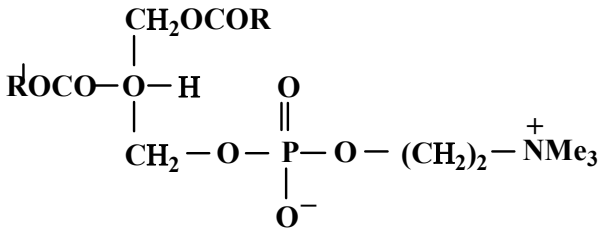
გლიცეროლიპიდები და გლიცეროფოსფოლიპიდები. გლიცერინის მოლეკულაში C2 ნახშირბადის ატომი დაკავშირებულია ორ ერთნაირ ატომთა ჯგუფთან – CH_2OH და მას (C2) ეწოდება ფსევდოასიმეტრული, ანუ მეზოატომი. CH_2OH ჯგუფში სხვადასხვა ჩამნაცვლებლების შეტანით, ფსევდოატომი ხდება ასიმეტრული და ნივთიერებას ექნება ორი ენანტიომერი. ანალოგიური სიტუაციაა შენარჩუნებული სხვადასხვა ჩამნაცვლებლების მქონე დი და ტრიჩანაცვლებულ გლიცერინში. C1 და C3 მდებარეობა ჩანაცვლებულ გლიცერინში არაიდენტურია. მონოჩანაცვლებული გლიცერინები (C1 ან C3) ენანტიომერებია. ეს იყო მიზეზი ლიპიდების რაციონალური ნომენკლატურის ხანგრძლივი ძიებისა.



გლიცერინი **ენანტიომერები**

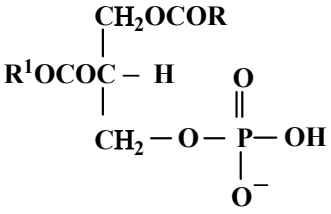
1968 წელს შემოთავაზებულ იქნა გლიცერინის წარმოებულების JUPAC-ის ნომენკლატურა, რომელიც დაფუძნებულ იქნა ხირშმანის სტერეოსპეციფიკურ დანომვრაზე – sn (სტერეოსპეციფიკური ნუმერაცია). ამ ნომენკლატურის თანახმად, თუ C2-თან მდებარე ჰიდროქსილის ჯგუფი (ფიშერის პროექციით) მდებარეობს მარცხნივ, მაშინ C2-ის ზემოთ მდებარე ნახშირბადის ატომი ინომრება 1-ით, ხოლო ქვემოთა ატომი – 3-ით. სხვადასხვა ჩამნაცვლებლების დროს, მიეთითება, რომელ ნახშირბადთან არის ჩანაცვლებული. მაგალითად, sn-გლიცერო-1-ფოსფატი და sn-გლიცერო-3-ფოსფატი წარმოადგენენ ოპტიკურ ანტიპოდებს. ანალოგიური სიტუაციაა 1,2- და 2,3-დი-0-აცილ-sn-გლიცერინში. ყველა ბუნებრივი გლიცეროფოსფოლიპიდი წარმოადგენს sn-გლიცერო-3-ფოსფატის წარმოებულებს. ამჟამად სწორედ ეს ნომენკლატურა იხმარება უმრავლეს შემთხვევაში.

ფოსფატიდილქოლინის მაგალითზე შეიძლება განვიხილოთ მისი დასახელება სხვადასხვა ნომენკლატურის გამოყენებით.

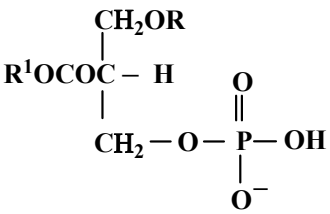


ამ სისტემების – L-α-ფოსფატიდილქოლინი (L-α-ლეციტინი), L-3-ფოსფატიდილ-ქოლინი (D-1-ფოსფატიდილქოლინი), 3-ფოსფატიდილქოლინი, 3-sn-ფოსფატიდილ-ქოლინი (1,2-დი-0-აცილ-sn-გლიცერო-3-ფოსფოქოლინი) შედარებისას უპირატესობა აღმოაჩნდა სტერეოსპეციფიკურ ნუმერაციას.

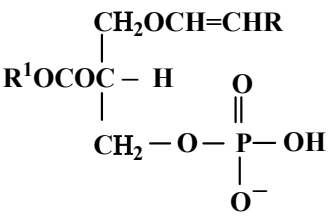
ლიპიდების ნომენკლატურა, რომელიც მოწოდებულ იქნა JUPAC-ის კომისიის მიერ, ითვალისწინებს სამი ტიპის ტერმინს ჩანაცვლებული გლიცეროფოსფატებისათვის: აცილური ჯგუფების შემცველობის დროს – **ფოსფატიდური მჟავა** (წარმოადგენს ცხოველური, მცენარეული და ბაქტერიალური უჯრედების მემბრანის აუცილებელ კომპონენტს), ალკილის ჯგუფის შემცველობის დროს – **პლაზმალინის მჟავა** (აღმოჩენილია ცხოველური ორგანიზმის ქსოვილებში), ალკენილის ჯგუფის შემცველობის დროს – **პლაზმენილის მჟავა** (მისი შემცველობა ადამიანის ორგანიზმში 22%-ია. განსაკუთრებით დიდია მისი რაოდენობა ნერვულ ქსოვილებში, თავის ტვინში, გულის კუნთში. ნაკლები რაოდენობითაა მიკროორგანიზმებში და მცენარეებში).



ფოსფატიდური მჟავა

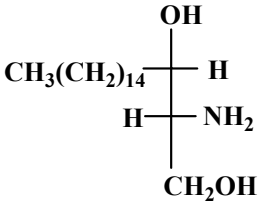


პლაზმანილის მჟავა

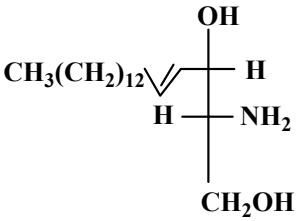


პლაზმენილის მჟავა

იმ შემთხვევაში, როდესაც მოლეკულის შემადგენლობაში არ შედის გლიცერინი, მაგალითად, სფინგოლიპიდებში, მათ ნომენკლატურაში ძირითადად ორი დასახელებაა შემოტანილი: **სფინგანინი** – როდესაც მოლეკულა ნაჯერია და **სფინგოზინი** – როდესაც მოლეკულა უჯერია.



სფინგანინი

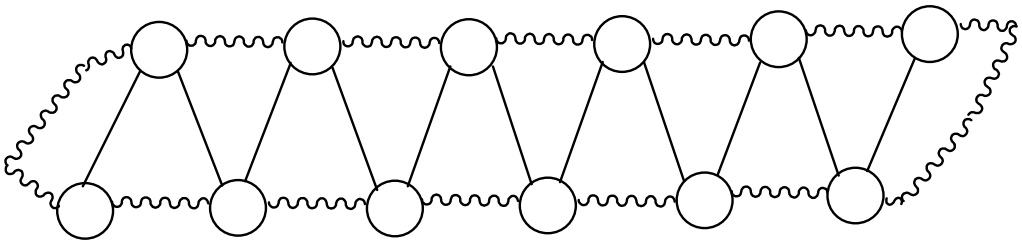


სფინგოზინი

იმის მიხედვით, თუ რომელი რადიკალებია ჩანაცვლებული NH_2-თან და CH_2OH-თან, შესაბამისად, დასახელებას ემატება სფინგანინი ან სფინგოზინი. სფინგოლიპიდებში სფინგოზინური ფუძე ამიდურ ჯგუფითაა დაკავშირებული ცხიმოვან მჟავებთან. მიღებულმა ნაერთებმა მიიღეს **ცერამიდის** სახელწოდება.

1.6.1. ლიპიდების სივრცითი აგებულება

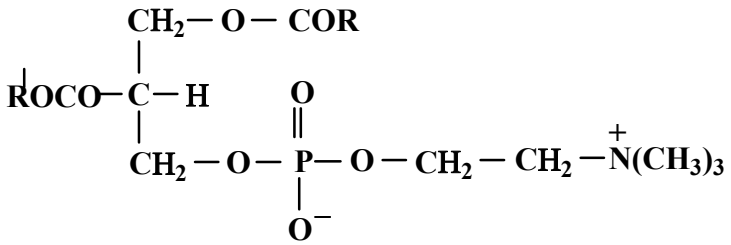
რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მონაცემებით, უმაღლესი ცხიმოვანი მჟავები წარმოდგენილია ზიგზაგისებური სტრუქტურით, სადაც ნახშირბადის ატომები ერთმანეთთან თანაბარი მანძილითაა დაშორებული და მოთავსებული არის ორ პარალელურ შრეს შორის.



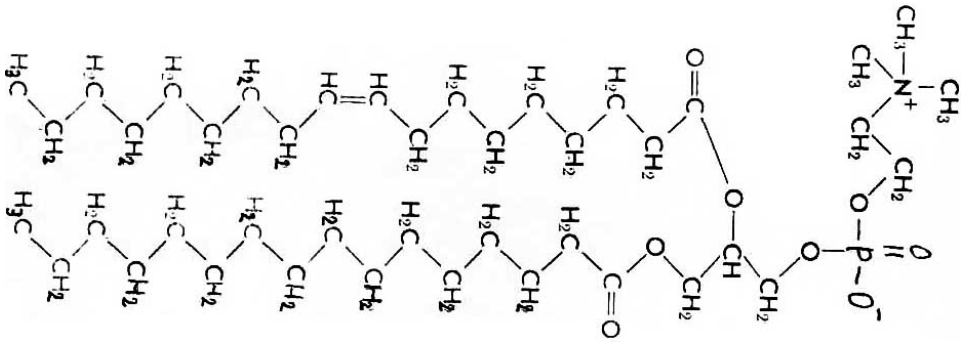
კუთხე C – C ბმას შორის ტეტრაედრულზე ($109^0 28'$) მეტია და არის $110\text{-}114^0$.

ამჟამად ფოსფოლიპიდების სივრცითი სტრუქტურა კარგად არის შესწავლილი კვლევის სხვადასხვა მეთოდით, კერძოდ, რენდგენოსტრუქტურული ანალიზით, ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსით (ბმრ ^{13}C) და პროტონულ-მაგნიტური რეზონანსი (პმრ ^{1}H).

რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით დადგენილია, რომ დიაცილფოსფატიდილქოლინში მოლეკულის დიაცილგლიცერინული ნაწილი ერთნაირ კონფიგურაციას შეიცავს და აქ აცეტილური ნარჩენები ერთმანეთის მიმართ პარალელურადაა განლაგებული, ხოლო O-C-C-N პოლარული ნაწილი, სადაც ამონიუმის ჯგუფის დადებითად დამუხტული იონი და ამავე დროს ფოსფორმჟავას ანიონური ნაწილია მოთავსებული, პერპენდიკულარულადაა განლაგებული გლიცერინულ ნაწილთან.



დიაცილფოსფატიდილქოლინი



ასეთი კონფიგურაცია ბუნებრივი ფოსფოლიპიდების უმრავლესობისათვის უნივერსალურია (ბუნებრივ მემბრანებში, კრისტალებში, მიცელებში).

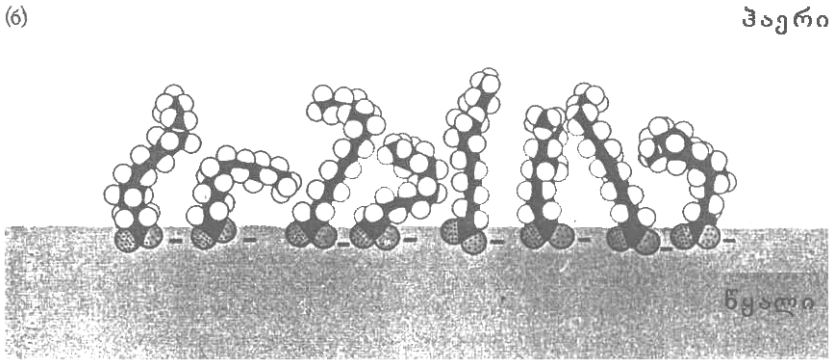
1.6.2 ლიპიდური მიცელები. ლიპიდების მონომოლეკულური შრეების წარმოქმნა

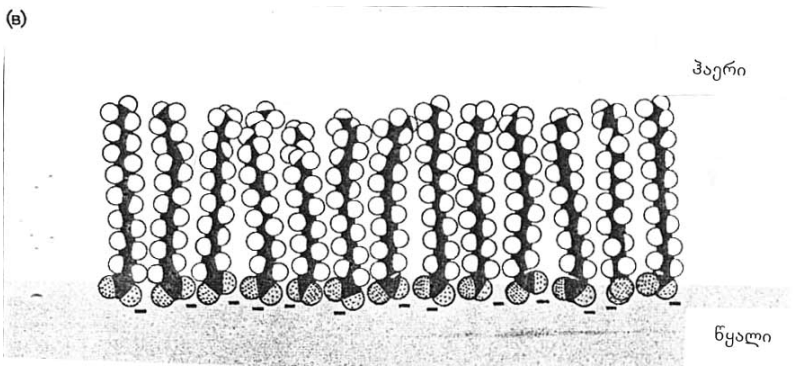
წყალხსნარებში პოლარული ლიპიდები განიცდის დისპერსიას და წარმოქმნის მიცელებს. ასეთ მიცელებში ლიპიდების ნახშირწყალბადოვანი ნაშთი წყალთან კონტაქტში არ იმყოფება და წარმოქმნის ჰიდროფობურ ფაზას, ხოლო ჰიდროფილური ნაწილი განლაგდება წყლის ზედაპირზე.

მიცელები ზოგჯერ შეიცავს ათასამდე ლიპიდურ მოლეკულას. ამიტომ ასეთი ნაწილაკების მასა შეიძლება იყოს საკმაოდ დიდი.

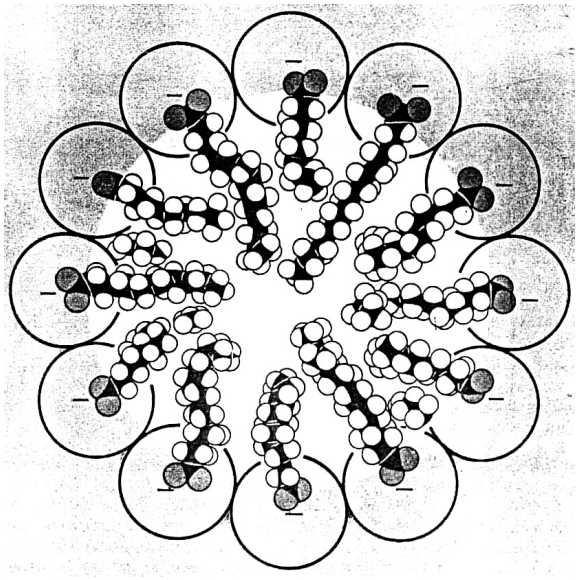
პოლარული ლიპიდები წყლის ზედაპირზე შეიძლება განლაგდეს როგორც მონომოლეკულური შრეები, სადაც მოლეკულის ჰიდროფილური ნაწილი მიმართული იქნება წყლისკენ, ხოლო ნახშირწყალბადების ნაშთი მოლეკულისა – შედარებით ჰიდროფობური ჰაერის ფაზისაკენ (სურ.1).

ფოსფოლიპიდები ადვილად წარმოქმნის არა მარტო მონომოლეკულურ, არამედ ბიმოლეკულურ შრეებსაც, სადაც ნახშირწყალბადოვანი კუდები მიმართულია შრის შიგნით და წარმოქმნის უწყვეტ ნახშირწყალბადოვან ფაზას, ხოლო ჰიდროფილური თავები მოთავსებულია შრის ორივე მხრიდან გარეთ და ურთიერთმოქმედებს წყალთან (სურ.2).





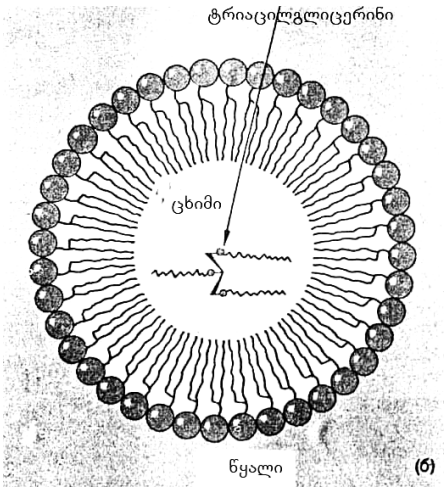
სურ.1. მონოშრე წყალი/ჰაერის
გამყოფ ზედაპირზე

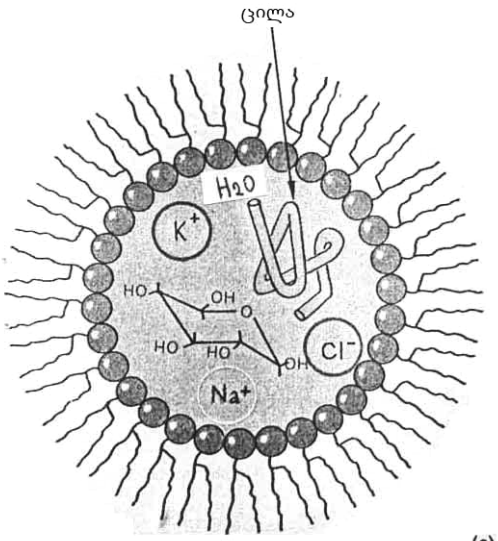


სურ.2. ლიპიდური მიცელის
სტრუქტურა წყალში

1.6.3. ლიპიდური მიცელების სტრუქტურა ორგანულ გამხსნელებში

გამხსნელის ბუნებასთან დაკავშირებით, ლიპიდები იძლევა ან ჩვეულებრივი ტიპის მიცელებს, ან ე.წ. „ამობრუნებულ“ მიცელებს. „ამობრუნებულ“ მიცელებში, რომლებიც არსებობენ ისეთ გამხსნელებში, როგორიცაა ბენზოლი, ჰექსანი და სხვა, ლიპიდების მოლეკულებს აქვს განსხვავებული ორიენტაცია: მათი ჰიდროფობური ჯაჭვი მიმართულია გამხსნელის მიმართულებით, ხოლო პოლარული ნაწილი წარმოქმნის მიცელის ცენტრალურ ჰიდროფილურ უბანს. „ამობრუნებული“ მიცელების წარმოქმნა შედარებით გაადვილებულია არაპოლარულ გამხსნელებში მცირე რაოდენობის წყლის დამატებით (სურ.3).





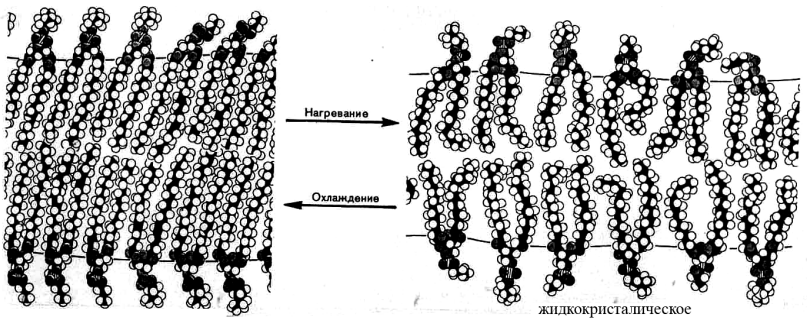
ორგ. გამხსნელი

სურ. 3. „ამობრუნებული" მიცელა (ორგ. გამხსნელი + წყალი)

არაპოლარული ორგანული გამხსნელით გარემოცული „ამობრუნებული" მიცელის პოლარული უბანი წარმოადგენს ბიოლოგიურ მემბრანებში ფერმენტის რეგულაციის მექანიზმების შესწავლის საუკეთესო მოდელს.

1.6.4. თხევადი კრისტალები

ლიპიდური ბიშრე შეიძლება იმყოფებოდეს ძირითადად ორ ფაზურ მდგომარეობაში – კრისტალურ (ანუ გელური) და თხევად-კრისტალურში. ხშირად მათ უწოდებენ „მყარს" ან „თხევადს". მათი ერთმანეთში გადასვლა ხორციელდება ლიპიდური მოლეკულების ნახშირწყალბადოვანი ჯაჭვების გალღობით ან გამოყინვით (სურ.4). ბიშრის გადასვლა კრისტალურიდან თხევად-კრისტალურში (ან პირიქით), მიმდინარეობს მკაცრად განსაზღვრულ ტემპერატურაზე, რომელიც დამახასიათებელია მოცემული ლიპიდისათვის და მას უწოდებენ გელი-თხევადი კრისტალების ფაზური გადასვლის ტემპერატურას (tg).



სურ.4

ლიპიდური ბიშრის გელური, ანუ „კრისტალური“ მდგომარეობა

ლიპიდური ბიშრის თხევად-კრისტალური მდგომარეობა

ფაზური გადასვლის ტემპერატურა დამოკიდებულია როგორც ლიპიდური მოლეკულის ნახშირწყალბადური ჯაჭფფგვის აგებულებაზე, ისე მათი პოლარული ნაწილის ბუნებაზე. როგორც წესი, რაც უფრო გრძელია მოლეკულის ნახშირწყალბადური ჯაჭვი, მით მაღალია ფაზური გადასვლის ტემპერატურა (ცხრილი 3).

ცხრილი 3

ზოგიერთი ფოსფოლიპიდის ფაზური გადასვლის ტემპერატურა

აცილური ჯაჭვის სიგრძე	**ფოსფოლიპიდები**	t_g (^{0}C)
12	დილაუროილფოსფატიდილქოლინი	0
14	დიმირისტოილფოსფატიდილქოლინი	23
16	დიპალმიტოილფოსფატიდილქოლინი	41
18	დისტეაროილფოსფატიდილქოლინი	58
18	1-სტეაროილ-2-ოლეოილფოსფატიდილქოლინი	2
18	დიოლეოილფოსფატიდილქოლინი	-22
14	დიმირისტოილფოსფსტიდილეთანოლამინი	51
16	დიპალმიტოილფოსფსტიდილეთანოლამინი	63
16	დიპალმიტოილფოსფატიდილსერინი	51

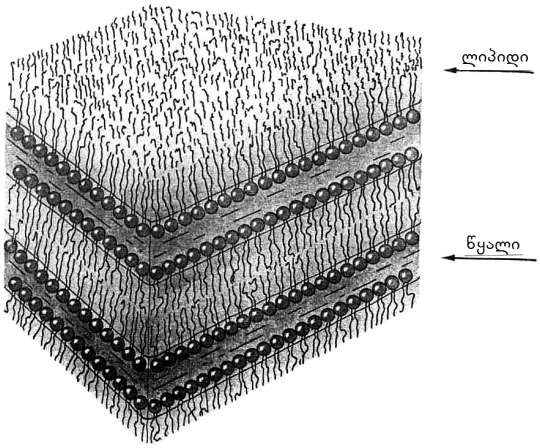
გერმანელმა მეცნიერმა რეინიტცერმა, სწავლობდა რა ქოლესტერინის ეთერებს, მოულოდნელად აღმოაჩინა, რომ ქოლესტერინბენზოატის ლღობის ტემპერატურის ზევით არსებობდა შუალედური ფაზა. ამ ნაერთის კრისტალები ლღვებოდა 149^0 ტემპერატურაზე მღვრიე სითხის წარმოქმნით, რომელიც 179^0 ტემპერატურაზე გარდაიქმნებოდა ჭეშმარიტ იზოტროპულ სითხედ. პროცესი შექცევადი აღმოჩნდა.

ლემანი ქოლესტერინბენზოატის ლღობის პროცესს აკვირდებოდა პოლარიზაციულ მიკროსკოპში. მან შეამჩნია, რომ მიღებულ მღვრიე სითხეს გააჩნია ოპტიკური ანიზოტროპია. შემდეგ ასეთივე თვისებები აღმოაჩნდა მრავალ სხვა ნივთიერებას, მათ შორის, ფოსფოლიპიდებსაც. ლემანმა ნივთიერების ახლად აღმოჩენილ მდგომარეობას თხევად-კრისტალური უწოდა. შემდეგში მოწოდებულ იქნა ტერმინი მეზოფაზა, რაც ნიშნავს შუალედურს. გარდა ამისა, შემოთავაზებულ იქნა ტერმინები: კრისტალური სითხე-

ები, თხევადი კრისტალები და ანიზოტროპული სითხეები. აქედან ყველაზე მართებულია ტერმინი – ანიზოტროპული სითხეები, ვინაიდან ყველა არსებული ჭეშმარიტი სითხე იზოტროპულია. მაგრამ ისტორიულად დიდი გავრცელება აქვს ტერმინს – თხევადი კრისტალები. თხევად-კრისტალური თვისებები გააჩნია შემდეგ ლიპიდებს: ფოსფატიდილქოლინს, სფინგომიელინს, ფოსფატიდილეთანოლამინს, მონოგლიცერიდებს და ქოლესტერინის რთულ ეთერებს.

ამჟამად ცნობილია თხევადი კრისტალების ორი ძირითადი ტიპი: **თერმოტროპული** და **ლიოტროპული.** თერმოტროპული თხევადი კრისტალები მიიღება მეზოგენური (ანუ თხევად-კრისტალური მდგომარეობის უნარის მქონე) ნივთიერების გაცხელებით, ხოლო ლიოტროპული თხევადი კრისტალები წარმოიქმნება ორი ნაერთის შერევით, რომელთაგან ერთი წარმოადგენს გამხსნელს (მაგალითად, წყალი).

უმეტეს შემთხვევაში, **ლიოტროპულ** თხევად კრისტალებს გააჩნია ლამელარული (ფენოვანი) სტრუქტურა. ამ დროს მოლეკულები განლაგებულია ბიშრეში ისე, რომ წყალში უხსნადი კუდები იხსნება ერთმანეთში, ხოლო მოლეკულის იონური ნაწილი – წყალში (სურ.5)



სურ.5. ლამელარული წყობა წყალი-ლიპიდის სისტემისა, რომელსაც წარმოქმნის ბიშრე

ლამელარული ფაზის სტრუქტურა შეიძლება დავადგინოთ რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით. შრის სისქე მოლეკულის გაორმაგებულ სიგრძეზე ნაკლებია და ტემპერატურისა და წყლის კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად მცირდება. შესაძლოა, ეს გამოწვეულია ნახშირწყალბადოვანი ჯაჭვის გაღუნვით ან შრეში მოლეკულების დახრილი განლაგებით. წყლის კონცენტრაციის გაზრდისას, ლამელარული სტრუქტურა შეიძლება გადავიდეს კუბურში, რადგან კრისტალზე წყლის მიმატებისას, კრისტალური წყობა ირღვევა, კუბურიდან გადადის ჰექსაგონალურში და ბოლოს მიიღება ჭეშმარიტი ხსნარი.

კუბური სტრუქტურა წარმოქმნილია სფეროს წყობის მქონე ამფიფილური მოლეკულებით. ჩვეულებრივ, კუბური სტრუქტურის დროს, მოლეკულის პოლარული თავები სფეროს ზედაპირზე ძევს, ხოლო მათი წყალში უხსნადი უბნები მიმართულია ცენტრისკენ.

ჰექსაგონალური სტრუქტურა წარმოადგენს ცილინდრული წყობის მქონე მოლეკულებს. მის სტრუქტურაში მოლეკულის წყალში უხსნადი ნაწილი მიმართულია ცილინ-

დრის ცენტრისაკენ, ხოლო იონური თავები განლაგებულია მის პერიფერიაზე, ცილინდრების გრძელი ღერძები პარალელურია.

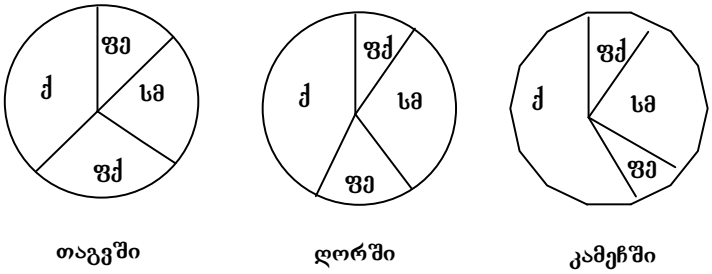
ფოსფოლიპიდების კრისტალებისათვის მოლეკულების წყობის ლამელარული ხასიათი საერთოა. თერმოტროპული თხევადი კრისტალები ხასიათდება პოლიმორფიზმით, ე.ი. თხევადი კრისტალი შეიძლება იმყოფებოდეს რამდენიმე თხევად-კრისტალურ ფაზაში. თერმოტროპული თხევადი კრისტალები გაცხელებისას (მყარი მდგომარეობიდან თხევადში გადასვლისას) გადის რამდენიმე მეზოფაზას.

მემბრანის ჩონჩხის სტრუქტურა განისაზღვრება ლიპიდების მოლეკულების წყობით. ლიპიდურ ბიშრესთან დაკავშირებულია მემბრანული ცილებიც, რომელთაგან ზოგიერთი ასრულებს ფერმენტულ ფუნქციას. უდავოა, რომ ლიპიდების ფიზიკური მდგომარეობის ცვლილება განაპირობებს ბიოლოგიური მემბრანების სტრუქტურისა და ფუნქციის ღრმა ცვლილებებს.

1.6.5. უჯრედული მემბრანის მოლეკულური კომპონენტები

როგორც ცნობილია, ბიოლოგიური მემბრანები მდიდარია ლიპიდებით, განსაკუთრებით ფოსფოლიპიდებით (პოლარული), რომლებიც შეადგენს მიტოქონდრიებისა (95%) და ერითროციტების (53%) მემბრანების მთავარ ლიპიდურ კომპონენტს. უმრავლესობა მემბრანისა შეიცავს შედარებით მცირე რაოდენობით ტრიაცილგლიცერინებს და სტერინებს. გამონაკლისს წარმოადგენს ცხოველთა უჯრედის მემბრანები, რომლებიც დიდი რაოდენობით შეიცავს ქოლესტერინს.

ექსპერიმენტული მონაცემებიდან გამომდინარეობს, რომ სხვადასხვა წარმოშობისა და დანიშნულების მქონე მემბრანებს ფოსფოლიპიდების სხვადასხვა თანაფარდობა ახასიათებს, რაც განაპირობებს მემბრანის ფუნქციის სხვადასხვაობას. ზოგადად, შეიძლება ლიპიდების რაოდენობა სხვადასხვა ცხოველში ასე წარმოვიდგინოთ (სურ. 6).



სურ. 6. ქ - ქოლესტერინი, ფე - ფოსფატიდილეთანოლამინი, ფქ - ფოსფატიდილქოლინი, სმ - სფინგომიელინი

ცხოველების კვებისას ლიპიდების სხვადასხვა ნარევით, ეს თანაფარდობები არ იცვლება.

1.7. ლიპიდების ქიმიური სინთეზი

კვლევითი და პრაქტიკული მიზნებისათვის, ლიპიდებს ჩვეულებრივ გამოყოფენ ბუნებრივი წყაროებიდან. მაგრამ უმეტეს შემთხვევაში აუცილებელია მათი ქიმიური სინთეზი. ამჟამად ლიპიდების ქიმიური სინთეზი წარმოადგენს ორგანული (ბიოორგანუ-

ლი) ქიმიის მნიშვნელოვან სფეროს. იმის გამო, რომ ლიპიდები ქიმიურად რთული აგებულების ნაერთებია და შეიცავს სხვადასხვა რადიკალს, მათი სინთეზი მოითხოვს ნატიფი ორგანული სინთეზის მეთოდების გამოყენებას. თითქმის ყველა კლასის ლიპიდების სინთეზისათვის, სხვადასხვა ჯგუფის დაცვის მიზნით, აუცილებელია ჩატარებულ იქნეს აცილირების, ალკილირების, ფოსფორილირების, გლიკოზილირების რეაქციები.

აცილირება. გლიცერინის ჰიდროქსილის ჯგუფების, ან სფინგოზინებში ამინის ჯგუფის აცილირება წარმოადგენს მეტად გავრცელებულ მეთოდს. მააცილირებელ აგენტად შეიძლება გამოყენებულ იქნეს თვით ცხიმოვანი მჟავები, მათი ჰალოგენანჰიდრიდები, ანჰიდრიდები, ეთერები და ა.შ.

ალკილირება. ამ მეთოდს იყენებენ მარტივი ეთერული ბმის შემცველი ლიპიდების სინთეზისათვის. მაალკილირებელ აგენტებად იყენებენ ალკილჰალოგენიდებს, პტოლუოლ, ან მეთანსულფომჟავას ალკილის ეთერებს, ასევე სპირტებს.

ფოსფორილირება. ფოსფოლიპიდების სინთეზისათვის იგი წარმოადგენს აუცილებელ ეტაპს. მაფოსფორილირებელ აგენტებად იყენებენ ფოსფორის მჟავას ანჰიდრიდს და ქლორფოსფატებს. ამ დროს დაცული უნდა იქნეს ყველა ის ჯგუფი, რომელიც არ ექვემდებარება ფოსფორილირებას. სინთეზის სირთულე იმაში მდგომარეობს, რომ სინთეზირებულ ფოსფოლიპიდებს მიდრეკილება აქვთ ჰიდროლიზის მიმართ და აგრეთვე ადვილად იჟანგებიან. მიუხედავად ამ სირთულეებისა, ამჟამად მაინც ღებულობენ ნებისმიერი სტრუქტურის ფოსფოლიპიდს.

გ ლ ი კ ო ზ ი ლ ი რ ე ბ ა. იგი ფართოდ გამოიყენება გლიკოლიპიდების სინთეზისათვის. გლიკოსფინგოლიპიდების სინთეზისათვის, როგორც წესი, კატალიზატორად იყენებენ ვერცხლისწყლის ციანიდს, რადგან ჩვეულებრივი კატალიზატორების გამოყენებისას (ვერცხლის კარბონატი ან ვერცხლის ოქსიდი – კენიგს-კნორის რეაქცია), ყველა შემთხვევაში, გამოიყოფა α- და β-ანომერების ნარევი.

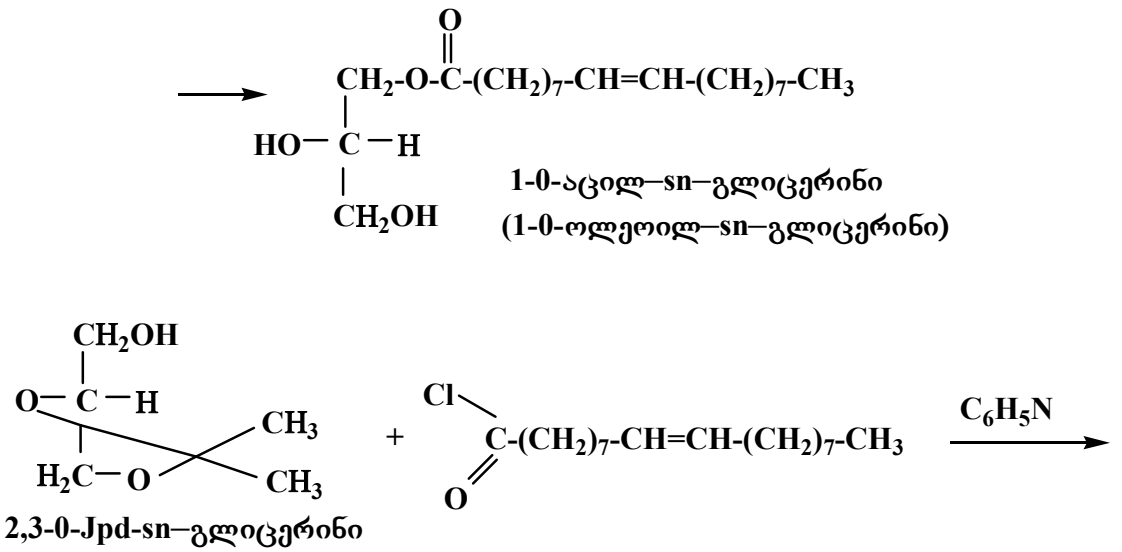
მაგალითისათვის განვიხილოთ სხვადასხვა კლასის ლიპიდების ცალკეული წარმომადგენელის სინთეზი:

1.7.1. მონოაცილგლიცერინები

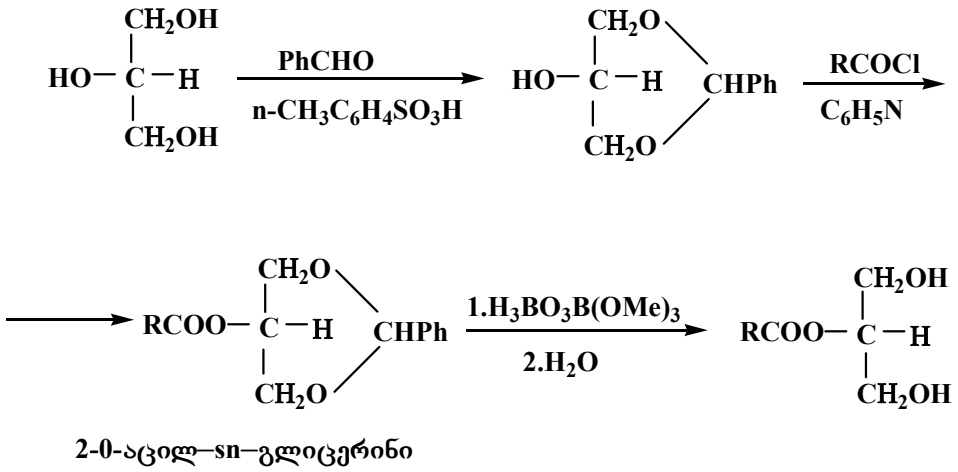
მონოაცილგლიცერინები მიიღება გლიცერინის ბენზილირებული ან იზოპროპილიდენწარმოებულის აცილირებით მჟავას ქლორანჰიდრიდებით.

განვიხილოთ 1- და 2-0-აცილგლიცერინების სინთეზის მეთოდები: პირველ შემთხვევაში გამოიყენება 2,3–0-იზოპროპილიდენწარმოებული, ხოლო მეორე შემთხვევაში – 1,3-0-ბენზილიდენწარმოებული (სქემა 1 და 2).

სქემა 1



სქემა 2

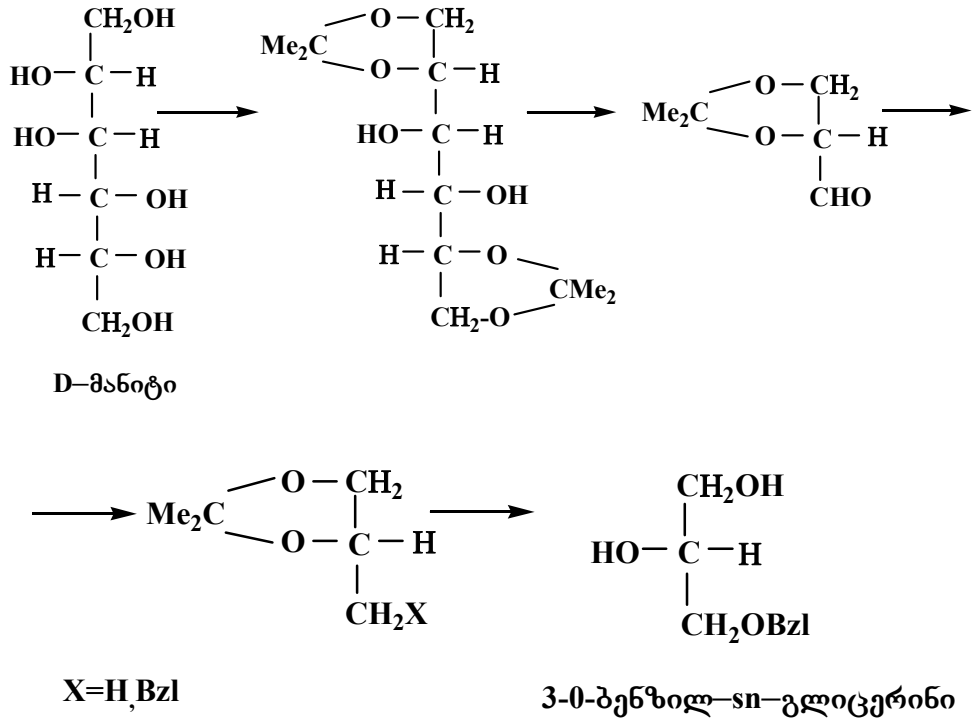


1.7.2. დიაცილ-SN-გლიცერინები

1,2-დიაცილგლიცერიდების სინთეზი დაკავშირებულია მთელ რიგ სიძნელეებ-თან, რაც აიხსნება გლიცერინის პირველი და მესამე ჰიდროქსილის ჯგუფის დიდ რეაქ-ციისუნარიანობაზე მე-2 ნახშირბადთან მდებარე ჰიდროქსილის ჯგუფთან შედარებით, აგრეთვე მე-2 მდგომარეობიდან აცილური ჯგუფების ადვილად მიგრაციაზე პირველ და მესამე მდგომარეობაში. როგორც აღმოჩნდა, ადრე აღწერილი 1,2-დიგლიცერიდების სინთეზის დროს (ქრომატოგრაფიული, სპექტრალური და ფერმენტატული ანალიზებით) მიიღებოდა 1,2- და 1,3-დიგლიცერიდების ნარევი. მოცემული მდგომარეობა მოითხოვდა განსაკუთრებულ მიდგომას 1,2-დიგლიცერიდების სინთეზისადმი, რომელიც თავიდან აიცილებდა ამ სირთულეებს.

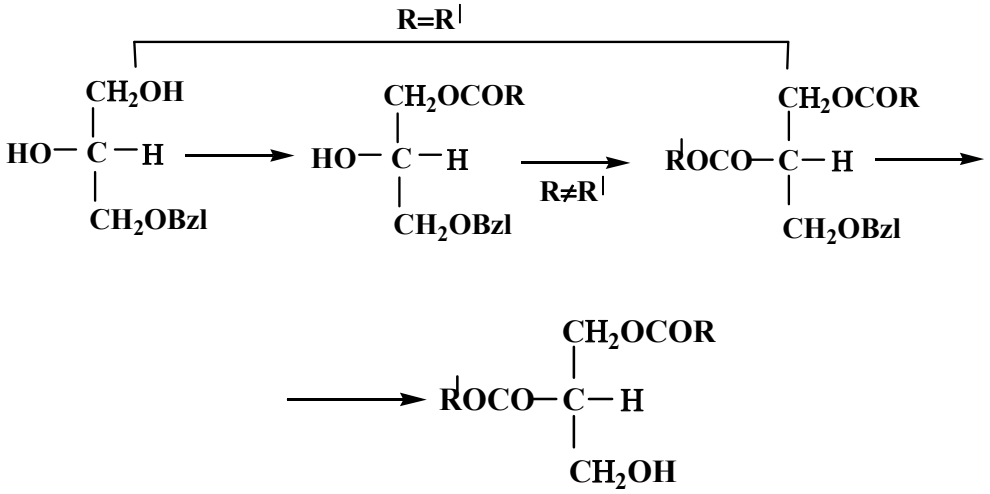
ყველაზე ხშირად 1,2-დიაცილ-sn-გლიცერინების სინთეზისათვის იყენებდნენ ბენზილურ მეთოდს. ამ მეთოდით 3-0-ბენზილ- sn-გლიცერინის სინთეზს აწარმოებდნენ D-მანიტიდან (სქემა 3).

სქემა 3



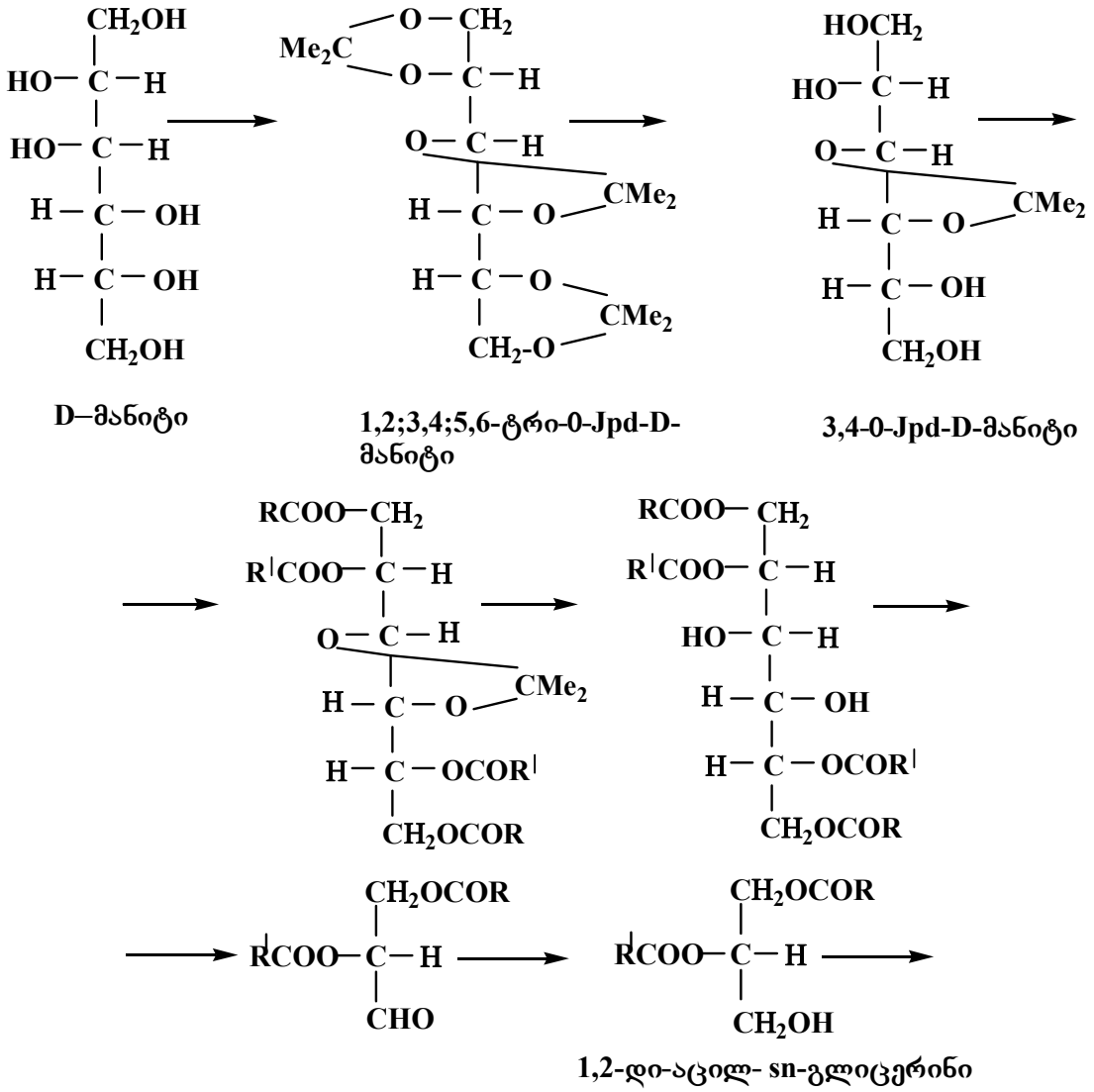
მიღებული 3-0-ბენზილ- sn-გლიცერინის აცილირებით და ბენზილის ჯგუფის მოცილებით, კატალიზური ჰიდრირებით, სინთეზირებულ იქნა 1,2-დიაცილ- sn-გლიცერინები (სქემა 4).

სქემა 4



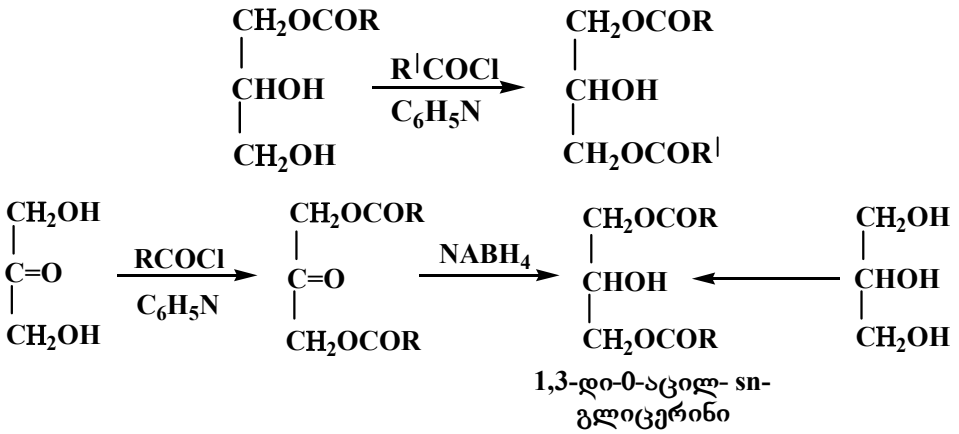
სხვა მრავალ მეთოდებთან ერთად, მოცემულია კიდევ ერთი მეთოდი 1,2-დი-0-აცილ-sn-გლიცერინების სინთეზისა, სადაც საწყის ნივთიერებად იყენებენ 3,4-0-იზოპროპილიდენ-D-მანიტს, რომელიც მიღებულია მანიტიდან 1,2; 3,4; 5,6-ტრი-0-იზოპროპილიდენ-D-მანიტის სინთეზის სტადიის შემდგომ ეტაპზე. 3,4-0-იზოპროპილიდენ-D-მანიტის აცილირებით წარმოქმნილი ტეტრააცილური წარმოებულის ფრთხილი მჟავური ჰიდროლიზით მიიღება დიოლი, რომლის დაჟანგვით ტყვიის ტეტრააცეტატით ან პერიოდატით წარმოიქმნება 1,2-დი-0-აცილ-sn-გლიცერალდეჰიდი, ხოლო ამ უკანასკნელის აღდგენით ნიკელის რენეის თანაობისას, ან ნატრიუმის ბორჰიდრიდით მიიღება 1,2-დი-0-აცელ-sn-გლიცერინი

სქემა 5



1,3-დი-0-აცილგლიცერიდების სინთეზს აწარმოებენ 1-0-აცილგლიცერინის პირდაპირი აცილირებით ან დიჰიდროქსიაცეტონიდან. პირველი მეთოდი დაკავშირებულია პირველადი სპირტული ჯგუფების დიდ რეაქციისუნარიანობასთან (სქემა 6).

სქემა 6



1.7.3. გლიკოლიპიდები

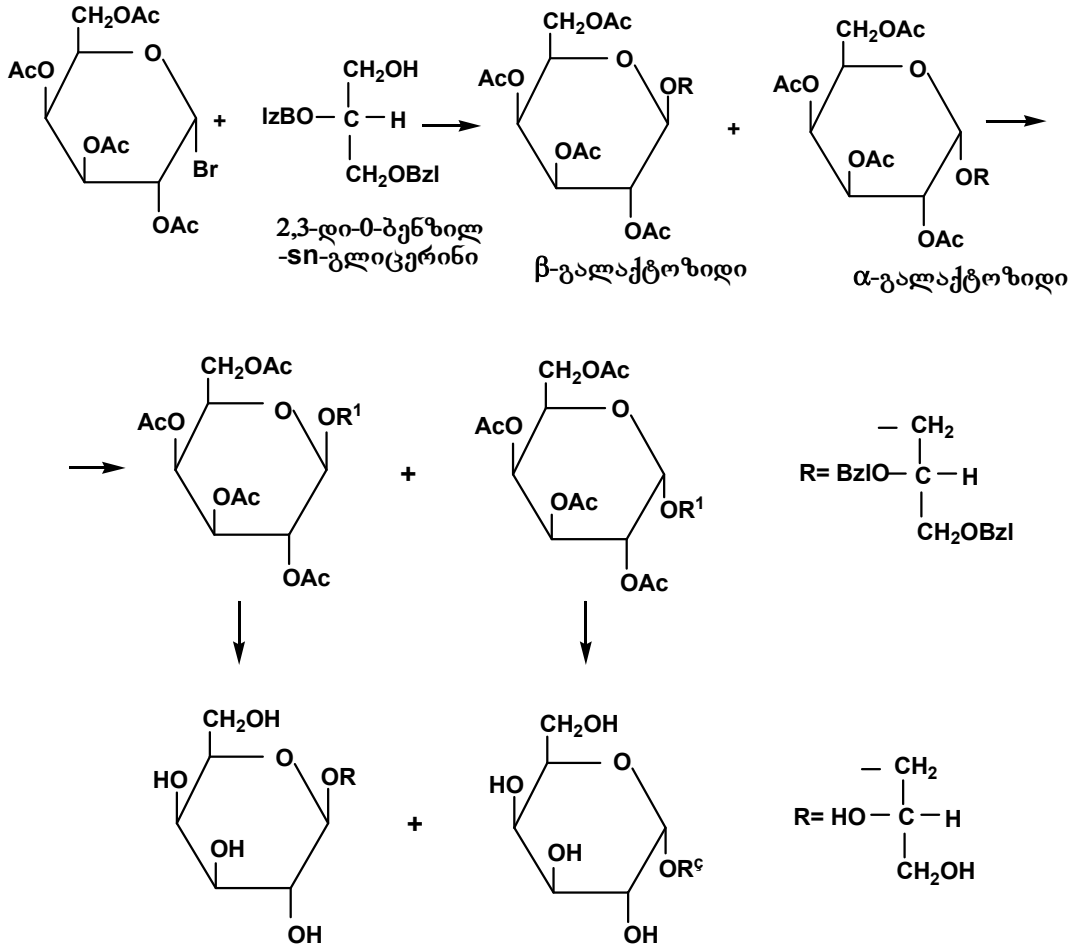
გლიკოლიპიდების სინთეზური მეთოდით მიღება ხასიათდება განსაკუთრებული სპეციფიკურობით, რაც გამოწვეულია მასში ნახშირწყლის ნაშთის არსებობით. ერთ-ერთ ძირითად მომენტს ამ სინთეზის დროს წარმოადგენს გლიკოზიდური ბმის წარმოქ-მნა გლიცერინსა (ან მისი აცილირებულ წარმოებული) და მონოსაქარიდს (ან ოლიგოსა-ქარიდი) შორის.

მონოგლიკოზილგლიცერინების წარმოებულების სინთეზი მოიცავს შემდეგ ეტა-პებს: ა) ნახშირწყლების აქტიური წარმოებულების (აცილ-, ან ალკილჰალოგენიდები, ორთოეთერები) სინთეზი: ბ) ამ უკანასკნელის გლიკოზილირება გლიცერინის წარმოე-ბულთან, რომელსაც ერთი ჰიდროქსილის ჯგუფი აქვს თავისუფალი; გ) დამცველი ჯგუ-ფების მოცილება გლიცერინულ ფრაგმენტებში; დ) გლიცერინის თავისუფალი ჰიდროქ-სილის ჯგუფის აცილირება (თუ აუცილებელია); ე) ნახშირწყლის ნარჩენში დამცველი ჯგუფების მოცილება.

გლიკოზილგლიცერინების წარმოებულთა სინთეზისათვის, უმეტეს შემთხვევაში იყენებენ კენიგს-კნორისა და ორთოეთერულ მეთოდს.

კ ე ნ ი გ ს – კ ნ ო რ ი ს მ ე თ ო დ ი. ამ მეთოდით მაღალი გამოსავლიანობით ღე-ბულობენ 1,2-ტრანს-გლიკოზილგლიცერინებს. 1958 წ. ე. ვიკბერგის მიერ მიღებულ იქნა გალაქტოზილგლიცერინების ყველა შესაძლო დიასტერეოიზომერები. გლიკოზილირება ჩატარებულ იქნა კენიგს-კნორის კლასიკური ვარიანტით ქლოროფორმის, ვერცხლის ოქ-სიდის, დრაიერიტისა და იოდის თანაობისას. 2,3-დი-0-ბენზილ-sn-გლიცერინის კონდენ-საციით აცეტობრომგალაქტოზასთან მიიღება β-გალაქტოზიდი (50-60%) და მისი ანომერი (1%-მდე). სქემა 7-ზე მოცემულია 1,2-ტრანს-გალაქტოზილგლიცერინის სინთეზი.

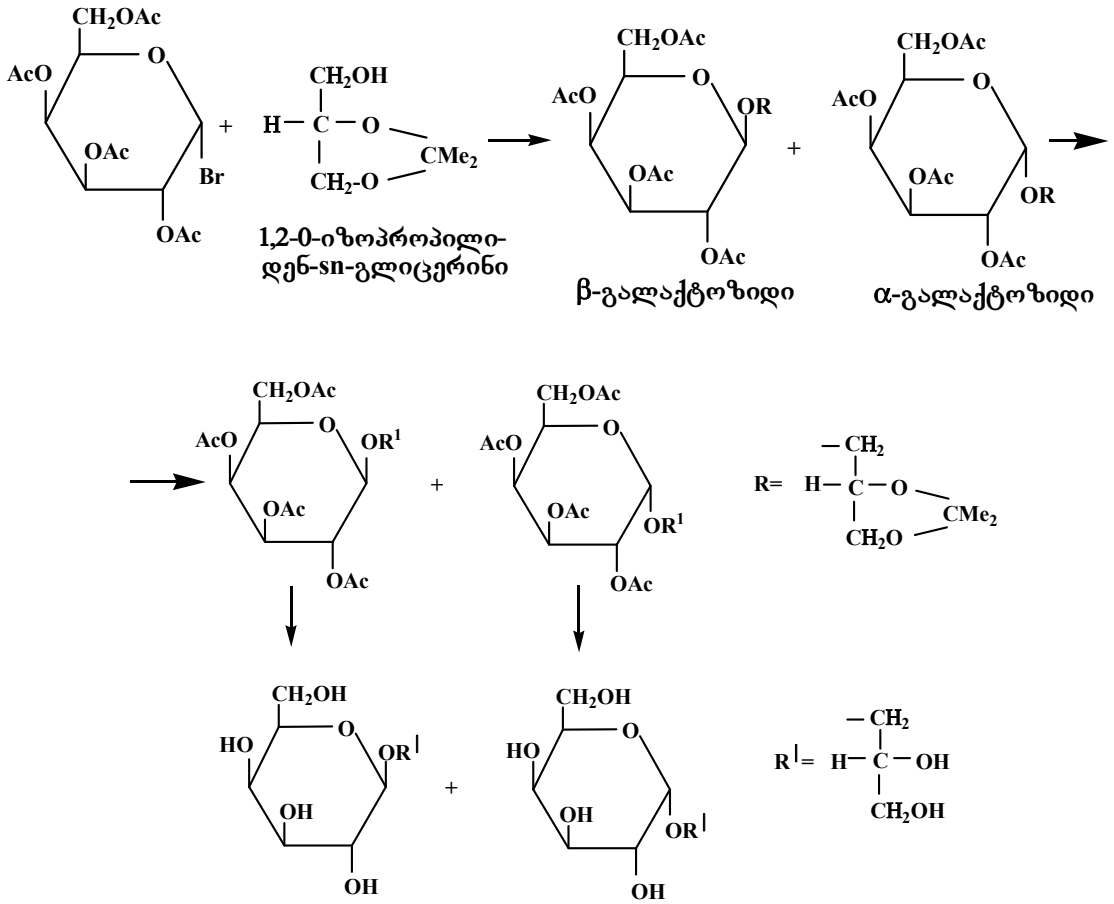
სქემა 7



გლიკოზილგლიცერინები წარმოადგენს O-გლიკოზიდებს, კენიგს-კნორის მეთოდი კი უნივერსალურს მათი სინთეზისათვის. იგი გულისხმობს აცილგლიკოზილჰალოგენიდების ურთიერთქმედებას ჰიდროქსილშემცველ ნაერთებთან (მათ შორის მარტივ სპირტებთანაც) ვერცხლის ოქსიდის ან კარბონატის თანაობისას. მაგალითად, ბრომაცეტოგლუკოზა ადვილად ურთიერთქმედებს სპირტებთან და ჰიდროქსილის ჯგუფის შემცველ სხვა ნაერთებთან, რის შედეგადაც წარმოიქმნება β-კონფიგურაციის გლიკოზიდები. ასევე ცნობილია ბრომაცეტოგლუკოზის კონდენსაციის რეაქცია ტეტრა-0-აცეტილ-α-D-გლუკოპირანოზასთან ვერცხლის ოქსიდის თანაობისას, რის შედეგადაც მიიღება ოქტა-0-აცეტილ-α-D-გენციობიოზა (დისაქარიდი).

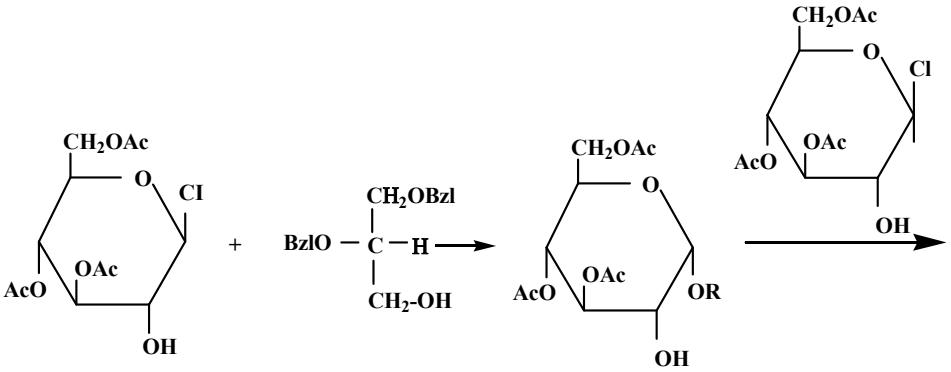
ანალოგიურად მიმდინარეობს 1,2-0-იზოპროპილიდენ-sn-გლიცერინის კონდენსაცია აცეტობრომგალაქტოზასთან, რის შედეგადაც მიიღება 1,2-ტრანს-β-გალაქტოზის იზოპროპილიდენ წარმოებული (სქემა 8).

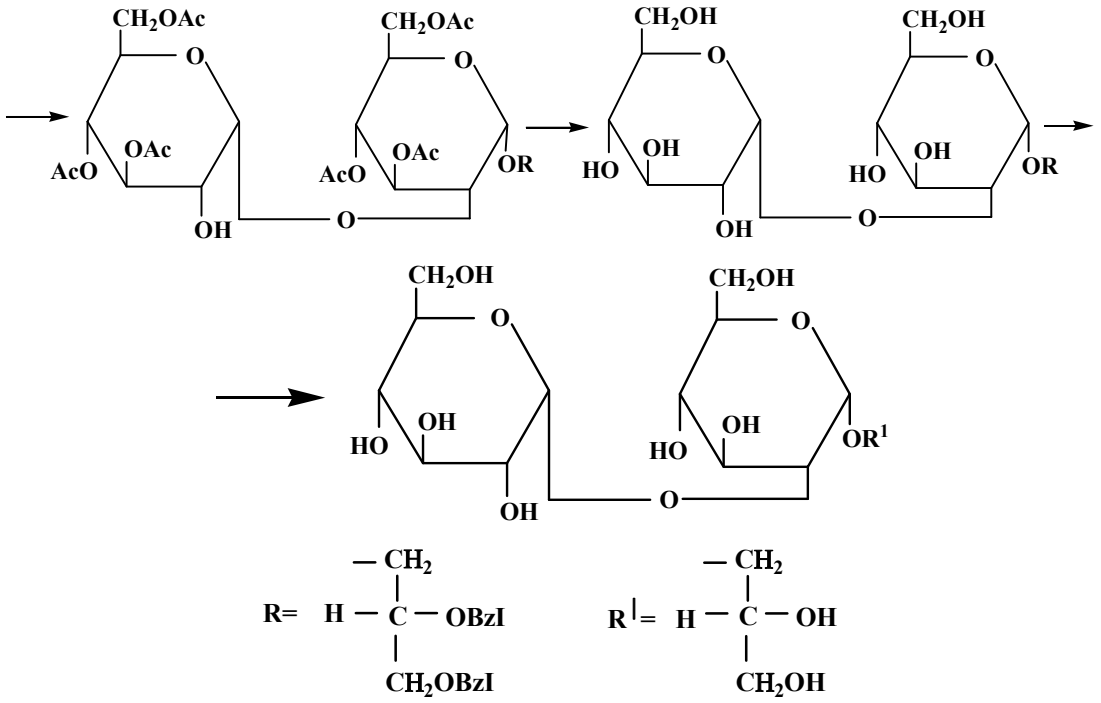
სქემა 8



ცნობილია აგრეთვე დიგლუკოზილგლიცერინების სინთეზი, სადაც α – ანომერის გამოსავლიანობა არის 30 %, ხოლო β-ანომერის – 14 %. 3,4,6-ტრიაცილქლორგლუკოზის კონდენსაციით 1,2-დი-0-ბენზილ-sn-გლიცერინთან და მიღებული პროდუქტის ურთიერთქმედებით ტრიაცეტილქლორგლუკოზასთან სინთეზირებულ იქნა ჩანაცვლებული დიგლიკოზილგლიცერინი, სადაც დამცავი ჯგუფების მოცილების შემდეგ მიიღება თავისუფალი დიგლუკოზილგლიცერინი (სქემა 9).

სქემა 9

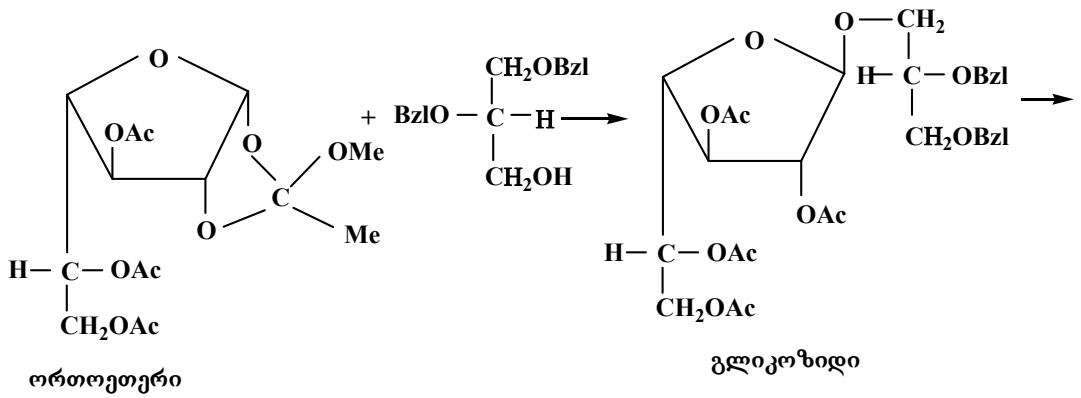


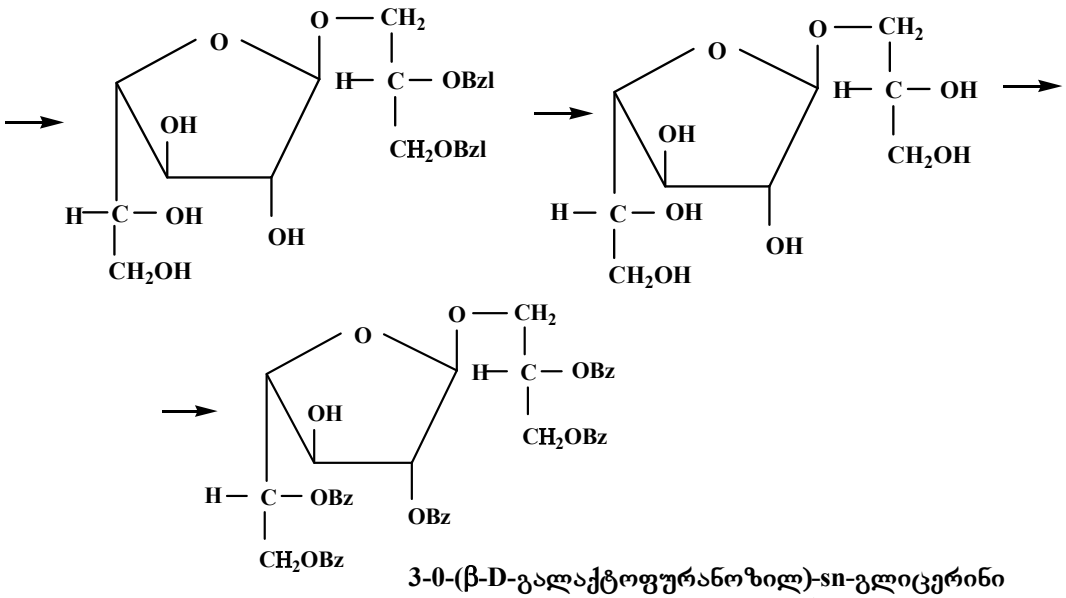


ო რ თ ო ე თ ე რ უ ლ ი მ ე თ ო დ ი. გლიკოზიდური ბმის წარმოქმნის ორთოეთერულ მეთოდს აქვს განსაკუთრებული პრიორიტეტი1,2-ტრანს- გლუკოზიდებისა და გალაქტოზიდების წარმოქმნისას.

პირველად ორთოეთერული მეთოდი გამოყენებულ იქნა 3-0-(β-D-გალაქტოფურანოზილ)-sn-გლიცერინის სინთეზის დროს. აქ არ გამოიყენება 1,2-0-იზოპროპილიდენ-sn-გლიცერინი, არამედ იღებენ 1,2-დი-0-ბენზილ-sn-გლიცერინს და ატარებენ კონდენსაციას ორთოეთერთან. მიღებული გლიკოზიდიდან დამცველი ჯგუფების (აცეტილის და ბენზილის) მოცილების შემდეგ სინთეზირებულ იქნა საბოლოო პროდუქტი გალაქტოზიდი, რომელიც გამოყოფილ იქნა კრისტალური პენტაბენზოატის სახით (სქემა 10).

სქემა 10



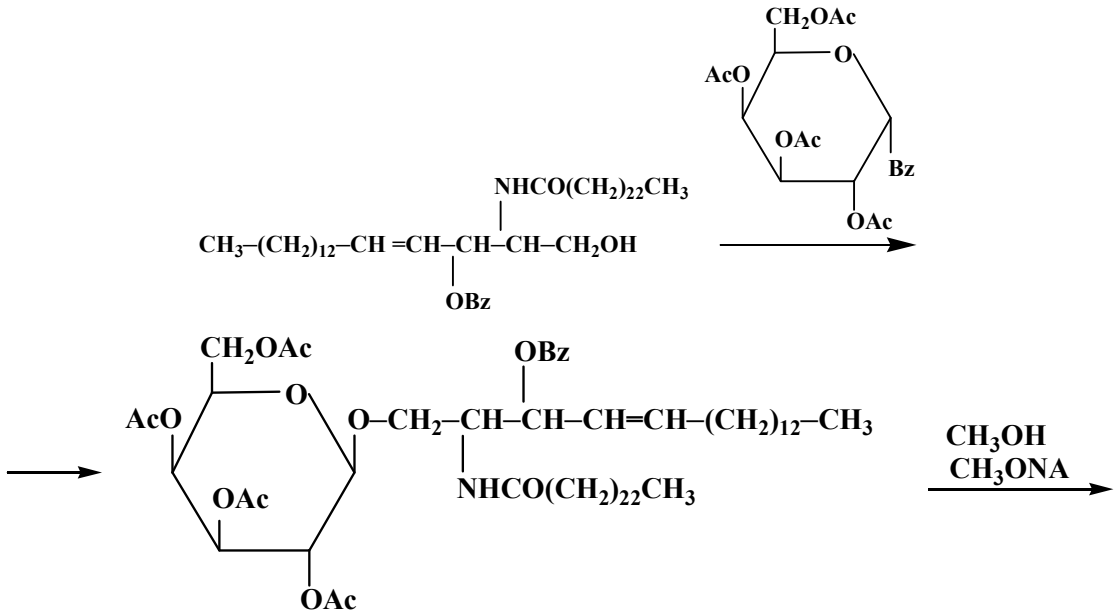


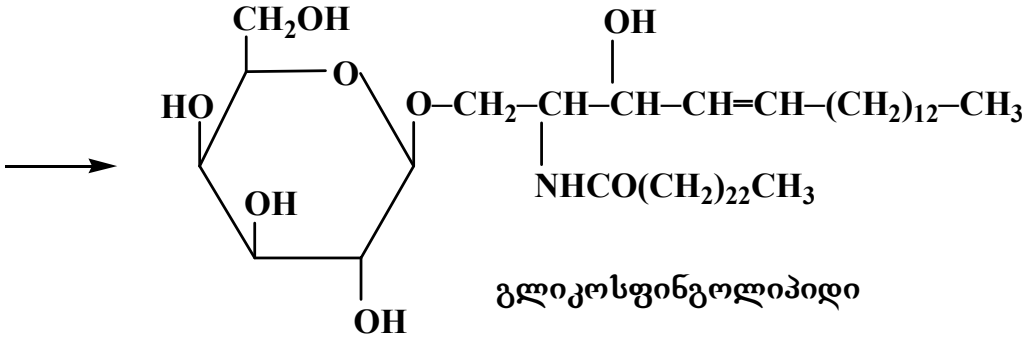
3-0-(β-D-გალაქტოფურანოზილ)-sn-გლიცერინი
(პენტა ბენზოატი)

ორთოეთერული მეთოდის გამოყენებით, სინთეზირებულ იქნა 1,2-ტრანს-გლიკოზიდები D-გლიკოპირანოიზის, D-მანოპირანოზის, D-გალაქტოპირანოზის და ცელობიოზის კონდენსაციით დიგლიცერიდებთან..

ცნობილია აგრეთვე გლიკოსფინგოლიპიდების სინთეზი, სადაც საწყის ნივთიერებად იყენებენ 3-0-ბენზოილცერამიდს, რომელთანაც კონდენსაციაში შეყავთ α-აცეტობრომშაქარი. აქ საყურადღებოა ის, რომ გლიკოზილირების დროს ვერცხლისწყლის ციანიდის თანაობისას მიიღება β-ანომერი (სქემა 11).

სქემა 11



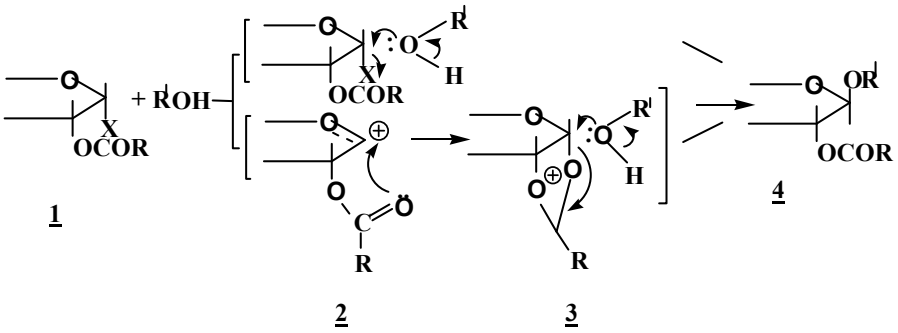


გლიკოსფინგოლიპიდი

ა) β-გლიკოზიდების წარმოქმნის მექანიზმი:

როგორც ცნობილია, ჰალოგენის ატომი ფართოდ გამოიყენება სინთეზურ პრაქტიკაში შაქრების გლიკოზიდურ ცენტრში ჩამნაცვლებლის შეყვანისას. აცილ-ჰალოგენიდებში ჰალოგენის ატომი საკმაოდ ადვილად განიცდის ნუკლეოფილურ ჩანაცვლებას გლიკოზიდურ ცენტრში, რომელიც შეიძლება მიმდინარეობდეს როგორც S_N1, ისე S_N2 მექანიზმით. ამ რეაქციების სტერეოქიმიის შესაბამისი კანონზომიერებიდან გამომდინარე, ჩანაცვლებასთან ერთად შეიძლება მოხდეს ნაწილობრივი ან მთლიანი რაცემიზაცია გლიკოზიდურ ცენტრში, ან კონფიგურაციის შემობრუნება.

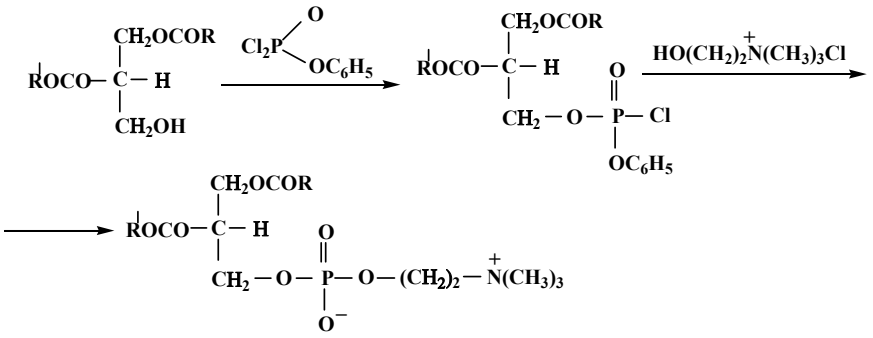
1,2-ცის-აცილგლიკოზილჰალოგენიდების 1 კონდენსაცია სპირტებთან, როგორც წესი, მიმდინარეობს 1,2-ტრანს-გლიკოზიდებს წარმოქმნით C1-ის შემობრუნებით. ეს შეიძლება იყოს როგორც S_N2 რეაქციის, ასევე C1-ჰალოგენის მონომოლეკულური ჰეტეროლიზის შედეგი, რომელიც იძლევა, გლიკოზილ-კათიონს 2. ეს უკანასკნელი დაუყოვნებლივ სტაბილიზირდება შიდამოლეკულური ნუკლეოფილური შეტევით C2 რთულ-ეთერულ ჯგუფზე ციკლური აცილოქსონიუმის იონის 3 წარმოქმნით. სპირტის შეტევას ამ იონის გლიკოზიდურ ცენტრზე მივყავართ 1,2-ტრანს-გლიკოზიდების 4 წარმოქმნამდე, ე.ი. ხდება C1-ის სრულად შემობრუნება. ამიტომ, აცილგლიკოზილჰალოგენიდების მონომოლეკულური რეაქციები, რომლის შედეგად უნდა წარმოქმნილიყო ანომერული ნარევი, სინამდვილეში მიმდინარეობს სტერეოსპეციფიკურად, სტერეოქიმიური კონტროლის წყალობით, მეზობელი აცილოქსი ჯგუფის მონაწილეობის ხარჯზე.



1.7.4. ფოსფოლიპიდები

ფოსფოლიპიდების სინთეზი განვიხილოთ ფოსფატიდილქოლინის მაგალითზე. 1,2-დიაცილ-sn-გლიცერინის ფოსფორილირებით, ფენილდიქლორფოსფატით და მიღებული ფოსფოლიპიდის მოქმედებით ქოლინქლორიდთან, მიიღება ფოსფატიდილქოლინი. მისი მოლეკულა შეიცავს უარყოფითი მუხტის მტარებელ ფოსფატიდურ მჟავასა და დადებითი მუხტის მქონე აზოტშემცველ ფუძე – ქოლინს. ამის გამო მოლეკულაში დადებითი და უარყოფითი მუხტების ჯამი ნულის ტოლია. იგი დაუმუხტავი ფოსფოლი-პიდია (სქემა 12).

სქემა 12

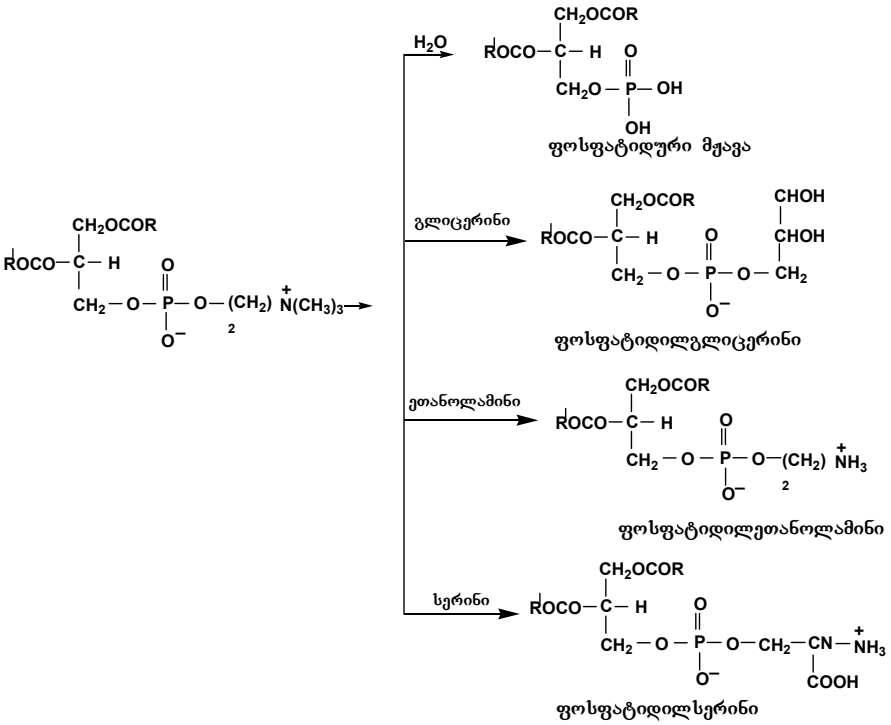


ფოსფატიდილქოლინი

სადაც, R და R^1 უჯერი და ნაჯერი მჟავას ნაშთებია.

ფოსფატიდილქოლინიდან ფოსფოლიპაზა D-ს გამოყენებით, შეიძლება სინთეზირებულ იქნეს სხვადასხვა ფოსფოლიპიდი, კერძოდ, ფოსფატიდური მჟავა, ფოსფა-

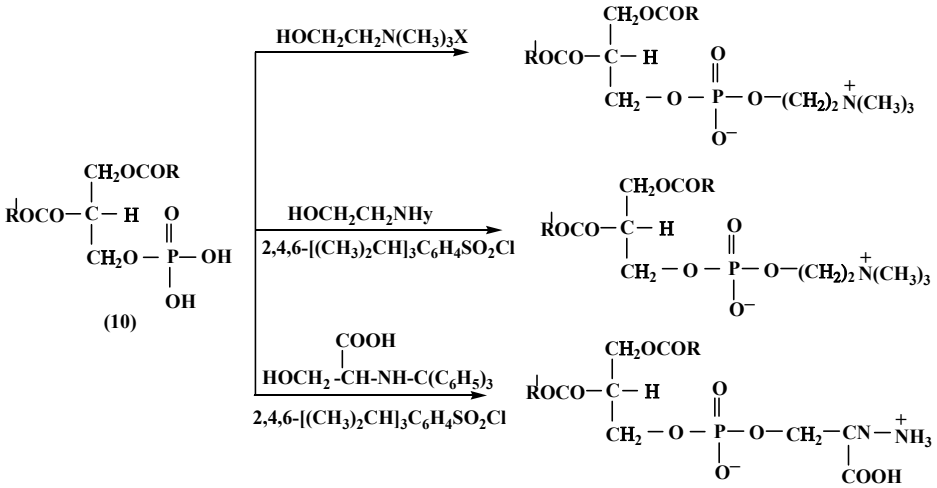
სქემა 13



ტიდილგლიცერინი, ფოსფატიდილეთანოლამინი და ფოსფა-ტიდილსერინი (სქემა 13).

სხვადასხვა ტიპის ფოსფოლიპიდები შეიძლება სინთეზირებულ იქნეს აგრეთვე უშუალოდ ფოსფატიდური მჟავას ეთერიფიკაციით, შესაბამისი ამინოსპირტებით და მაკონდენსირებელი აგენტების საშუალებით. მაგალითად, ეთანოლამინით, ქოლინით და ასე შემდეგ (სქემა 14).

სქემა 14



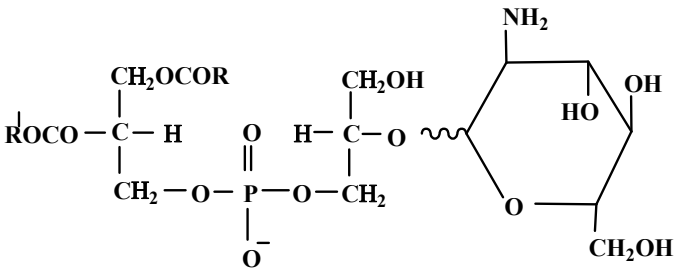
სადაც, X= n-$CH_3C_6H_4SO_3$, ან OAc;

CCl_3CN - ტრიქლორაცეტონიტრილი

1.7.5. ფოსფოგლიკოლიპიდები

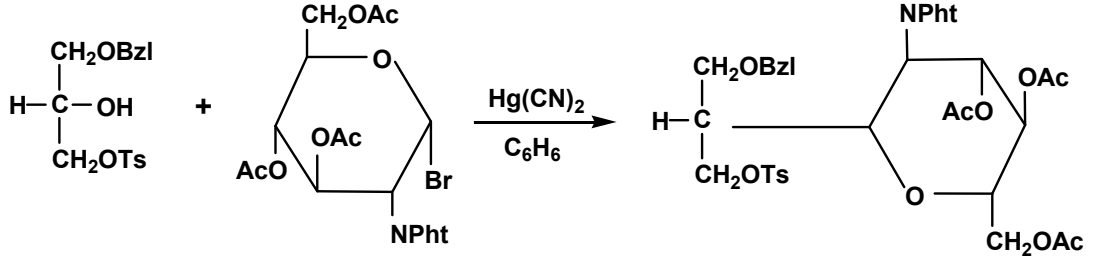
ფოსფიგლიკოლიპიდების სინთეზი სხვა ლიპიდების სინთეზთან შედარებით გვიან განხორციელდა, რაც გამოწვეული იყო სერიოზულ სირთულეებთან ამ ნაერთების აგებულების დადგენის გამო. ამჟამად ითვლიან მხოლოდ რამდენიმე სინთეზს ბუნებრივი ლიპიდების სტრუქტურის დასამტკიცებლად, რომელსაც ქვემოთ განვიხილავთ.

ფოსფოგლიკოლიპიდების სინთეზი ჩატარებულ იქნა იმ მიზნით, რომ დაემტკიცებინათ ბაქტერიალური ფოსფოგლიკოლიპიდის (რომელიც გამოყოფილ იქნა bacillus megaterium-იდან) სტრუქტურა.



მოლეკულის გლიკოლიპიდური ფრაგმენტი მიღებულ იქნა კენიგს-კნორის რეაქციით 3-0-ბენზილ-1-0-ტოზილ-sn-გლიცერინის ურთიერთქმედებით 3,4,6-ტრი-0-აცეტილ-1-ბრომ-1,2-დიდეზოქსი-2-ფტალიმიდო- D-გლუკოპირანოზასთან. წარმოქმნილი

ტოზილატის დამუშავებით და ნატრიუმის იოდიდით ნაერთი გადაყვანილ იქნა შესაბამის იოდიდში, რომელიც გამოიყენეს შემდგომი კონდენსაციისათვის ფოსფატიდილგლიცერინთან.



დამცველი ჯგუფები მოცილებულ იქნა შემდეგი თანმიმდევრობით:

1) ბენზილური ჯგუფების მოცილება (ჰიდროგენოლიზი);

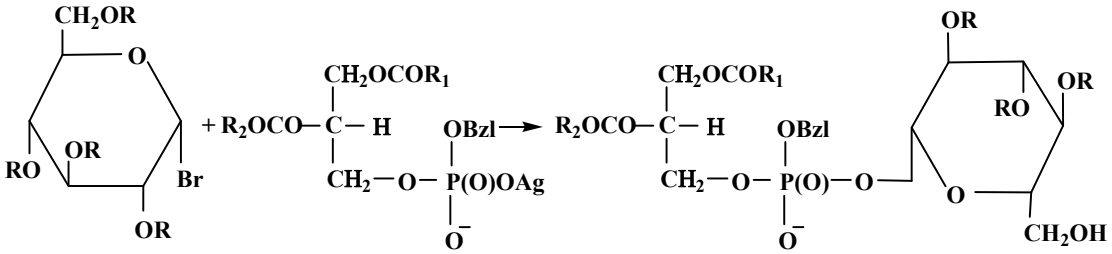
2) ფტალოიდური ჯგუფის მოცილება (ჰიდრაზინოლიზი, PH 8.5);

3) აცეტილური ჯგუფების მოცილება (ბიკარბონატული ბუფერი, PH 10.0).

მიღებული გლიკოლიპიდი იდენტური აღმოჩნდა ბუნებრივი წყაროდან გამოყოფილი ნაერთისა.

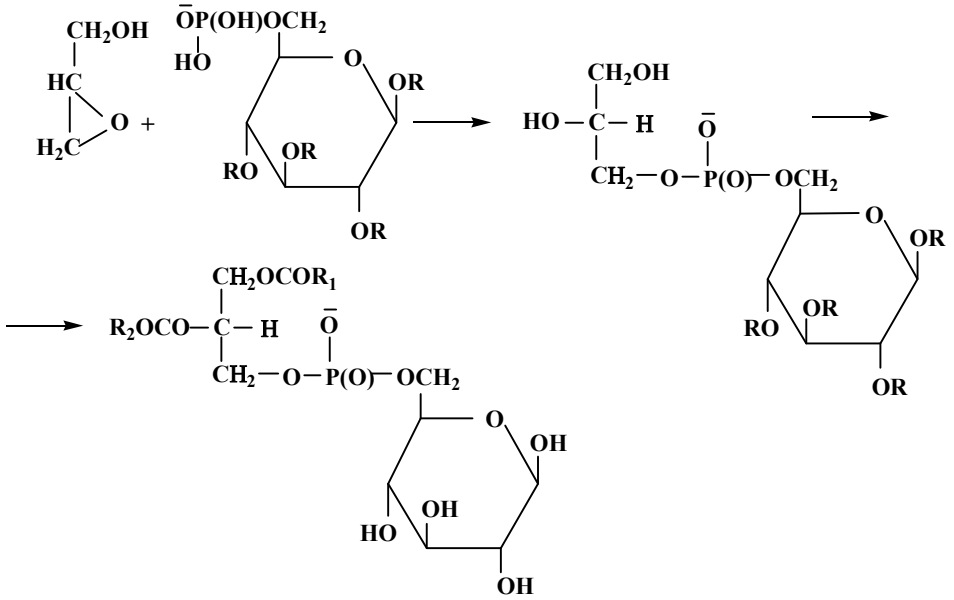
ფოსფოგლიკოლიპიდის სტრუქტურის დადგენის მიზნით (რომელიც გამოყოფილ იქნა მოკროორგანიზმიდან Mycoplasma laidlawit), ჩატარებულ იქნა 1– და 6–ფოსფატიდილგლუკოზის სინთეზი. 1-ფოსფატიდილგლუკოზის სინთეზის დროს საწყის ნივთიერებად აღებულ იქნა ჰალოგენგლუკოზა და ფოსფატიდური მჟავას ვერცხლის მარილი. დამცველი ჯგუფები მოცილებულ იქნა ისევე, როგორც წინა შემთხვევაში. სინთეზირებული გლიკოლიპიდი გამოიყოფა ნატრიუმის მარილის სახით (სქემა 15).

სქემა 15



R=Ac,BzI,H; R_1=$C_{31}H_{27}$; R2= $(CH_2)_7$-CH=CH-$(CH_2)_7$-CH_3; R_3=BzI, Na

ხოლო 6-ფოსფატიდილგლუკოზის სინთეზი განხორციელებულ იქნა გლიციდოლის კონდენსაციით გლუკოზო-6-ფოსფატის ამონიუმის მარილთან და დამცველი ჯგუფების შემდგომი მოცილებით (სქემა 16).



1.7.6. მარტივ-ეთერულბმიანი ლიპიდები

ლიპიდებიდან, რომლებიც შეიცავს მარტივ-ეთერულ ბმას, იდენტიფიცირებულია უმაღლესი ცხიმოვანი სპირტები და ალდეჰიდები. ეს ბმა ბიოლოგიურად აქტიურ ბუნებრივ ნაერთებში არც ისე ფართოდაა წარმოდგენილი, როგორც სხვა ტიპის ეთერული ბმები. მაგალითად, ამიდური (ცილებში), აცილური (ნახშირწყლებში) , ან რთულ-ეთერული (ლიპიდებში).

პირველად მარტივ-ეთერულბმიანი ლიპიდები გამოყოფილ იქნა 1909 წელს. ისინი უჯრედული მემბრანის შემადგენელ კომპონენტებს წარმოადგენს. აღსანიშნავია, რომ მემბრანის რღვევის დროს მარტივ-ეთერულ ბმიანი ლიპიდები მდგრადია ფერმენტების მოქმედებისას.

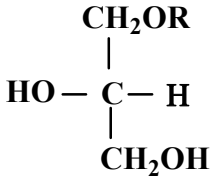
იმის მიხედვით, თუ რომელი ჰიდროფობური კომპონენტია ჩანაცვლებული, მარტივეთერულბმიანი ლიპიდები შეიძლება დაიყოს ორ ბიოგენეტიკურად დაკავშირებულ ჯგუფად:

1) უმაღლესი ალიფატური რიგის სპირტების წარმოებულები (ალკილური, ანუ ალკოქსილიპიდები);

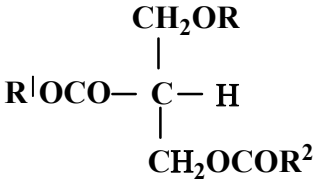
2) უმაღლესი ცხიმოვანი ალდეჰიდების წარმოებულები (ალდეჰიდოგენური ლიპიდები, ანუ პლაზმალოგენები).

ლიპიდების ეს ჯგუფები მკვეთრად განსხვავდება თვისებებით პირველ ყოვლისა, მჟავური ჰიდროლიზით. მეორე ჯგუფის ლიპიდები ძალიან ლაბილურია და ადვილად განიცდის მჟავურ ჰიდროლიზს ალდეჰიდის (პლაზმალი) მოხლეჩით. მათ **პლაზმალოგენებს** უწოდებენ. პირველი ჯგუფის ლიპიდები, რომლებიც ჰიდროფობური კომპონენტის სახით შეიცავს გრძელჯაჭვიან სპირტებს, მდგრადია მჟავური ჰიდროლიზის პირობებში და მათ **ალკილურ ლიპიდებს** უწოდებენ.

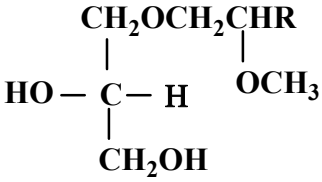
ალკილურ ლიპიდებს მიეკუთვნება: 1-0-ალკილ-sn-გლიცერინები (1). ამ ნაერთების უმრავლესობა შესწავლილ ბუნებრივ წყაროებში შედის 1-0-ალკილ-2,3-დი-0-აცილ-sn-გლიცერინის (II) სახით და აღმოჩენილია ცხოველური ორგანიზმის სხვადასხვა ორგანოში, მცენარეულ ზეთებში, მიკროორგანიზმებში. შედარებით დიდი კონცენტრაციითაა ზღვის ბინადართა ცხიმებში: სხვადასხვა თევზებში, ზღვის ვარსკვლავებში (უხერხემლო, ფსკერის ცხოველებია, უმრავლესობა მტაცებელია, გავრცელებულია ყველა ზღვასა და ოკეანეში). გრენლანდიური ზვიგენის ღვიძლიდან გამოყოფილია 1-0-(2-მეტოქსიალკილ)-sn-გლიცერინი (III), გულის კუნთიდან იდენტიფიცირებულ იქნა თიოგლიცერინისა (IV) და ქოლესტერინის (V) ალკილის ეთერები.



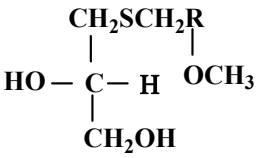
I



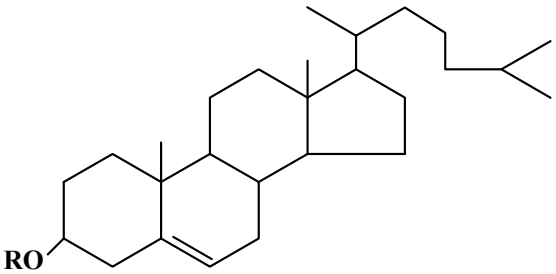
II



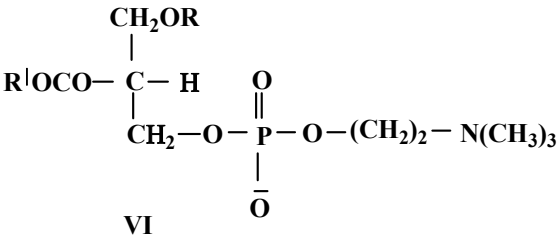
III



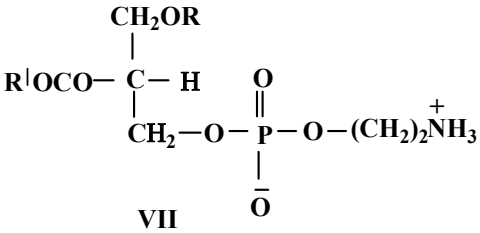
IV



V



VI



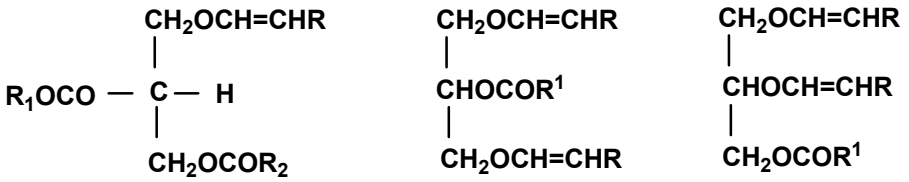
VII

ალკილის ტიპის ფოსფოლიპიდები აღმოჩენილია სხვადასხვა ორგანოს შემადგენლობაში და ცოცხალი ორგანიზმის ქსოვილებში. ყველაზე მეტად გავრცელებულ ფორმას ალკილური ფოსფოლიპიდებისას წარმოადგენს 1-0-ალკილ-2-0-აცილ-sn-გლიცერო-3-ფოსფოქოლინი (VI) და -ეთანოლამინი (VII).

ალდეჰიდოგენური ლიპიდები ანუ პლაზმალოგენები წარმოადგენს ბუნებაში ფართოდ გავრცელებულ ლიპიდების ჯგუფს, რომელთა მოლეკულები შეიცავს ალკენ-1-ილ-ეთერულ ჯგუფს და განასახიერებს ისეთსავე გავრცელებულ ჯგუფს ლიპიდებისას, როგორიცაა ლიპიდები რთულეთერული ბმით.

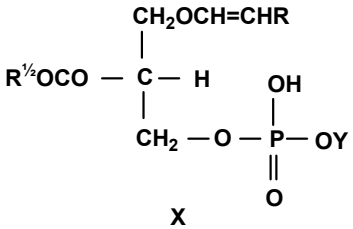
ნეიტრალური ალდეჰიდოგენური ლიპიდების წარმომადგენელია 1-0-(ალკენ-1-ილ)-2,3-დი-0-აცილ-sn-გლიცერინი (VIII), რომელიც შედის ძუძუმწოვართა სხვადასხვა

ორგანოსა და ქსოვილში. ბუნებრივ წყაროებში აღმოჩენილია აგრეთვე ნეიტრალური პლაზმალოგენები ორი ალკენილნოეთერული ჯგუფით, მხოლოდ ამ ჯგუფების მდებარეობა ზუსტად არ არის დადგენილი. მათთვის მოცემულია ორი შესაძლო სტრუქტურა (IXა და IXბ).



VIII IXა IXბ

ფართოდ არის გავრცელებული აგრეთვე ფოსფორშემცველი პლაზმალოგენები, რომლებიც შეიძლება განვიხილოთ როგორც 1-0-(ალკენ-1-ილ)-2-0-აცილ-sn-გლიცერო-3-ფოსფატის (X) წარმოებული, სადაც ჰიდროფილური კომპონენტი Y წარმოადგენს ამინოსპირტებს, ამინმჟავებს და ა.შ.

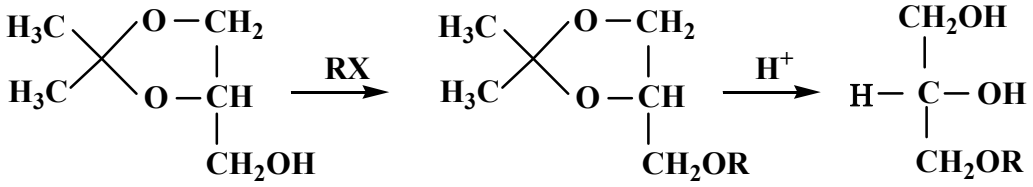


X

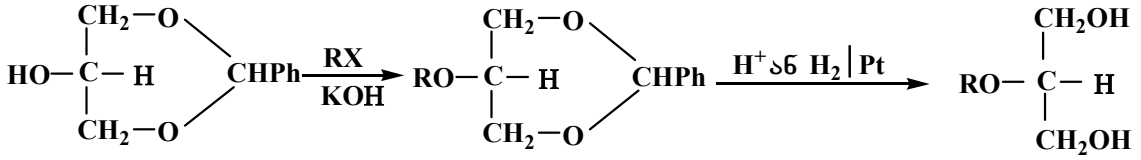
სადაც, Y = $-(CH_2)_2NH_2$ ფოსფატიდილეთანოლამინი
$-(CH_2)_2N(CH_3)_3$ ფოსფატიდილქოლინი
$-CH_2CH(NH_2)COOH$ ფოსფატიდილსერინი
$-CH_2-CHOH-CH_2OH$ ფოსფატიდილგლიცერინი და ა.შ.

პლაზმალოგენები და ალკილური ლიპიდები ისეთსავე ჰიდროფილურ კომპონენტებს შეიცავს რომლებიც დამახასიათებელია აცილური ტიპის ლიპიდებისათვის (ეთანოლამინი, ქოლინი, სერინი და ა.შ.). მაგრამ ჰიდროფობური კომპონენტები ერთმანეთისაგან თვისობრივად განსხვავდება, რადგან მათი მოლეკულები არა მარტო უმაღლესი რიგის ცხიმოვან მჟავებს შეიცავს, როგორც რთულეთერულ ლიპიდებშია, არამედ სხვადასხვა გრძელჯაჭვიან სპირტებს და ალდეჰიდებს (C_{16}-C_{22}) ერთი ან ორმაგი ბმით. C-2 ჰიდროქსილის ჯგუფი ეთერიფიცირებულია უჯერი ცხიმოვანი მჟავებით (ოლეინის, ლინოლის).

1-0-ალკილ-sn-გლიცერიდები მიიღებიან 1,2-0-იზოპროპილიდენ-sn-გლიცერინებიდან შემდეგი სქემის მიხედვით:



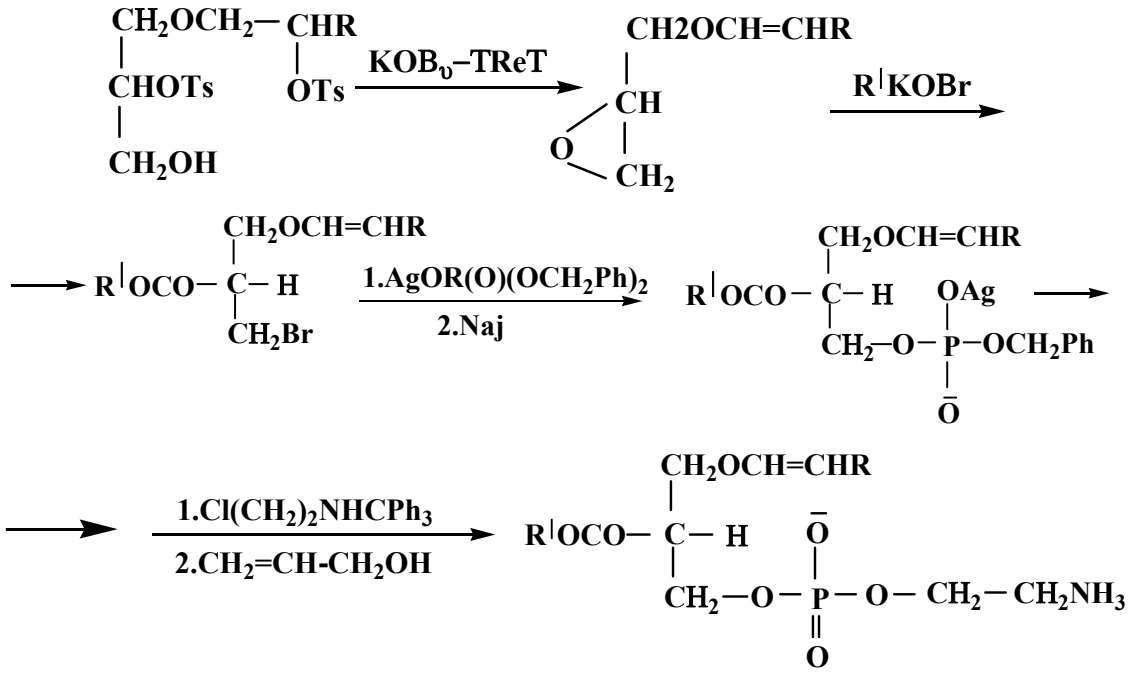
2-0-ალკილგლიცერიდების სინთეზს აწარმოებენ 1,3-0-ბენზილიდენ-გლიცერინიდან. მონო-, დი- და ტრიალკილგლიცერიდები ბუნებაში არ არის აღმოჩენილი, მაგრამ მათი სინთეზი შესაძლებელია.



ტრი-0-ალკილგლიცერიდები სინთეზირებულ იქნა მონო- ან დიალკილგლიცერიდების ალკილირებით ალკილჰალოგენიდებით, ალკილტოზილატებით, ან ალკილმეთანსულფონატებით. გლიცერინის პირდაპირი ალკილირება შედეგს არ იძლევა.

ალკენური, ანუ პლაზმალოგენური ტიპის ნაერთებს, ჩვეულებრივ, იღებენ 1 ან 2 ჩანაცვლებული მარტივი ეთერებიდან HX ფრაგმენტების მოხლეჩით (X= OEt, OTs, CI, I). ორმაგი ბმები ამ ნაერთებში ცის-კონფიგურაციისაა.

ტიპურ მაგალითად შეიძლება მოვიყვანოთ 1-0-(ალკენ-1-ილ)-2-0-სტეაროლ-sn-გლიცეროფოსფოეთანოლამინის (XI) სინთეზი.



XI

თავი II

ლიპიდების ცვლა ცოცხალ სისტემაში

2.1. ცხიმების წარმოქმნა ორგანიზმში და ფიზიოლოგიური დანიშნულება

ორგანიზმში მიმდინარე სასიცოცხლო პროცესების შესრულებისათვის საჭიროა ენერგიის განსაზღვრული რაოდენობა. ამ ენერგიას კი ორგანიზმი იძენს სხვადასხვა საკვები ნივთიერების პოტენციური ენერგიის გარდაქმნით. მაგალითად, მოზრდილი ადამიანი რვა საათის ფიზიკური მუშაობის დროს ხარჯავს 2500-5000 კკალ ენერგიას, რაც მან საკვებ ნივთიერებათა პოტენციური ენერგიისაგან უნდა აინაზღაუროს. ცნობილია, რომ ერთი კგ. ნახშირწყლების სრული დაწვისას გამოიყოფა 4180 კკალ ენერგია, ერთი კგ. ცილოვანი ნივთიერების დაწვისას–4100 კკალ ენერგია, ხოლო ერთი კგ. ცხიმოვანი ნივთიერების დაწვისას კი–9500 კკალ ენერგია (1კკალ=4.184 კჯ).

ცხიმი ორგანიზმში გროვდება ზედმეტი კვების დროს და იხარჯება შიმშილობისას. ცხიმის უფრო მეტი კალორიულობა, ვიდრე ნახშირწყლისა, გამომდინარეობს განტოლებიდან

$$C_{17}H_{35}COOH + 26\,O_2 \longrightarrow 18CO_2 + 18H_2O$$

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

ცხიმოვანი მჟავა თავისთავად უფრო ნაკლებად დაჟანგული ნაერთია, ვიდრე ნახშირწყალი, ამიტომ მისი დაჟანგვისათვის საჭიროა მეტი ჟანგბადი. იმის დასადგენად, თუ რომელი ნაერთი უფრო განიცდის დაჟანგვას ორგანიზმში, შეგვიძლია ვისარგებლოთ სუნთქვის კოეფიციენტით, რომელიც გამოითვლება მოხმარებული (დახარჯული) ჟანგბადის რაოდენობის შეფარდებით გამოყოფილი ნახშირბადის (IV) ოქსიდის რაოდენობასთან.

მცენარეულ ორგანიზმში ნახშირწყლები და ცილები ძირითადად წარმოიქმნება მინერალური ნაერთებიდან; ნახშირწყალი – ჰაერში არსებული ნახშირბადის (IV) ოქსიდისა და ნიადაგში არსებული წყლისაგან, ხოლო ცილა – ნიადაგში მყოფი ამიაკისა და ნიტრატის შემწეობით. ამიტომ ცილა და ნახშირწყალი სინთეზის პირველადი პროდუქტებია, რაც შეეხება ცხიმს, ის უმთავრესად ნახშირწყლების გარდაქმნის პროდუქტია და იგი მეორადი პროდუქტის სახელწოდებას ატარებს.

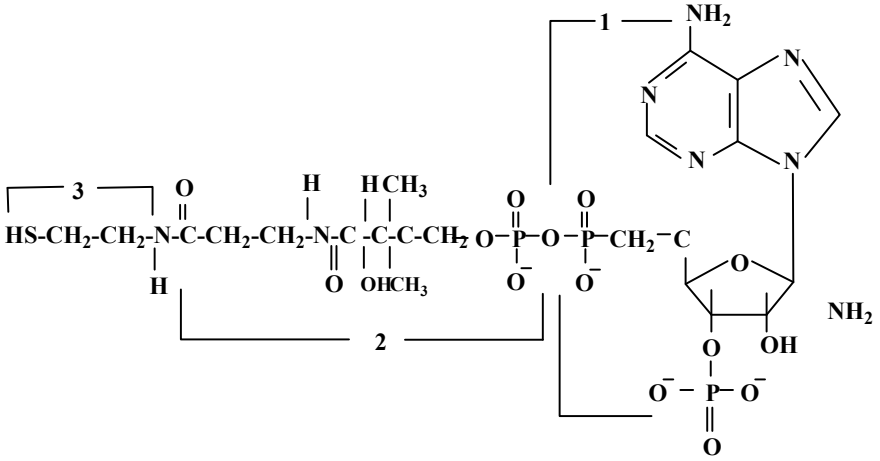
რთული ქიმიური რეაქციების წყალობით, რომელთა მიმდინარეობა ორგანიზმში სხვადასხვა ფერმენტზეა დამოკიდებული, ნახშირწყალი გარდაიქმნება ცხიმად. შესაბამისად ამ დროს კლებულიბს ნახშირწყლის რაოდენობა, სამაგიეროდ მატულობს ცხიმის რაოდენობა.

ცხიმის წარმოსაქმნელად ნახშირწყლის გარდაქმნა ორი მიმართულებით უნდა წავიდეს:

1. გლიცერინის წარმოქმნით,
2. ცხიმოვანი მჟავას წარმოქმნით.

უჯრედში გლიცერინის წარმოქმნას ნახშირწყლისაგან შემდეგ თავებში განვიხილავთ, ხოლო რაც შეეხება ცხიმოვანი მჟავას სინთეზს, ეს უფრო რთულ პროცესს წარმოადგენს. რასაკვირველია, მაღალმოლეკულური ცხიმოვანი მჟავების წარმოქმნა უნდა მიმდინარეობდეს მარტივ ცხიმოვანი მჟავებიდან, მაგრამ გარკვეული პერიოდის განმავლობაში უცნობი იყო, თუ რა გზით წარმოებდა მარტივი მჟავებიდან მაღალმოლეკულური ცხიმოვანი მჟავების სინთეზი. ეს პრობლემა გადაჭრილ იქნა სპეციფიკური კოფერმენტების აღმოჩენის შემდეგ. როგორც ცნობილია, ფერმენტები თავის ბიოკატალიზურ ფუნქციებს ასრულებს მხოლოდ კოფერმენტებთან ერთად. ყველა ფერმენტი ცილოვანი ნივთიერებაა, როცა კოფერმენტები ჩვეულებრივ ცილებს არ წარმოადგენს. მათ აქვთ უფრო მარტივი აღნაგობა და არაორგანული (მეტალთა იონები) ან ორგანული ბუნებისანი არიან.

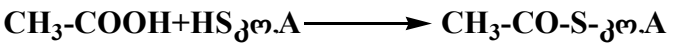
ცხიმოვანი მჟავების წარმოქმნაში მნიშვნელოვან როლს ასრულებს კოფერმენტი – კოენზიმ A, რომელიც შედგება პიროფოსფატური ჯგუფით ერთმანეთთან დაკავშირებული ადენინნუკლეოტიდისა (1) და პანტოთენის (2) მჟავათა ნაშთისაგან, რომელთაგან უკანასკნელი, თავის მხრივ, მიერთებულია 2-ამინოეთანთიოლთან (3). კოენზიმ A შეიცავს სულფჰიდრილის ჯგუფს, რომლის საშუალებითაც ხდება ცხიმოვანი მჟავას კარბოქსილის ჯგუფის დაკავშირება. კოფერმენტი – კოენზიმ A (კო A SH) ააქტიურებს კარბონმჟავებს, გარდაქმნის რა მათ თიოლების რეაქციისუნარიან რთულ ეთერებად.



კოფერმენტი -კოენზიმ A

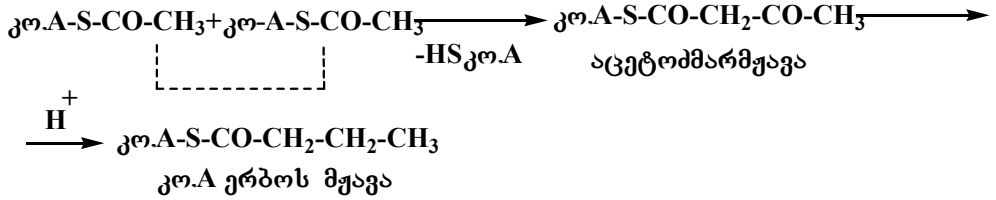
განვიხილოთ რა ფუნქციას ასრულებს კოენზიმ A.

ნახშირწყლების გარდაქმნის შუალედი პროდუქტი, რომლითაც იწყება ცხიმოვანი მჟავას სინთეზი, არის ძმარმჟავა. კოენზიმ A იკავშირებს ძმარმჟავას და წარმოიქმნება აცეტილირებული კოფერმენტი – კოენზიმ A-აცეტილი

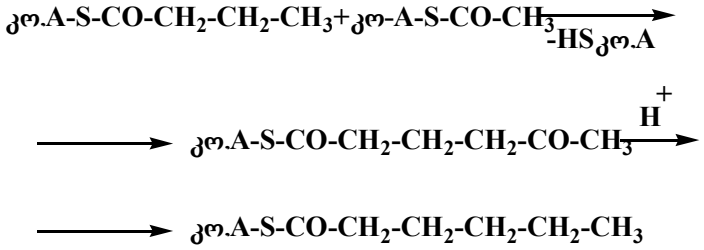


საინტერესოა, რომ გარკვეულ პირობებში (მაგალითად, დიაბეტის, შიმშილობის ან ჭარბი ლიპიდური დიეტის დროს) აცეტილ კოფერმენტი A დიდი რაოდენობით სინთეზირდება. ჭარბად მიღებული კოფერმენტი ღვიძლში მიმდინარე გარდაქმნების შედეგად წარმოქმნის აცეტონს. თუ აღნიშნული პროცესი ძალზე ინტენსიურად მიმდინარეობს, სისხლში მკვეთრად იზრდება ე.წ. „კეტონური სხეულების" რაოდენობა და ადამიანი ავადდება აციდოზით (ადრეულ სტადიაზე) ან კეტოზით (გვიან სტადიაზე). უკანასკნელ შემთხვევაში სუნთქვის დროს იგრძნობა აცეტონის სუნი.

სინთეზის შემდგომ ეტაპზე კოენზიმ A-აცეტილის ორი მოლეკულა უკავშირდება ერთმანეთს და წარმოიქმნება აცეტოძმარმჟავა, რომლის ფერმენტული აღდგენა იძლევა კოენზიმ A- ერბოს მჟავას.



შემდეგში ხდება კვლავ მიღებულ პროდუქტზე კოენზიმ A-აცეტილის შეკავშირება და კონდენსაციის პროდუქტის აღდგენის შედეგად წარმოიქმნება კოენზიმ – A კაპრონის მჟავა.



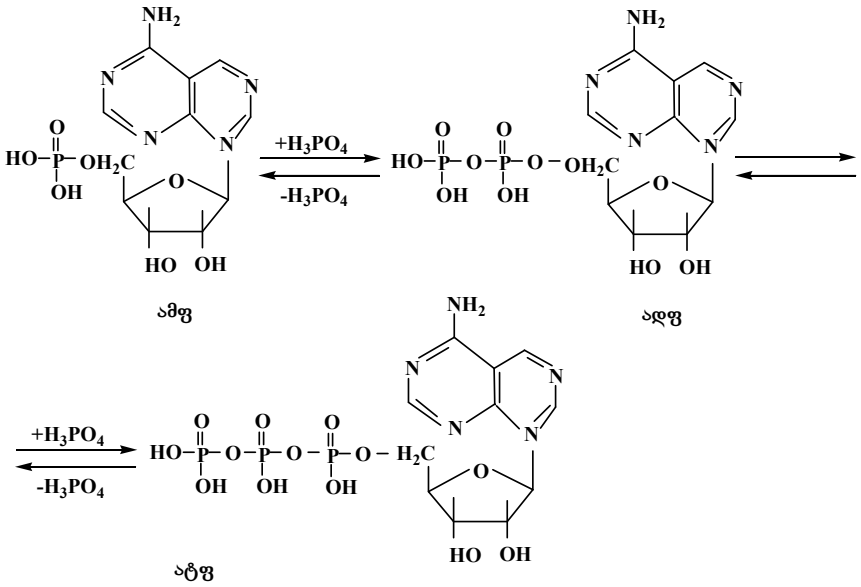
კო.A კაპრონის მჟავა

ამგვარად, ცხიმოვანი მჟავას სინთეზი დაკავშირებულია ძმარმჟავას ნაშთების კონდენსაციასთან. ეს არის მიზეზი იმისა, რომ ბუნებრივი ცხიმოვანი მჟავები ნახშირბადის წყვილ ატომებს შეიცავს. საბოლოოდ, კოენზიმ A-ცხიმოვანი მჟავა უკავშირდება ორგანიზმში წარმოქმნილ გლიცერინს და სინთეზი ცხიმების წარმოქმნით მთავრდება.

2.2. კოფერმენტები

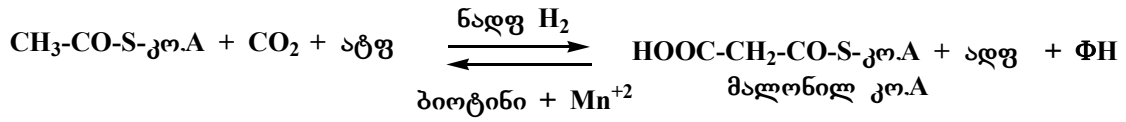
დადგენილია, რომ ცხიმოვანი მჟავას სინთეზისათვის კოენზიმ A-ს გარდა საჭიროა შემდეგი კოფერმენტები: ადენოზინტრიფოსფატი – ატფ (ენერგიის წყარო), ადენოზინდიფოსფატი – ადფ და ადენოზინმონოფოსფატი – ამფ, რომლებიც ორგანიზმის ყველა ქსოვილში თავისუფალი სახით გვხვდება (ნუკლეოზიდპოლიფოსფატები). ამ კოფერმენტებს უნარი აქვთ ფოსფატური ნაშთების რიცხვის გაზრდის ან შემცირების გზით გარდაიქმნას ერთმანეთში.

უნდა აღინიშნოს, რომ ფიზიოლოგიურ პირობებში ადენოზინტრიფოსფატი ოთხი – P – O – H ბმის იონიზაციის გამო ტეტრაანიონის სახით არსებობს.

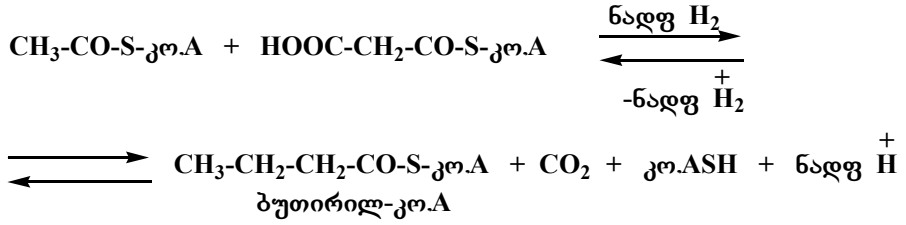


ცხიმოვანი მჟავას სინთეზისათვის საჭიროა ასევე CO_2 და Mn^{+2}, აღდგენილი ნიკოტინამიდადენილდინუკლეოტიდფოსფატი (ნადფ H_2) და ბიოტინი. რეაქცია მიმდინარეობს ორ ეტაპად:

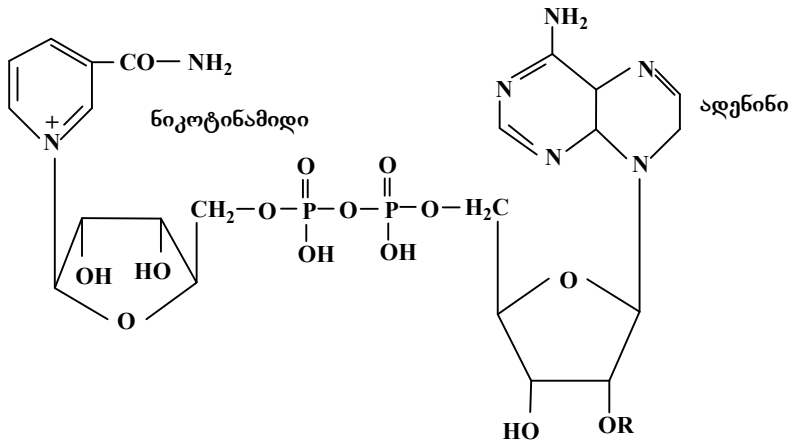
ადენოზინტრიფოსფატი ააქტიურებს ნახშირბადის (IV) ოქსიდის ჩართვას აცეტილ-კო.A-ში, რის შედეგადაც წარმოიქმნება მალონილ-კო.A.



შემდეგ ეტაპზე წარმოებს მალონილ-კო.A-ს კონდენსაცია აცეტილ-კო.A-სთან, სადაც კოფერმენტის როლს ასრულებს აღდგენილი ნადფH_2 (ნიკოტინამიდადენინდინუკლეოტიდფოსფატი). ერთდროულად მიმდინარეობს CO_2-ის გამოყოფა მალონილ-კო.A-დან ისე, რომ საერთო ჯამში სინთეზირებულ ცხიმოვან მჟავაში CO_2 არ ფიქსირდება.

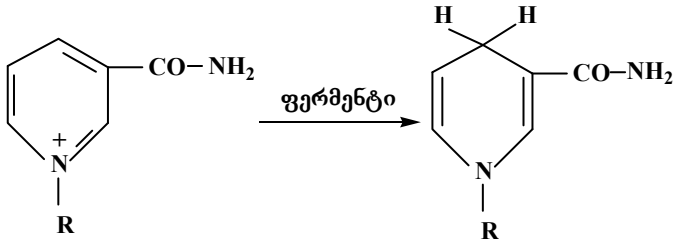


ამ კოფერმენტის შემადგენლობაში ნიკოტინამიდური ფრაგმენტის სახით შედის პირიდინიუმის კათიონი.



სადაც, R=H ნიკოტინამიდადენინდინუკლეოტიდი (ნად$^+$) – დაჟანგული და R=$PO_3H_2^+$ ნიკოტინამიდადენინდინუკლეოტიდფოსფატი (ნადფH$^+$) – დაჟანგული.

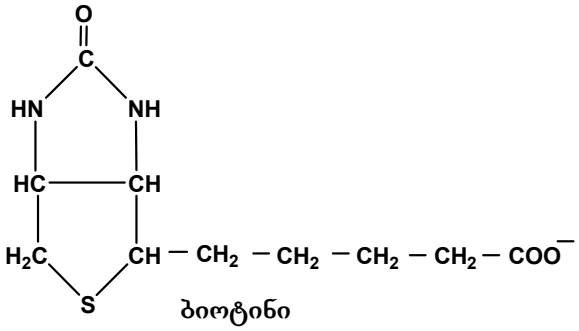
ეს კოფერმენტები მონაწილეობს ჟანგვა-აღდგენით პროცესებში და, აქედან გამომდინარე, შეიძლება არსებობდეს დაჟანგული (ნად$^+$, ნადფ$^+$), ან აღდგენილი (ნადH_2, ნადფH_2) ფორმების სახით. აღდგენის შედეგად პირიდინიუმის ბირთვი გადადის დიჰიდ-როპირიდინულ ფრაგმენტებში.



დაჟანგული ფორმა **აღდგენილი ფორმა**

ბიოტინი (ვიტამინი H) შედგება ვალერიანის მჟავას, თიოფენის და შარდოვანათი წარმოქმნილი ბირთვისაგან. ბიოტინი კარგად იხსნება წყალში და სპირტში. მდგრადია მაღალ ტემპერატურაზე, ასევე მჟავა და ტუტე არეში. ბიოტინი ენზიმ კარბოქსილაზას კოენზიმია. იგი ენზიმს უკავშირდება აქტიური ცენტრის ამინმჟავა ლიზინის ε-ამინო-ჯგუფით. ბიოტინი მონაწილეობს ცხიმოვანი მჟავების, აცეტილ-კო.A-ს, მალონილ-კო. A-ს, ოქსალოაცეტატის სინთეზში. კარბოქსილირებისას ჯერ ბიოტინილენზიმი-(E) გა-ნიცდის კარბოქსილირებას, ხოლო შემდეგ ის გადაიტანება სუბსტრატზე.

პროცესი ენერგეტიკულია და საჭიროებს ატფ-ის თანაობას.



ბიოტინი

H ავიტამინოზი ძნელი დასადგენია, ვინაიდან კუჭ-ნაწლავის ტრაქტის მიკროფლორით ხდება მისი სინთეზი. ამიტომ, მხოლოდ ხელოვნურად, უმი კვერცხის ჭარბი რაოდენობით მიღების პირობებში შეიძლება გამოვლინდეს ავიტამინოზის ნიშნები – კანის ანთება (დერმატიტის), თმის ცვენა, ფრჩხილების დაზიანება, ტკივილები კუნთებში, დაღლილობა, ძილი, დეპრესია და ა.შ.

H ვიტამინით (ბიოტინი) მდიმარია კვერცხის გული, ღვიძლი, თირკმელები, რძე, კარტოფილი, ხახვი და ისპანახი. H ვიტამინზე ადამიანის დღეღამური მოთხოვნილება 150-200 მკგ-ია.

მაგალითად, თუ მიმდინარეობს პალმიტინის მჟავას სინთეზი (C_{16}), პირველ რიგში ხდება ბუთირილ-კო.A-ს კონდენსაცია მალონილ-კო.A-სთან, შემდეგ მიღებული პროდუქტის კონდენსაცია ბუთირილ-კო.A-სთან და ა.შ., მოვიღებთ C_{16}-იან მჟავას.

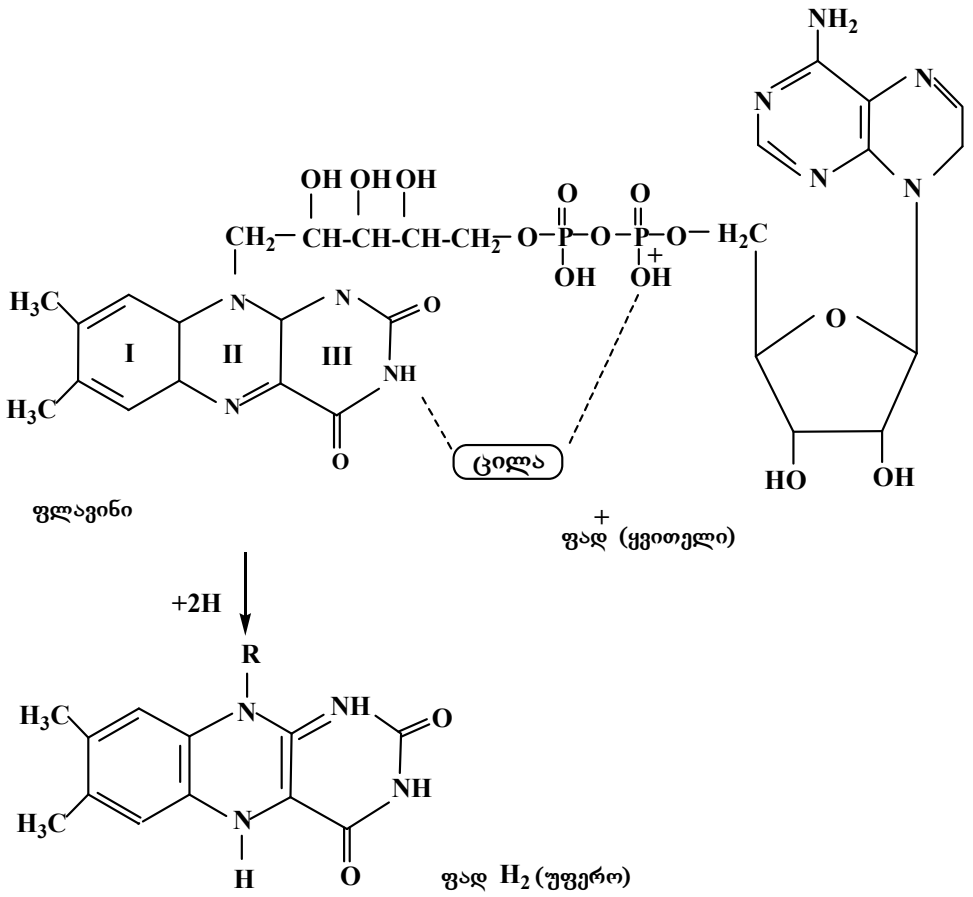
შეჯამებული რეაქცია პალმიტინის მჟავას სინთეზისა (რეაქციაში მონაწილეობს 14 ნადფ H_2) შეიძლება ასე გამოვსახოთ:

$$\mathbf{CH_3\text{-}CO\text{-}S\text{-}კო.A + 7HOOC\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}S\text{-}კო.A + 14ნადფ\ H_2 \longrightarrow}$$

$$\mathbf{\longrightarrow CH_3\text{-}(CH_2)_{14}\text{-}COOH + 7CO_2 + 8HS\text{-}კო.A + 14ნადფ^{+}H + 6H_2O}$$

ნადფ ნაპოვნია სხვადასხვა მცენარის ფოთლებში, კარტოფილის ტუბერებში. ის კოფერმენტები, რომლებიც დიფოსფო-, ან ტრიფოსფოპირიდინნუკლეოტიდს შეიცავს, იწვევს რძის, ვაშლის, ქარვის მჟავების, გლუკოზის და სხვადასხვა ალდეჰიდის სპირიტს დაჟანგვას. მათი მოქმედების სპეციფიკურობა დამოკიდებულია იმ ცილის თავისებურებაზე, რომელთანაც დაკავშირებულია პირიდინფერმენტი.

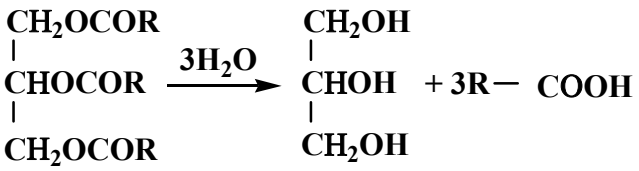
ნიკოტინამიდნუკლეოტიდური კოფერმენტების მნიშვნელოვანი წარმომადგენელია ფლავინადენინდინუკლეოტიდი (ფად), რომლის შემადგენლობაში შედის ვიტამინი B_2-რიბოფლავინი. მისი აგებულება გამოისახება ასე:



2.3. ცხიმების გარდაქმნა საჭმლის მომნელებელ ორგანოებში

ცხოველთა ორგანიზმს, ისევე როგორც მცენარისას, უნარი აქვთ წარმოშვან ცხიმები ნახშირწყლებისაგან და ცილებისაგან. მრავალი ცდით დამტკიცებულია, რომ თუ ცხოველი იკვებება ისეთი რაციონით, რომელსაც ცხიმი წინასწარ აქვს მოცილებული, მის ორგანიზმში ცხიმის გარკვეული რაოდენობა მაინც გროვდება.

საკვები ცხიმის მონელება, მისი ქიმიური დამუშავება იწყება ნაწლავებიდან. პირველ ყოვლისა, ცხიმი ღებულობს ემულსიის სახეს, რაც აადვილებს ცხიმზე ლიპაზის მოქმედებას. ლიპაზა მოიპოვება პანკრეასის წვენში, რომელიც წვრილ ნაწლავში გამოედინება. ლიპაზა ნაპოვნია აგრეთვე ნაწლავების წვენშიც, იგი თავისი მოქმედებით პანკრეასის ლიპაზისაგან არ განსხვავდება. წვრილ ნაწლავებში გადმოდის აგრეთვე ნაღველი, რომლის შემადგენლობაშიც მონაწილეობას ღებულობეს ნაღვლის მჟავები. აქ ნაღვლის მჟავები წარმოდგენილია ტუტე მარილების სახით და ისინი ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებათა ჯგუფს ეკუთვნის, ხელს უწყობს ცხიმის ემულგირებას და წარმოადგენს ლიპაზის აქტივატორს. გააქტივებული ლიპაზა შლის ცხიმს შემადგენელ კომპონენტებად.



ე.ი. ცხიმების შეთვისების აუცილებელ პირობას წარმოადგენს მათი წინასწარი ჰიდროლიზური დაშლა. გლიცერინი წყალში ხსნადია და მისი შეწოვა ნაწლავების მიერ ადვილად ხდება, ხოლო რაც შეეხება ცხიმოვან მჟავებს, მათი ნაწლავების კედლებში გადასვლაც გაადვილებულია იმ გარემოებით, რომ ისინი მარილების სახითაა წარმოდგენილი.

შეთვისებული ცხიმი ნაწლავის კედლებიდან სისხლში და ლიმფაში გადადის. ლიმფაში ხვდება არა თავისუფალი ცხიმოვანი მჟავები, არამედ ტრიგლიცერიდები (ე.ი. ნეიტრალური ცხიმები). ამ პროცესებში დიდი როლი ენიჭება ფოსფატიდებს. როგორც ირკვევა, ნაწლავის კედლებში ადგილი აქვს ცხიმოვანი მჟავას ჩართვას ფოსფატიდში და ამ ნაერთის წარმოშობის გზით, აქტივდება ცხიმის გადატანა ლიმფაში. თუ ცხიმი მდიდარია უჯერი მჟავებით, მაშინ ორგანიზმში დაგროვილი ცხიმი ლღობის დაბალი ტემპერატურის მქონეა. ცხიმის მონელების ხარისხი დამოკიდებულია ცხიმის ლღობის ტემპერატურაზეც. ცხიმი მით უფრო კარგად მოინელება, რაც უფრო უახლოვდება მისი ლღობის ტემპერატურა ცხოველის ორგანიზმის ტემპერატურას. ის ცხიმი, რომელიც ემულსიაში ადვილად გადადის, უფრო ადვილი მოსანელებელია, რადგან ლიპაზის მოქმედებისათვის უკეთესი პირობები იქმნება. ცხიმის ემულგირების უნარიანობა დამოკიდებულია არა მარტო ცხიმის ლღობის ტემპერატურაზე, არამედ მის შემადგენლობაში მონაწილე ტრიგლიცერიდების ბუნებაზე და იმ კომპონენტებზე, რომლებიც საკვებში ცხიმთან ერთად არის წარმოდგენილი.

2.4. ცხიმოვანი მჟავების დაჟანგვის თანამედროვე ფორმულირება

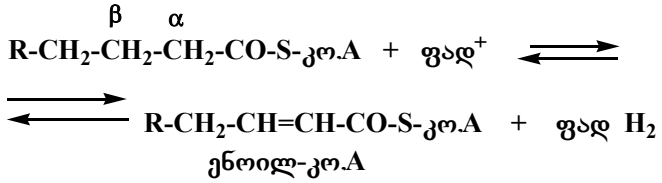
ცხიმების გარდაქმნის საბოლოო პროდუქტებია ნახშირბადის (IV) ოქსიდი და წყალი, რომლებიც რთული ქიმიური რეაქციების შედეგადაა წარმოიქმნილი. ცხიმების დაშლის პირველი ეტაპი გამოიხატება მის ჰიდროლიზურ დაშლაში უჯრედის ლიპაზის შემწეობით, რის შედეგადაც წარმოქმნილი გლიცერინი იმდაგვარ გარდაქმნებს განიცდის, რაც ნახშირწყლებისათვისაა დამახასიათებელი, ხოლო ცხიმოვანი მჟავა კი ოთხი ფერმენტის კატალიზური მოქმედებით განიცდის დაჟანგვის რეაქციებს. დაჟანგვა მიმდინარეობს ოთხ სტადიად შემდეგი ფერმენტების მონაწილეობით.

1. აცილ-კო.A – დეჰიდროგენაზა;
2. ენოილ-კო.A – ჰიდრატაზა;
3. 3-ოქსიაცილ-კო.A – დეჰიდროგენაზა;
4. აცილ-კო.A – აცეტილტრანსფერაზა (თიოლიზური რეაქცია)

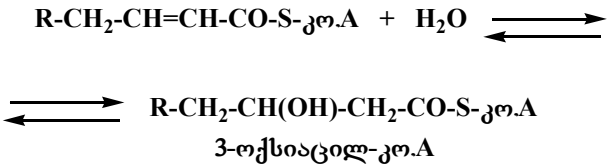
დადგენილია, რომ მჟავების დაჟანგვას ადგილი აქვს მიტოქონდრიების უჯრედებში. განვიხილოთ დაჟანგვის თითოეული სტადია:

1. დეჰიდრირების პირველი სტადია. მიტოქონდრიებში უპირველესად აცილ-კო.A განიცდის ფერმენტატულ დეჰიდრირებას. ამ დროს აცილ-კო.A კარგავს ორ ატომ წყალბადს α და β მდგომარეობიდან და გარდაიქმნება კო.A-ს უჯერ ეთერად. ამ სტადიაზე

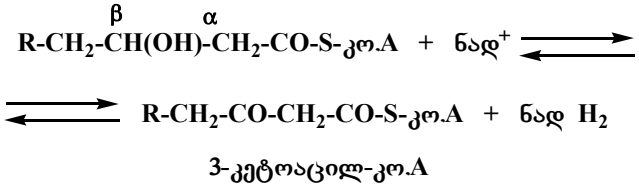
კატალიზატორია აცილ-კო. A –დეჰიდროგენაზა, რომელიც ფლავინის შემცველ ფერმენტს წარმოადგენს.



2. ჰიდრატაციის სტადია. უჯერი აცილ-კო. A (ენოილ-კო. A) ამ სტადიაზე ფერმენტ ენოილ-კო. A ჰიდრატაზის მონაწილეობით იერთებს წყლის მოლეკულას, რის შედეგადაც წარმოიქმნება β –ოქსიაცილ-კო. A (3-ოქსიაცილ- კო. A).

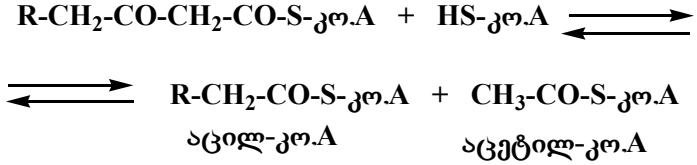


3. დეჰიდრირების მეორე სტადია. წარმოქმნილი 3-ოქსიაცილ-კო. A ამ სტადიაზე განიცდის დეჰიდრირებას კატალიზატორის – 3-ოქსიაცილ-კო. A- ჰიდროგენაზას თანაობისას, რომელიც ნიკოტინის შემცველ ფერმენტს წარმოადგენს.



აქ დაჟანგვას განიცდის β-მდგომარეობაში მყოფი ნახშირბადის ატომი, ამიტომ ამ პროცესს ეწოდება ცხიმოვანი მჟავას β-დაჟანგვა.

4. თიოლიზური რეაქცია. 3-კეტოაცილ-კო. A ურთიერთქმედებს კოენზიმ A-სთან, რის შედეგადაც ხდება 3-კეტოაცილ-კო. A-ს გახლეჩა და წარმოიქმნება ორი ნახშირბადის ატომით ნაკლები აცილ-კო. A და ორი ნახშირბადის ატომის შემცველი ფრაგმენტი აცეტილ-კო. A-ს სახით (ძმარმჟავას ნაშთი კო. A-სთან). ეს რეაქცია მიმდინარეობს კატალიზატორის – აცილ-კო. A –აცეტილტრანსფერაზას (თიოლაზას) თანაობისას.

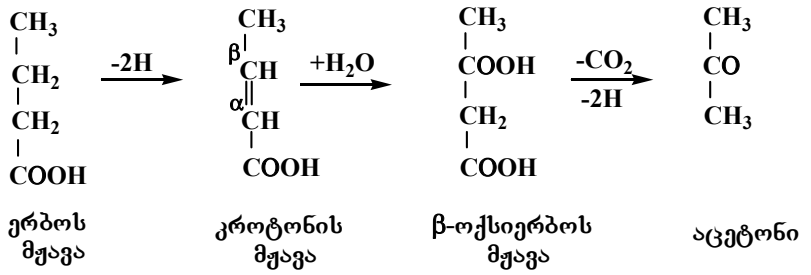


ამრიგად, კოენზიმ-A-სთან დაკავშირებული ცხიმოვანი მჟავა მესამე სტადიაზე იძლევა კეტომჟავას, რომელიც, თავის მხრივ, მეოთხე სტადიაზე განიცდის თიოლიზს – დაშლას მეორე მოლეკულა კოენზიმ-A-ს სულფჰიდრილის ჯგუფის საშუალებით. რეაქციის შედეგად ცხიმოვანი მჟავას ჯაჭვი მოაკლდება და გამოიყოფა ძმრის მჟავას ნაშთი დაკავშირებული კოენზიმ-A-სთან. ძმრის მჟავას ნაშთი, რომელიც გააქტივებულია

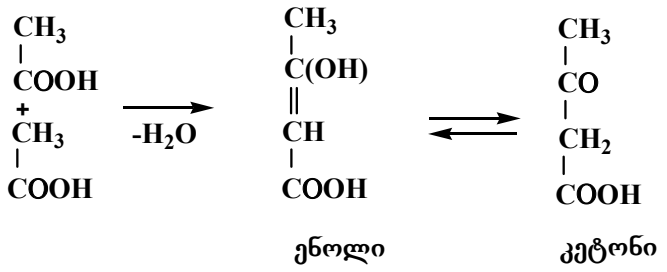
კოენზიმ-A-თი, ძმრის მჟავას მეორე მოლეკულასთან კონდენსირდება და წარმოიქმნება აცეტოძმარმჟავა. ამ ნაერთიდან იწყება გარდაქმნათა ის რიგი, რომელიც დამახასიათებელია ნახშირწყლებისათვის.

ცხიმოვანი მჟავას დაჟანგვა რომ კეტომჟავების შუალედი პროდუქტების წარმოქმნით მიმდინარეობს მტკიცდება იმითაც, რომ ზოგიერთ პათოლოგიურ შემთხვევაში შარდში დიდი რაოდენობით პოულობენ კეტო ნაერთებს (მაგალითად, დიაბეტით დაავადებისას). ეს ხდება იმ შემთხვევაში, როდესაც ადამიანის ორგანიზმს დაქვეითებული აქვს ნახშირწყლების მოხმარების უნარი. ამ დროს შარდში გადადის ცხიმოვანი მჟავების არასრული დაჟანგვის პროდუქტები, ვინაიდან ცხიმოვანი მჟავა ბოლომდე არ იწვის.

აცეტონის წარმოშობა შეიძლება ასე წარმოვიდგინოთ:



აცეტოძმრის მჟავა შეიძლება იმყოფებოდეს ორ ტაუტომერულ – ენოლურ და კეტო - ფორმაში



კეტო-ფორმა ადვილად გადადის აცეტონში, ენოლის კი – არა. შარდში ნაპოვნია β-ოქსიერბოს მჟავა, აცეტოძმრის მჟავა (კეტო და ენოლის) და აცეტონი.

როგორც ირკვევა, β-დაჟანგვა წარმოადგენს ცხიმოვანი მჟავების გარდაქმნის მთავარ ფაზას, ყოველ შემთხვევაში, ნაჯერი ცხიმოვანი მჟავებისათვის.

2.5. ლიპიდების ბიოსინთეზი

ცხიმოვანი მჟავების ბიოსინთეზი ძირითადად ხორციელდება ქსოვილების ციტოპლაზმაში, ხოლო მათი დაჟანგვა – მიტოქონდრიებში. როგორც ცნობილია, ცხიმოვანი მჟავების სინთეზში მონაწილეობას ღებულობს მალონილ-კო. A, რომელიც წარმოიქმნება აცეტილ-კო.A–ს ურთიერთქმედებით ნახშირბადის (IV) ოქსიდთან ბიოტინისა და

ატფ-ის თანაობისას. ამ სინთეზის დროს მონაწილეობას ღებულობს კოფერმენტი ნადფH_2 (აღდგენილი ნიკოტინამიდადენინდინუკლეოტიდფოსფატი). ახლა განვიხილოთ შემდეგი ლიპიდების ბიოსინთეზი:

1. ტრიგლიცერიდების ბიოსინთეზი;
2. ფოსფოგლიცერიდების ბიოსინთეზი;

ა. ფოსფატიდილეთანოლამინი;

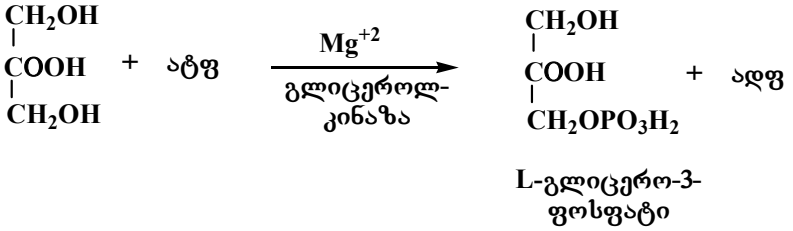
ბ. ფოსფატიდილქოლინი;

გ. ფოსფატიდილსერინი

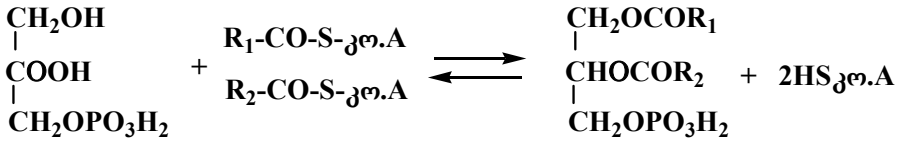
3. ქოლესტერინის ბიოსინთეზი.

2.5.1. ტრიგლიცერიდების ბიოსინთეზი

ტრიგლიცერიდების სინთეზი მიმდინარეობს გლიცერინისა და ცხიმოვანი მჟავების (ძირითადად სტეარინის, პალმიტინის და ოლეინის) ურთიერთქმედებით. ბიოსინთეზი ქსოვილებში მიდის გლიცერო-3-ფოსფატის, როგორც შუალედური პროდუქტის, წარმოქმნის გზით. თირკმელებში, აგრეთვე ნაწლავის კედლებზე, სადაც ფერმენტ გლიცეროლკინაზის აქტივობა მაღალია, გლიცერინის ფოსფორილირება ხდება ატფ-ის ხარჯზე.

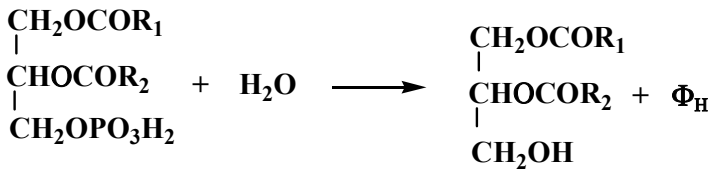


წარმოქმნილი გლიცეროლ-3-ფოსფატის აცილირება მიმდინარეობს ორი მოლეკულა ცხიმოვანი მჟავას კოენზიმ A-ნაწარმით (ე.ი. ცხიმოვანი მჟავების „აქტიური" ფორმებით), რის შედეგად წარმოიქმნება ფოსფატიდური მჟავა.

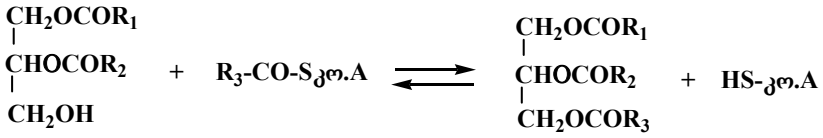


ფოსფატიდური მჟავა

ფოსფატიდური მჟავა ქსოვილებში ძალიან მცირე რაოდენობითაა, მაგრამ იგი წარმოადგენს მთავარ შუალედურ პროდუქტს ტრიგლიცერიდებისა და ფოსფოგლიცერიდების ბიოსინთეზისას. ტრიგლიცერიდების სინთეზის მსვლელობისას ფოსფატიდური მჟავას დეფოსფორილირება წარმოებს სპეციფიკური ფოსფატაზის – ფოსფატიდატ-ფოსფატაზის საშუალებით და წარმოიქმნება 1,2-დიგლიცერიდი.



ტრიგლიცერიდების ბიოსინთეზი სრულდება 1,2-დიგლიცერიდების ეთერიფიკაციით მესამე მოლეკულა აცილ-კო. A-ს საშუალებით.

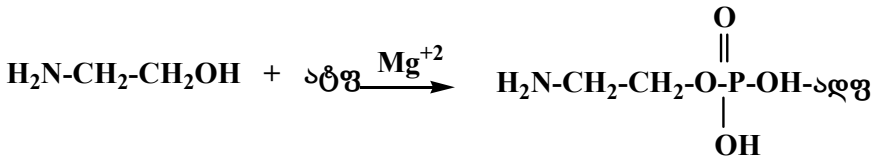


2.5.2. ფოსფოგლიცერიდების ბიოსინთეზი

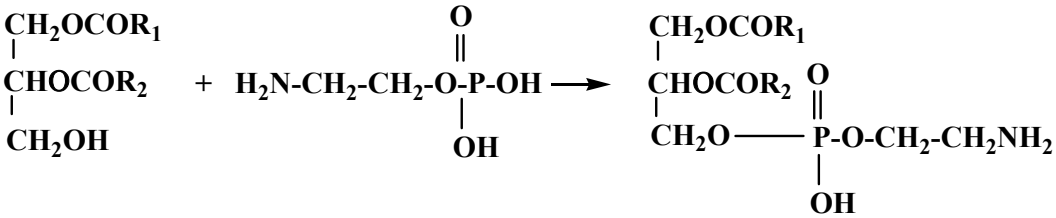
ყველაზე უფრო მნიშვნელოვანი ფოსფოგლიცერიდების სინთეზი ლოკალიზებულია ძირითადად უჯრედის ენდოპლაზმურ ბადეში.

ა. ფოსფატიდილეთანოლამინის ბიოსინთეზი.

ფოსფატიდილეთანოლამინის ბიოსინთეზის დროს თავდაპირველად ეთანოლამინი განიცდის დეფოსფორილირებას ატფ-ის საშუალებით ფოსფოეთანოლამინის წარმოქმნით.



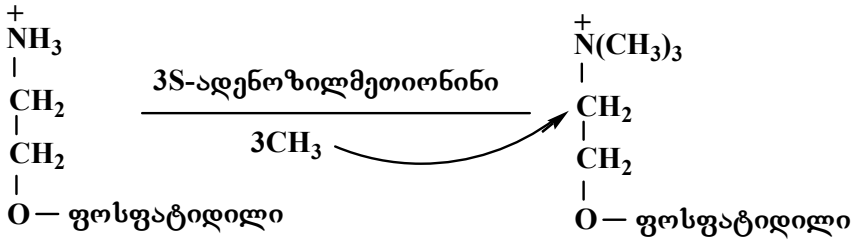
შემდეგ სტადიაზე ფოსფოეთანოლამინი ურთიერთქმედებს 1,2-დიგლიცერიდთან, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ფოსფატიდილეთანოლამინი.



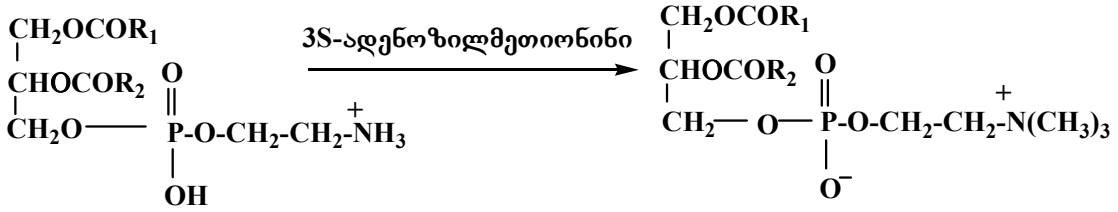
ბ. ფოსფატიდილქოლინის ბიოსინთეზი.

ფოსფატიდილქოლინის (ლეციტინის) ბიოსინთეზის წინამორბედს წარმოადგენს ფოსფატიდილეთანოლამინი. ამინოჯგუფში სამი ატომი წყალბადის ნაცვლად სამი მე-

თილის ჯგუფის ჩანაცვლებით, რომელიც გადადის სამი მოლეკულაS-ადენოზილმეთიონინიდან, მიიღება ფოსფატიდილქოლინი.

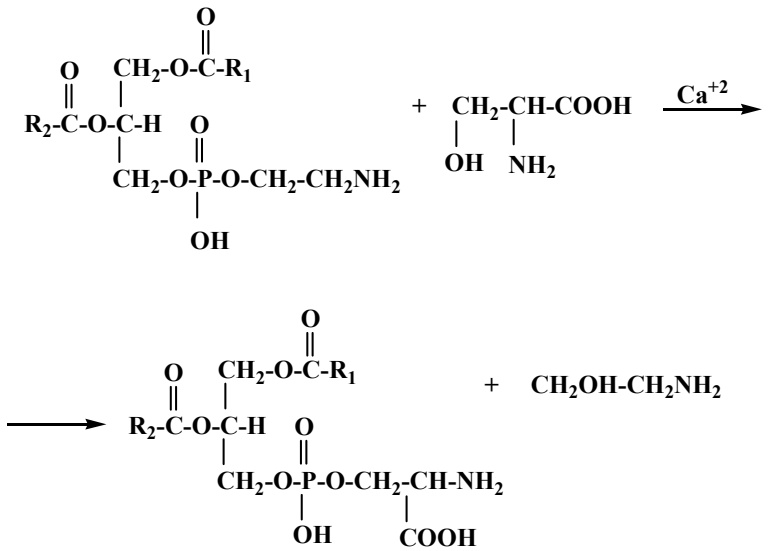


სრულად ეს რეაქცია ასე გამოისახება:

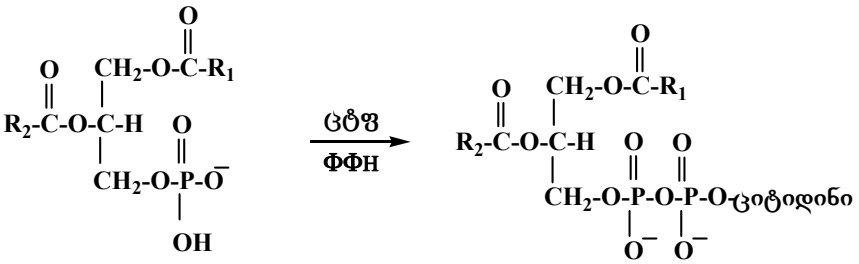


გ. ფოსფატიდილსერინის ბიოსინთეზი

ძუძუმწოვრებში ფოსფატიდილსერინი წარმოიქმნება ფოსფატიდილეთანოლამინებში ეთანოლამინის ნაშთის სერინით შეცვლით. ფოსფატიდილეთანოლამინი + სერინი = ფოსფატიდილსერინი + ეთანოლამინი. ეს რეაქცია ასე გამოისახება:



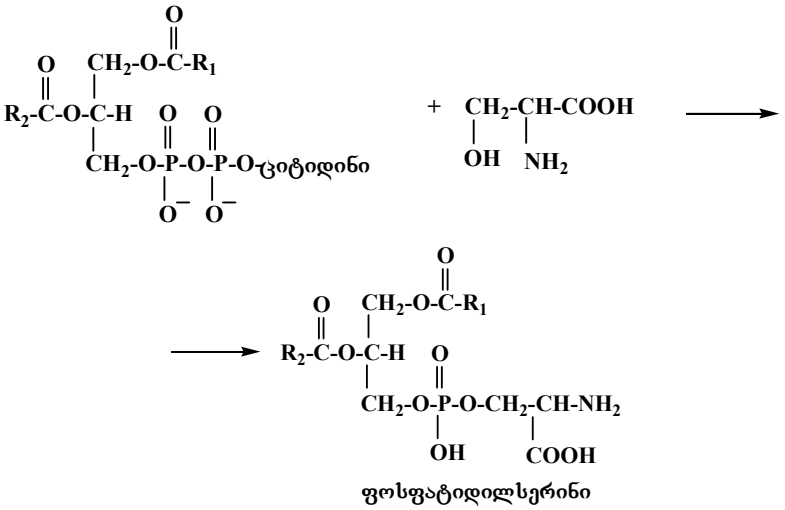
არის მეორე გზაც ფოსფატიდილსერინის სინთეზისა, რომელიც ასე მიმდინარეობს (აქ საწყის ნივთიერებად გამოყენებულია ფოსფატიდური მჟავა):



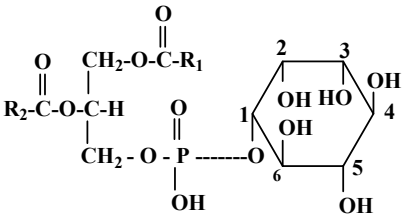
შემდეგ ხდება ციტიდინფოსფატის ნარჩენის შეცვლა სერინით და წარმო-იქმნება ფოსფატიდილსერინი.

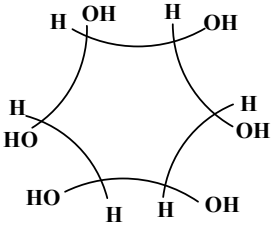
ცდფ-დიგლიცერიდი + სერინი = ფოსფატიდილსერინი + ცმფ

ეს რეაქცია ასე გამოისახება :



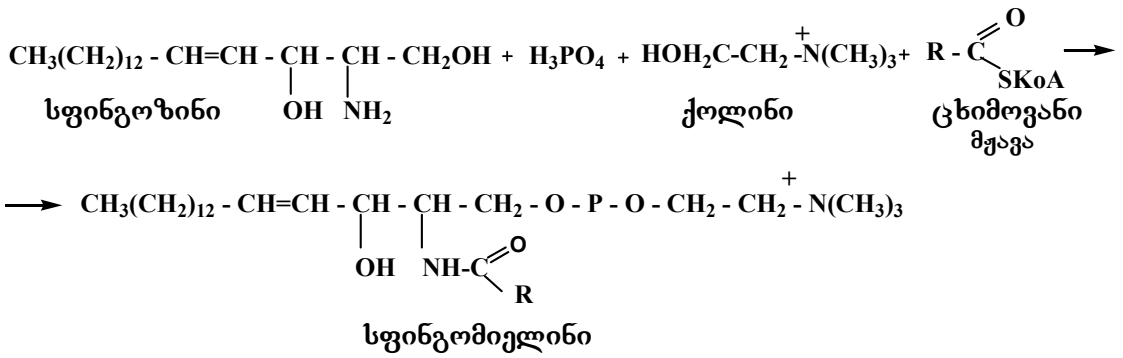
აღვნიშნავთ, რომ ამავე გზით მიმდინარეობს ფოსფატიდილინოზიტის წარმოქმნაც.





2.5.3. სფინგომიელინის ბიოსინთეზი

სფინგოლიპიდების ბიოსინთეზი მიმდინარეობს ასევე რამდენიმე სტადიად სხვა-დასხვა ფერმენტების მონაწილეობით. როგორც ადრე ითქვა, სფინგოლიპიდის – სფინ-გომიელინის შემადგენლობაში შედის სფინგოზინი (C_{18}), სადაც იმყოფება ამინოჯგუფი, ფოსფორმჟავა, აზოტოვანი ფუძე – ქოლინი და მაღალმოლეკულური ცხიმოვანი მჟავა. ქვემოთ მოცემულია სფინგომიელინის ბიოსინთეზის პროცესი:



2.5.4. ქოლესტერინის ბიოსინთეზი

40-60-იან წლებში ბლოხინისა და მისი თანამშრომლების მიერ ცდებში გამოყენებულ იქნა აცეტატი ^{14}C იზოტოპით მეთილისა და კარბოქსილის ჯგუფში. მათ აჩვენეს, რომ ძმარმჟავას ნახშირბადის ორივე ატომი ღვიძლის ქოლესტერინში შედის თანაბარი რაოდენობით. ამავე დროს დაამტკიცეს, რომ ქოლესტერინის ყველა ნახშირბადის ატომი აცეტატისაგან მიიღება.

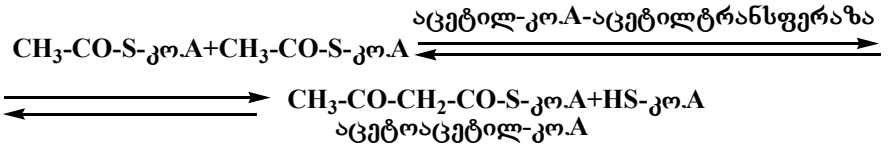
შემდეგში ფ. ლინენის, გ. პოპიაკის, ა.კლიმოვის და სხვათა მიერ დადგენილ იქნა ქოლესტერინის ფერმენტული სინთეზის ძირითადი დეტალები, რომელიც შედგება დაახლოებით 35 რეაქციისაგან.

ქოლესტერინის სინთეზში შეიძლება გამოვყოთ 3 ძირითადი სტადია:

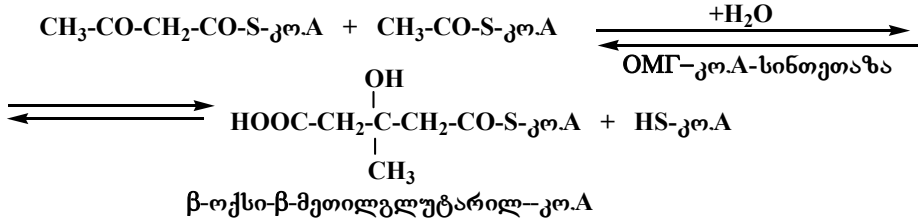
1. აქტიური აცეტატის გარდაქმნა მევალონის მჟავაში;
2. სკვალენის წარმოქმნა მევალონის მჟავიდან;
3. სკვალენის ციკლიზაცია ქოლესტერინში.

განვიხილოთ ეს სტადიები ცალ-ცალკე;

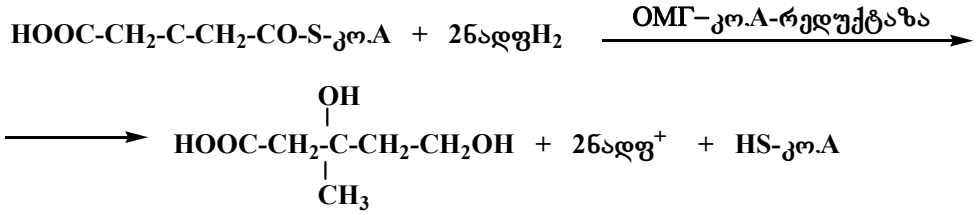
1. მევალონის მჟავას სინთეზის საწყის ეტაპზე ხდება აცეტილ-კო. A-დან აცეტოაცეტილ-კო. A-ს წარმოქმნა.



შემდეგში აცეტოაცეტილ-კო. A-ს კონდენსაციით მესამე მოლეკულა აცეტილ-კო. A-სთან ოქსიმეთილგლუტარილ-კო. A-სინთეთაზას (ОМГ-კო. A-სინთეთაზა) მონაწილეობით მიიღება β-ოქსი-β-მეთილგლუტარილ-კო. A.

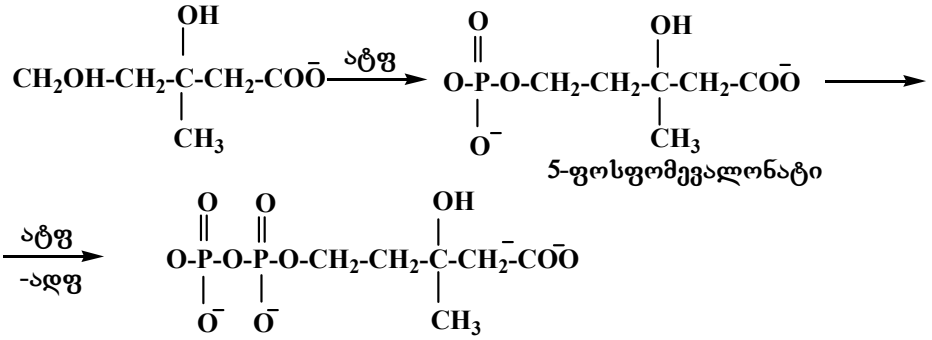


β-ოქსი-β-მეთილგლუტარილ-კო. A ფერმენტ ნადფ H_2-ის მოქმედებით, ოქსიმეთილგლუტარილ-კო. A-რედუქტაზას (ОМГ –კო.A-რედუქტაზა) თანაობისას გარდაიქმნება მევალონის მჟავაში ერთი კარბოქსილის ჯგუფის აღდგენისა და HS-კო. A-ს მონწყვეტით.



მევალონის მჟავა

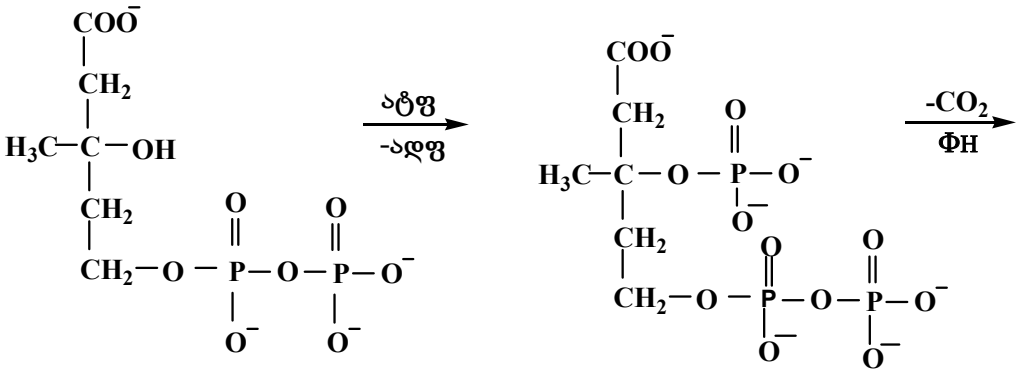
2. ქოლესტერინის სინთეზის მეორე სტადიაზე მევალონის მჟავა გარდაიქმნება სკვალენში. ეს სტადია იწყება მევალონის მჟავას ფოსფორილირებით, ატფ-ის საშუალებით). ამის შედეგად წარმოიქმნება 5-ფოსფომევალონატი, ხოლო შემდეგში – 5-პიროფოსფომევალონატი.



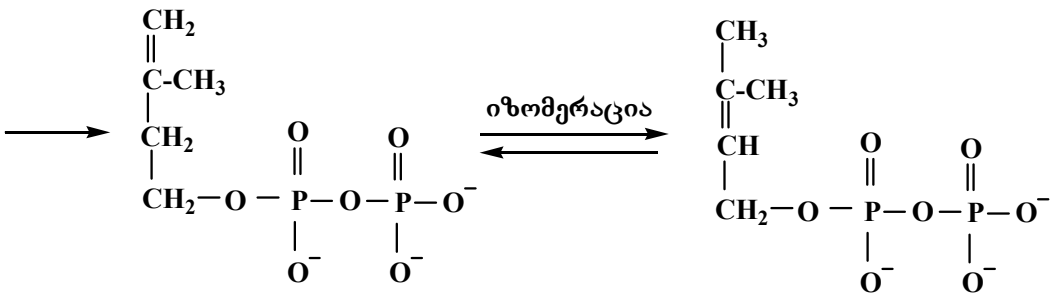
5-ფოსფომევალონატი

5-პიროფოსფომევალონატი

5-პიროფოსფომევალონის მჟავაში არსებული მესამადი ჰიდროქსილის ჯგუფის ფოსფორილირებით წარმოიქმნება არასტაბილური შუალედური პროდუქტი – 3-ფოსფო-5-პიროფოსფომევალონის მჟავა, რომელიც განიცდის დეკარბოქსილირებას და, ამავე დროს, ფოსფორის მჟავას ნარჩენის მოწყვეტით გარდაიქმნება იზოპენტენილპიროფოსფატში. ეს უკანასკნელი იზომერიზდება დიმეთილალილპიროფოსფატში. ამავე დროს ფოსფორის მჟავას ნარჩენის მოწყვეტით გარდაიქმნება იზოპენტენილპიროფოსფატში. ეს უკანასკნელი იზომერიზდება დიმეთილალილპიროფოსფატში.

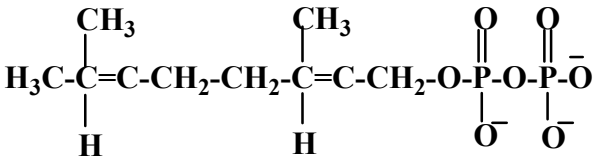


5-პიროფოსფომევალონატი 3-ფოსფო-5-პიროფოსფომევალონატი



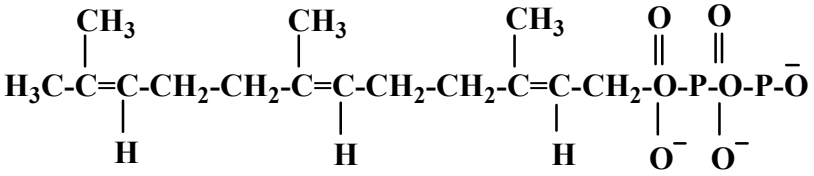
იზოპენტენილპიროფოსფატი დიმეთილალილპიროფოსფატი

ეს ორივე იზომერი კონდენსირდება და პიროფოსფატისაგან განთავი-სუფლების შემდეგ წარმოქმნიან ჰერანილპიროფოსფატს.

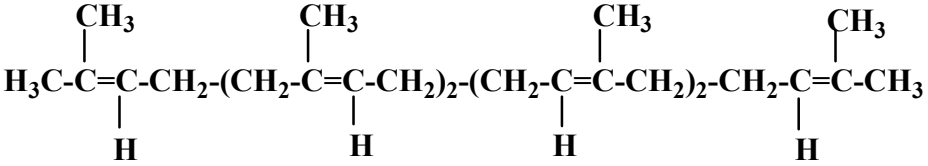


პერანილპიროფოსფატი

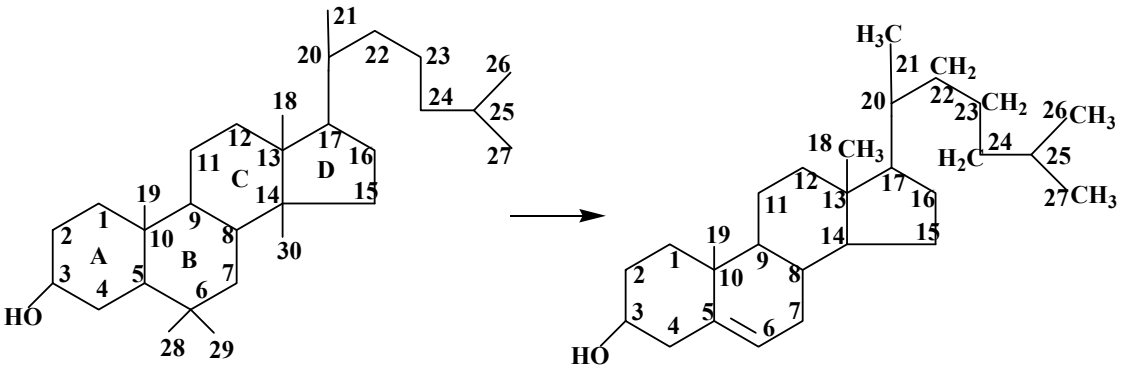
ეს უკანასკნელი კვლავ იერთებს იზოპენტენილპიროფოსფატს და წარმოიქმნება ფერნეზილპიროფოსფატი (C_{15}).



მეორე სტადიის ბოლოს ხდება ორი მოლეკულა ფერნეზილპიროფოსფატის კონდენსაცია ნადფ H_2-ის თანაობისას და წარმოიქმნება სკვალენი (C_{30}).



3. ქოლესტერინის ბიოსინთეზის მესამე სტადიაში სკვალენი განიცდის ციკლიზაციას სკვალენოქსიდიციკლაზას გავლენით და წარმოიქმნება ლანოსტერინი. შემდეგში ლანოსტერინიდან ქოლესტერინში გადასვლა დაკავშირებულია მთელ რიგ რეაქციებთან. აქ ადგილი აქვს სამი მეთილის ჯგუფის მოხლეჩვას, მეორე ბირთვში (B) ორმაგი ბმის გადაადგილებას 8-9 მდგომარეობიდან 5-6 მდგომარეობაში. დეტალურად ეს ბოლო რეაქცია ჯერ კიდევ არ არის შესწავლილი.



ლანოსტერინი (C_{30}) ქოლესტერინი (C_{27})

2.6. ნახშირწყლებისა და ცხიმების ურთიერთგარდაქმნა ორგანიზმში

პრაქტიკიდან ცნობილია რომ ცხოველებს, რომელთა რაციონში ცხიმები არ არსებობს, უნარი აქვთ დააგროვონ სათადარიგო ცხიმი. მიღებულია, რომ ეს ცხიმი წარმოიქმნება ნახშირწყლებიდან.

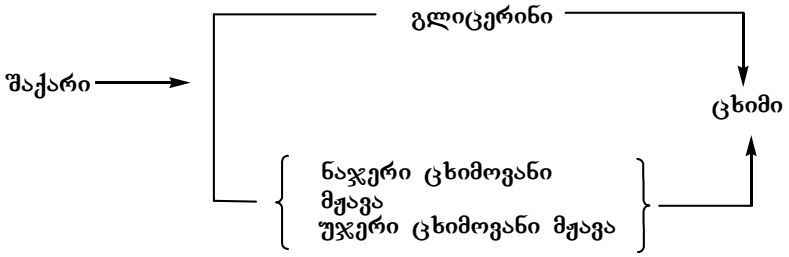
ნახშირწყლების უშუალო გარდაქმნა ცხიმოვან მჟავაში ძნელი წარმოსადგენია, ვინაიდან ისინი ნაერთების სხვადასხვა კლასს ეკუთვნის. ცხიმოვანი მჟავები წარმოიქმნებიან რთული ბიოქიმიური გარდაქმნების შედეგად. განვიხილოთ, თუ როგორ მიმდინარეობს ცხიმის წარმოქმნა ნახშირწყლებიდან. თავად ნახშირწყლები, კერძოდ, ჰექსოზები მიიღება ფოტოსინთეზით – მცენარის მიერ ჰაერიდან შთანთქმული ნახშირბადის (IV) ოქსიდი, ქლოროფილის მიერ შთანთქმული სხივური ენერგიის გავლენით, რეაგირებს მცენარის მიერ შეთვისებულ წყალთან. ამის შედეგად გამოიყოფა თავისუფალი ჟანგბადი და წარმოიქმნება ჰექსოზის ერთი მოლეკულა.

$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

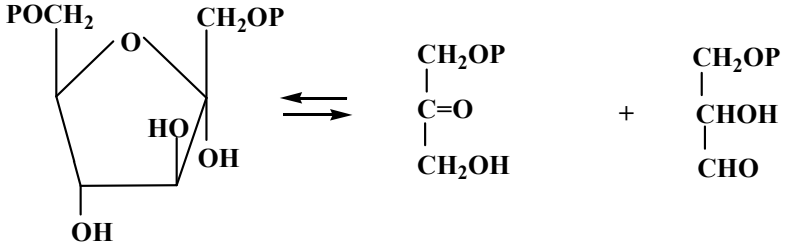
მიკროორგანიზმებში შაქრისაგან ცხიმის წარმოქმნა ხდება მხოლოდ ჟანგბადის საკმარისი რაოდენობის შეღწევადობისას. ამ პროცესს თან სდევს ენერგის მნიშვნელოვანი რაოდენობით ხარჯვა. მაგალითად, გლუკოზისაგან სტეარინმჟავას სინთეზის შეჯამებული ტოლობა შეიძლება ასე წარმოვიდგინოთ:

$$5C_6H_{12}O_6 + 4O_2 \longrightarrow C_{17}H_{35}COOH + 12CO_2 + 12H_2O$$

მცენარეულ ორგანიზმებში ცხიმის სინთეზის უმთავრესი საფეხური ასეთია:

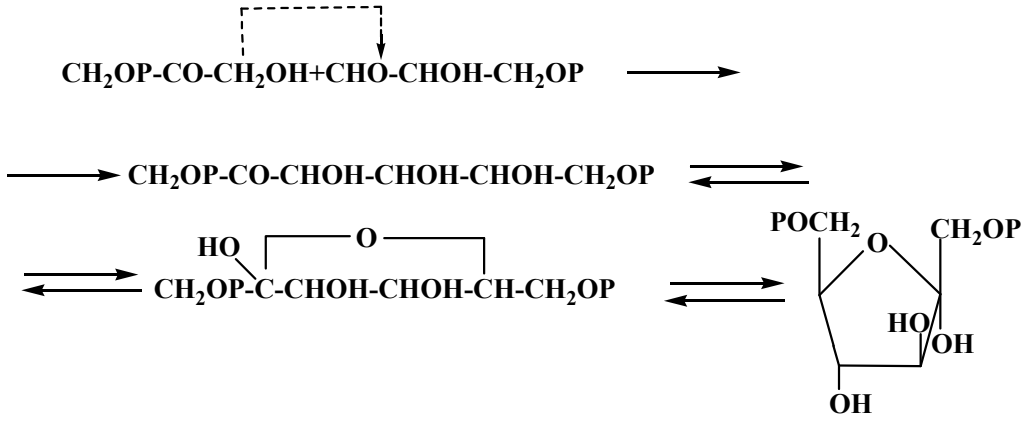


ხოლო გლიცერინის მიღება ნახშირწყლებისაგან შეიძლება ასე განხორციელდეს, მაგალითად, ალკოჰოლური დუღილის პროცესში ფრუქტოზოდისულფატის კატალიზური დაშლისას, ფერმენტ ალდოლაზას საშუალებით წარმოიქმნება ფოსფოდიოქსიაცეტონი და ფოსფოგლიცერინალდეჰიდი, რომლის შემდგომი დაჟანგვით მიიღება გლიცერინი.



ფრუქტოფურანოზ-1,6-დიფოსფატი **ფოსფოდიოქსიაცეტონი** **3-ფოსფოგლიცერინალდეჰიდი**

საინტერესოა, რომ მცენარეებში 1,6-დიფოსფატფრუქტოზა წარმოიქმნება ფოსფოდიოქსიაცეტონისა და 3-ფოსფოგლიცერინალდეჰიდის ალდოლური კონდენსაციით. როდესაც კარბონილშემცველი ნაერთების შემჭიდროება მიმდინარეობს ახალი ნახშირბად-ნახშირბად კავშირების წარმოქმნით. წყალბადის ატომი, რომლიც შედის მეთილის ან მეთილენის ჯგუფში კარბონილის ჯგუფის მეზობლად, უკავშირდება ალდეჰიდის ან კეტონის მეორე მოლეკულის კარბონილის ჯგუფს.


CH2OP-CO-CH2OH+CHO-CHOH-CH2OP
CH2OP-CO-CHOH-CHOH-CHOH-CH2OP
HO
O
CH2OP-C-CHOH-CHOH-CH-CH2OP
POCH2
O
CH2OP
HO
OH
OH

თ ა ვ ი III

ლიპიდების ექსტრაქცია

ლიპიდების ექსტრაქციით აუცილებელია რაოდენობრივად და უცვლელი სახით იქნეს გამოწვლილული ლიპიდური ქსოვილები. ექსტრაქტი არ უნდა შეიცავდეს არალიპიდურ ნაერთებს, როგორიცაა შაქრები და ამინმჟავები. ლიპიდების ექსტრაქციის ეფექტურობა დამოკიდებულია ლიპიდების კომპონენტების ქიმიურ ბუნებაზე და კომპლექსის სახეობაზე, რომელსაც წარმოქმნის ლიპიდები უჯრედებში სხვა კლასის ბუნებრივ ნაერთებთან.

ცნობილია ლიპიდების სხვა ნივთიერებებთან ურთიერთმოქმედების სამი ტიპი:

1) „ნეიტრალური“ ან არაპოლარული ლიპიდების, როგორიცაა სტერინების ეთერები, გლიცერიდები, ნახშირწყალბადები, კაროტინოიდები, ვან-დერ-ვაალსის ჰიდროფობური ურთიერთქმედება, რომელიც აკავშირებს შედარებით სუსტი კოვალენტური ბმებით მათ ნახშირწყალბადოვან ჯაჭვს სხვა ლიპიდებთან ან ცილის ჰიდროფობურ მონაკვეთებთან. ასეთი ურთიერთქმედება ხორციელდება ცხიმოვან ქსოვილში, ალბუმინის ცხიმოვან მჟავებთან კომპლექსში, მიკრობული უჯრედების ცხიმწარმოქმნისას და ა.შ.;

2) წყალბადური ბმის წარმოქმნა – ელექტროსტატიკური ან ჰიდროფობური ურთიერთქმედება, რომლის დროსაც პოლარული ლიპიდები (ფოსფატიდები, გლიკოლიპიდები, ქოლესტერინი) წარმოქმნიან ბმას პროტეინებთან ისე, როგორც პლაზმურ მემბრანებში, მიტოქონდრიებში, ენდოპლაზმატიკურ რეტიკულუმში და შრატის ლიპოპროტეინებში;

3) კომპლექსების წარმოქმნა, სადაც ცხიმოვანი მჟავები (ნორმალური ან განშტოებული) და ოქსიმჟავები კოვალენტური ბმითაა დაკავშირებული (რთულეთერული, ამიდური ან გლიკოზიდური ბმებით) პოლისაქარიდებთან, ისევე როგორც ბაქტერის უჯრედული კედლების პოლისაქარიდებში.

ვან-დერ-ვალსის ჰიდროფობური ურთიერთქმედების შედეგად წარმოქმნილი კომპლექსებიდან ლიპიდები შეიძლება ექსტრაგირებულ იქნას შედარებით არაპოლარული გამხსნელებით, როგორიცაა ეთილის ეთერი, ქლოროფორმი ან ბენზოლი. მემბრანებთან დაკავშირებული ლიპიდების ექსტრაქციას აწარმოებენ პოლარული გამხსნელებით – ეთანოლით ან მეთანოლით, რითაც ირღვევა წყალბადური ბმები და ასევე ლიპიდების ცილებთან ელექტროსტატიკურ ურთიერთქმედება. კოვალენტურად დაკავშირებული ლიპიდების ექსტრაგირება არ ხდება არც ერთი გამხსნელით; ისინი შეიძლება გამოიყოს კომპლექსის გახლეჩვით მჟავური ან ტუტე ჰიდროლიზის საშუალებით.

როგორც ჩანს, სპირტი წარმოადგენს ყველა ლიპიდის ექსტრაქციის აუცილებელ კომპონენტს, რადგან იგი არღვევს ლიპიდების კომპლექსს ცილებთან, ხსნის ლიპიდებს და ახდენს ფერმენტების დეზაქტივაციას, რომელიც იწვევს ლიპიდების დაშლას. მაგრამ გამხსნელების ნარევი, რომელიც შეიცავს სპირტს, ლიპიდებთან ერთად ახდენს არალი-

პიდური ნივთიერებების ექსტრაგირებასაც, როგორიცაა შაქრები, ამინმჟავები, მარილები და ა.შ. ამიტომ გაუსუფთავებელი ლიპიდური ექსტრაქტი უნდა დამუშავდეს ისე, რომ მოსცილდეს ყველა წყალში ხსნადი მინარევი. ყველაზე გავრცელებული პროცედურაა ექსტრაქტების ჩარეცხვა წყლით ან ექსტრაქტების გატარება სვეტზე, რომელიც შევსებულია ცელულოზით ან სეფადექსით.

ლიპიდების ექსტრაქციის დროს ყველაზე ეფექტურს წარმოადგენს გამხსნელთა ისეთი სისტემა, როგორიცაა ქლოროფორმი–მეთანოლი–წყალი (1 : 2 : 0.8), რომელიც სწრაფად და ეფექტურად გამოწვლილავს ლიპიდებს. ექსტრაქტს აზავებენ ერთი მოცულობა წყლით და ერთი მოცულობა ქლოროფორმით, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ორფაზიანი სისტემა: ქვედა – რომელიც შეიცავს ქლოროფორმს და ზედა – მეთანოლ-წყლის ნარევს. წყალში ხსნადი არალიპიდური მინარევები გადადის სპირტ-წყლიან ფენაში, ხოლო ქლოროფორმის ფენაში – ლიპიდები, რომლებიც თავისუფალია მინარევებისაგან (ბლაიუ და დაიერის მეთოდი). ქვემოთ დეტალურადაა აღწერილი ლიპიდების ექსტრაქცია ცხოველური და მცენარეული ქსოვილებიდან აგრეთვე მიკროორგანიზმების უჯრედებიდან.

3.1. ლიპიდების ექსტრაქცია ცხოველური ქსოვილებიდან

ცხოველური ქსოვილებიდან, მაგალითად, როგორიცაა თაგვის ღვიძლი, ლიპიდების ექსტრაქციას აწარმოებენ შემდეგნაირად: 6-7 გ. ღვიძლს უმატებენ 3 მლ წყალს და 30 მლ ქლოროფორმმეთანოლის ნარევს (1 : 2) და ახდენენ ქსოვილის ჰომოგენიზირებას ჰომოგენიზატორში დანით 2 წთ-ის განმავლობაში (მოცულობა 60 მლ). ცენტრიფუგირების შემდეგ დეკანტაციით მოაცილებენ ხსნარს და ნარჩენებს ამატებენ 38 მლ ქლოროფორმ-მეთანოლ-წყლის ნარევს (1 : 2 : 0.8). ცენტრიფუგირების შემდეგ მთლიანად ხსნარს აზავებენ 20 მლ ქლოროფორმით და 20 მლ წყლით. გამყოფ ძაბრში იქნება 2 ფენა. ქვედა ქლოროფორმიან ფენას აკონცენტრირებენ ვაკუუმ-ამაორთქლებელზე 30-35^{0}C (რათა მოცილებულ იქნეს წყლის წვეთები), დარჩენილ მასას ხსნიან 10 მლ ქლოროფორმში.

3.2. ლიპიდების ექსტრაქცია მცენარეული ქსოვილებიდან

ლიპიდების ექსტრაქციას მცენარეთა არამაფოტოსინთეზირებულ ქსოვილებიდან (მაგალითად, სტაფილო), ან მაფოტოსინთეზირებული ქსოვილებიდან (მაგალითად, ისპანახი) ახდენენ შემდეგნაირად: 100 გ ისპანახს ან სტაფილოს ჭრიან წვრილად და მაშინვე ამატებენ ქლოროფორმმეთანოლის (1:2) 300 მლ. ნარევს და ახდენენ ჰომოგენიზირებას ჰომოგენიზატორში დანით 2 წთ.-ის განმავლობაში. ჰომოგენატს ფილტრავენ ვაკუუმზე. ფილტრზე დარჩენილ ქსოვილს ხელმეორედ მოათავსებენ ჰომოგენიზატორში და ამატებენ 300 მლ. ქლოროფორმმეთანოლის (1:2) ნარევს და 80 მლ. წყალს. ფილტრავენ, ჩარეცხავენ 150 მლ ქლოროფორმმეთანოლის (1:2) ნარევით, გაერთიანებულ ფილტრატს დაამატებენ 250 მლ ქლოროფორმს და 290 მლ წყალს. ქლოროფორმისა და წყლის ფენის გაყოფის შემდეგ, ქლოროფორმიან ფენას აზავებენ ბენზოლით და აკონცენტრირებენ ვაკუუმზე. მიღებულ მასას ხსნიან 25 მლ ქლოროფორმში.

ლიპიდების ექსტრაქციისათვის – პარკოსანი მცენარეებიდან ან შაქრის ჭარხლიდან, იყენებენ შემდეგ მეთოდს: 100 გ. წვრილად დაჭრილ მცენარეს დაამატებენ 300 მლ ცხელ იზოპროპანოლს და ახდენენ ჰომოგენიზირებას ჰომოგენიზატორში დანით 1-2 წთ. ცხელ ჰომოგენატს ფილტრავენ, ჩარეცხავენ ცხელი იზოპროპანოლით (200 მლ) და ხელმეორედ ახდენენ ჰომოგენიზირებას 200 მლ ქლოროფორმი-იზოპროპანოლის (1:1) ნარევით. ფილტრავენ, ჩარეცხავენ ქლოროფორმი-იზოპროპანოლით (1:1) და, ბოლოს – ქლოროფორმით. ფილტრატს აკონცენტრირებენ ვაკუუმზე, ნარჩენს ხსნიან ქლოროფორმში (200 მლ) და ხსნარს რამდენიმეჯერ რეცხავენ წყლით (2 x 100) ან ნატრიუმის ქლორიდის 1%-იანი ხსნარით. ქლოროფორმიან ხსნარს აზავებენ ბენზოლით და აორთქლებენ ვაკუუმზე მშრალ მასამდე (30-35^{0}C). დარჩენილ მასას მაშინვე ხსნიან 25 მლ ქლოროფორმში.

3.3. ლიპიდების ექსტრაქცია მიკროორგანიზმებიდან

უმრავლესობა მიკროორგანიზმებიდან (ბაქტერიები, წყალმცენარეები, საფუარი სოკოები და ვირუსები) ლიპიდების ექსტრაქციას აწარმოებს ნესტიანი ბაქტერიალური უჯრედებიდან ბლაიას და დაიერის მოდიფიცირებული მეთოდით. ამ მეთოდით მუშაობისას, არ ახდენენ ბაქტერიის უჯრედების ჰომოგენიზირებას, რადგან ის ადვილად იშლება ხსნარში სუსპენდირებისას (იმ ხსნარში, საიდანაც აწარმოებენ ლიპიდების ექსტრაქციას). ადრე გავრცელებული მეთოდის მიხედვით, ლიოფილზირებული მიკრობული ბიომასის ქვიშასთან ერთად ასრესით შეიძლება მოხდეს ფერმენტატული დეგრადაცია ან ლიპიდების დაჟანგვა. რეკომენდირებული პროცედურა მდგომარეობს შემდეგში: ნესტიან მასას, რომელიც შეიცავს 40-50 მგ უჯრედს (მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით) აზავებენ წყლით 1 მლ-მდე. სუსპენზიას ამატებენ 4 მლ ქლოროფორმი-სპირტის (1 : 2) ნარევს, ანჯღრევენ და ტოვებენ ოთახის ტემპერატურაზე რამდენიმე საათის განმავლობაში (პერიოდულად ანჯღრევენ). უჯრედებს გამოლექავენ ცენტრიფუგირებით. ექსტრაქტის დეკანტაციას აწარმოებენ ცენტრიფუგის მეორე სინჯარაში (15 მლ. მოცულობის), ხელმეორედ ატარებენ მიკრობული უჯრედების სუსპენდირებას 6 მლ. ქლოროფორმი, მეთანოლი, წყლის (1 : 2 : 0.8 მოცულობით) ნარევში, ანჯღრევენ და აცენტრიფუგირებენ. გაერთიანებულ ექსტრაქტებს უმატებენ 3 მლ. ქლოროფორმს და 3 მლ. წყალს; ქლოროფორმის და მეთანოლი-წყლის ფენას ყოფენ ცენტრიფუგირებით. ქვედა ქლოროფორმიან ფენას ანზავებენ ბენზოლით და აორთქლებენ სიმშრალემდე ვაკუუმზე (30-35^{0}C). ლიპიდების ნარჩენს მაშინვე ხსნიან ქლოროფორმი-მეთანოლის (1 : 1) ნარევში, ხსნარს აცენტრიფუგირებენ და ქლოროფორმს აცილებენ საჭირო მოცულობამდე.

3.4. ლიპიდების საერთო ანალიზი

3.4.1. ლიპიდების ქიმიური ანალიზი

ლიპიდების ექსტრაქტების მიღების შემდეგ, მათ ათავსებენ გამზომ (დანაყოფებიან) კოლბაში და აზავებენ ისეთი რაოდენობის (მლ) გამხსნელით (ქლოროფორმით), რომ ლიპიდების კონცენტრაცია შეადგენდეს დაახლოებით 1%-ს. აუცილებლობის შემთხვევაში ამ ხსნარიდან ამზადებენ უფრო გაზავებულ ხსნარსაც. ხსნარების კონცენტრაციის ზუსტ განსაზღვრას ატარებენ ისე, როგორც ქვემოთ იქნება განხილული და საწყისი ხსნარების ალიქვოტურ ნაწილს იყენებენ სხვადასხვა ანალიზისათვის. ყველა ეს მეთოდი შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ლიპიდების ნარევის ანალიზისათვის ამ უკანასკნელის წინასწარი ფრაქციონირების გარეშე.

3.4.2. მუდმივი წონის განსაზღვრა

ცდის მსვლელობა: პიპეტით იღებენ სტანდარტული ხსნარის ალიქვოტს იმ გაანგარიშებით, რომ მასში მოთავსებული იყოს 15-20 მგ (არა ნაკლებ 10 მგ-ისა) ლიპიდური ნივთიერება. გადაიტანენ ხსნარს შლიფიან მრგვალძირა კოლბაში და გადადენიან გამხსნელს აზოტის ნაკადის თანაობისას. შემდეგ კოლბას ათავსებენ ვაკუუმ-ექსიკატორში გრანულირებული ნატრიუმის ჰიდროქსიდზე და აშრობენ ვაკუუმზე. რამდენიმე საათის შემდეგ კოლბას წონიან ანალიზურ სასწორზე, აშრობენ კვლავ ვაკუუმ-ექსიკატორში და წონიან. პროცესს იმეორებენ, ვიდრე არ მიიღწევა მუდმივი მასა.

3.4.3. ჯამური ფოსფორის განსაზღვრა (ალენის მოდიფიცირებული მეთოდი)

რ ე ა ქ ტ ი ვ ე ბ ი: 72%-იანი ქლორის მჟავა ამონიუმის მოლიობდატი – 8.4%-იანი. 4.2 გ ამონიუმის მოლიბდატს ხსნიან 50 მლ წყალში ამიდოლური რეაქტივი – 1%-იანი (ახლადმომზადებული). 0.5 გ ამიდოლს (2,4-დიამინოფენოლის დიქლორჰიდრატი) და 10 გ ნატრიუმის მეტაბისულფიტს ხსნიან 50 მლ წყალში და ფილტრავენ.

ფოსფატის სტანდარტული ხსნარი – 1.097 გ KH_2PO_4-ს ხსნიან 250 მლ წყალში. ამ ხსნარს ანზავებენ წყლით, რის შედეგადაც მიიღება სამუშაო ხსნარი, რომელიც შეცავს 10 მკგ ფოსფორს 1 მლ-ში.

მ ე თ ო დ ი: პიპეტით იღებენ ლიპიდების ხსნარის ალიქვოტს (რომელიც შეიცავს 10-100 მკგ ფოსფორს, მაგრამ არა უმეტეს 2 მგ ლიპიდს) და გადააქვთ სქელკედლა პირექსიდის დანაყოფებიან კოლბაში (12,5 ან 25 მლ-იანში). ხსნარს აორთქლებენ სიმშრალემდე 35^{0}C. ამატებენ 2.0 მლ ქლორის მჟავას, ცოტა შუშის ნაჭრებს და აცხელებენ ქურაზე ვიდრე ხსნარი არ გაუფერულდება. გაცივებულ ხსნარს აზავებენ 12.5 მლ წყლით (მორევის პირობებში), უმატებენ 2.0 მლ ამიდოლურ რეაქტივს (ურევენ), 1.0 მლ ამონიუმის მოლიბდატს, ურევენ და ტოვებენ 20 წთ-ის განმავლობაში ცისფერი შეფერილობის მიღებამდე. შეფერილ ხსნარს ანზავებენ 25 მლ-მდე. ¨Coleman Junior¨-ის სპექტრო-

ფოტომეტრზე, ზომით 19 x 105 მმ მრგვალ კიუვეტებში, საზღვრავენ მიღებული და საკონტროლო ხსნარის შთანთქმას 680 ნმ-ის დროს და საკალიბრო მრუდის ასაგებად იყენებენ ფოსფატის სტანდარტული ხსნარის ალიქვატურ სინჯებს (ბერის კანონი შეიმჩნევა 10-100 მკგ ფოსფორის ინტერვალში).

3.4.4. აზოტის განსაზღვრა

რ ე ა ქ ტ ი ვ ე ბ ი: საწვავი ნარევი. 2.0 გ $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ და 1.0 გ SeO_2-ს ხსნიან 100 მლ გოგირდმჟავისა და 100 მლ წყლის ნარევში.

ბორის მჟავას ხსნარი – 2.5 გ გადაკრისტალებულ ბორის მჟავას ხსნიან 100 მლ. წყალში.

ნატრიუმის ჰიდროქსიდი – 50%-იანი. 50 გ ნატრიუმის ჰიდროქსიდს ხსნიან 50 მლ წყალში. გატიტვრის საბოლოო წერტილის განმსაზღვრელი ინდიკატორი – ერთმანეთს შეურევენ მეთილენური წითელის და მეთილენური ცისფერის 0.1%-იან ხსნარებს აბ-სოლუტურ ეთანოლში თანაფარდობით 10 : 3-თან, 1 მლ შერეულ ინდიკატორს უმატებენ 100 მლ ბორის მჟავას ხსნარს.

სტანდარტული ხსნარი – 0.01 N მარილის მჟავა.

ცდის მსვლელობა: პიპეტით იღებენ ლიპიდების ხსნარის ალიქვოტს (10-25 მგ, რომელიც შეიცავს 0.1-1.5 მგ აზოტს), გადააქვთ მრგვალძირა კოლბაში (30 მლ-იანი). ჰაერის ნაკადით აცილებენ გამხსნელს, უმატებენ 3 მლ საწვავ ნარევს და აცხელებენ ვიდრე ხსნარი არ გახდება გამჭვირვალე და უფერო. შემდგომ ხსნარი გადააქვთ კიელდალის კოლბაში (კოლბის კედლების 5 მლ წყლით გარეცხვა შეიძლება), უმატებენ 10 მლ ნატრიუმის ჰიდროქსიდის 50%-იან ხსნარს და გადადენიან ამიაკს კოლბაში, სადაც წინასწარ მოთავსებულია 15 მლ ბორის მჟავას ხსნარი ინდიკატორთან ერთად. დისტილატს ტიტრავენ 0.01 N მარილის მჟავით ნაცრისფერი შეფერილობის მიღებამდე.

პარალელურად ატარებენ სუფთა ხსნარის (საკონტროლო) ცდას.

გამოთვლა:

ა) აზოტის შემცველობა (a), მგ:

$$\alpha = V \times C \times 14.0$$

სადაც, V – მჟავას მოცულობა, რომელიც იხარჯება ნიმუშის გატიტვრაზე (სუფთა ცდასთან შესწორებით), მლ;

C – მჟავას კონცენტრაცია, გ-ექვ/ლ.

ბ) აზოტის შემცველობა (α'), %:

$$\alpha' = (\alpha / м) \times 100$$

სადაც м – ნიმუშის მასა, მგ.

3.4.5. რთულეთერული ჯგუფის განსაზღვრა

რ ე ა ქ ტ ი ვ ე ბ ი: რკინის პერქლორატის სათადარიგო ხსნარი – 5 გ $Fe(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$–ს ხსნიან 10 მლ 70 %-იანი ქლორის მჟავას და 10 მლ წყლის ნარევში და აზავებენ ცივი აბსოლუტური ეთანოლით 100 მლ-მდე. ეს ხსნარი შეიძლება შეინახოთ 4^0C-ზე რამდენიმე თვის განმავლობაში.

რკინის პერქლორატის გაზავებული ხსნარი – ახლად დამზადებული 4 მლ სათადარიგო ხსნარისა და 3 მლ 70 %-იანი ქლორის მჟავას ნარევს ანზავებენ 100 მლ აბსოლუტური ეთანოლით.

ჰიდროქსილამინის ტუტე ხსნარი – ამზადებენ გამოყენების წინ. ერთმანეთში ურევენ 4%-იანი ჰიდროქსილამინის ქლორჰიდრატის ეთანოლხსნარს (2 გ ხსნიან 2.5 მლ წყალში და ანზავებენ აბსოლუტური ეთანოლით 50 მლ-მდე) და ნატრიუმის ჰიდროქსიდის 8%-იან ეთანოლხსნარს (4 გ ხსნიან 2.5 მლ წყალში და ანზავებენ 50 მლ-მდე). ნალექს აცილებენ ცენტრიფუგირებით. ანალიზისთვის იყენებენ გამჭვირვალე ხსნარს.

რთული ეთერის სტანდარტული ხსნარი – 29.8 მგ მეთილსტეარატს ხსნიან 100 მლ ქლოროფორმში. ხსნარი შეიცავს 1 მკმოლ რთულ ეთერს 1 მლ-ში.

ცდის მსვლელობა: პიპეტით იღებენ ლიპიდების ხსნარის ალიქვოტს (15-20 მლ), აზოტის ნაკადით აცილებენ გამხსნელს და შემდგომ გადაიტანენ ვაკუუმ-ექსიკატორში (შეუერთებენ ვაკუუმს და აორთქლებენ). დარჩენილ მასას უმატებენ 1 მლ ჰიდროქსილამინის ტუტე ხსნარს, აცხელებენ 2 წთ წყლის აბაზანაზე (თავზე ახურავენ შლიფიან თავსახურს) 60^0C-ზე. აცივებენ, უმატებენ 3.0 მლ რკინის პერქლორატის გაზავებულ ხსნარს, ურევენ, ტოვებენ 30 წთ და ზომავენ მოვარდისფრო-მოცისფერო ხსნარის შთანთქმას 530 ნმ–ის დროს საკონტროლო ხსნართან შედარებისას. საკალიბრო მრუდს აგებენ მეთილსტეარატის სტანდარტული ხსნარის საშუალებით, რომელსაც იღებენ 0.5; 1.0 და 2.0 მკმოლის რაოდენობით. ბერის კანონი შეიმჩნევა 4 მკმოლი-ს რაოდენობის რთული ეთერის შემცველობისას. 1 მკმოლი კიუვეტაში, რომლის სიგრძე L= 1 სმ, იძლევა შთანთქმას დაახლოებით 0.24.

3.4.6. ჯამური შაქრის განსაზღვრა

რ ე ა ქ ტ ი ვ ე ბ ი: ფენოლის 5%-იანი ხსნარი – 5 გ ფენოლს ხსნიან 100 მლ წყალში.

კონცენტრირებული გოგირდის მჟავა.

0.222 мМ შაქრის სტანდარტული ხსნარი. 100 მგ გლუკოზას ხსნიან 250 მლ წყალში (გამოყენების წინ). ამ ხსნარს აზავებენ წყლის 1 : 10 თანაფარდობით. გაზავებული ხსნარის 1 მლ შეიცავს 40 მკგ (0.222 მკმოლი) გლუკოზას.

მ ე თ ო დ ი: პიპეტით იღებენ ლიპიდური ხსნარის ალიქვოტს (25 მლ), რომელიც შეიცავს 10-80 მკგ საქარიდს (ჰექსოზაზე გადაანგარიშებით). გამხსნელს აორთქლებენ. დარჩენილ მშრალ მასას უმატებენ 2.0 მლ წყალს (მორევის პირობებში), 1.0 მლ ფენოლის 5%-იან ხსნარს, 5 მლ კონცენტრირებულ გოგირდის მჟავას და ტოვებენ 30 წთ. შემდეგ ზომავენ მიღებული ნარინჯისფერი ხსნარის შთანთქმას 490 ნმ-ის დროს.

საკალიბრო მრუდს აგებენ სტანდარტული ხსნარის ალიქვოტებით 20, 40 და 80 მკგ გლუკოზის რაოდენობით. ბერის კანონი შეიმჩნევა სინჯისათვის, რომელიც შეიცავს 80 მკგ ჰექსოზას (გლუკოზა, გალაქტოზა ან მანოზა). მრგვალი კიუვეტა, რომლის სიგრძეა l = 12მმ, 10 მკგ გლუკოზა იძლევა შთანთქმას, დაახლოებით 0.063-ის ტოლს.

3.4.7. იოდის რიცხვის განსაზღვრა

ცდა 1.

იოდის რიცხვი სხვა მახასიათებლებთან ერთად განსაზღვრავს ცხიმის ხარისხს. როგორც ვიცით, ცხიმები სხვადასხვა რაოდენობით შეიცავს უჯერი რიგის ცხიმოვან მჟავებს. ჰალოგენი ადვილად უერთდება უჯერ ბმას. იმისდა მიხედვით, თუ რა რაოდენობით ჰალოგენს მიიერთებს უჯერი მჟავა, საზღვრავენ მისი უჯერობის ხარისხს, რომელიც გამოისახება იოდის რიცხვით. იოდის რიცხვი არის იოდის ის რაოდენობა გრამებში, რომელიც უერთდება 100გ ცხიმში შემავალ უჯერ მჟავებს.

რ ე ა ქ ტ ი ვ ე ბ ი: დომას რეაგენტი (0.05 N პირიდინდიბრომიდი) – 2,5 გ (1,85 მლ) კონცენტრირებული გოგირდის მჟავას ხსნარს ყინულოვან ძმარმჟავაში უმატებენ 2.0 გ (2.06 მლ) პირიდინს 5 მლ ყინულოვან ძმარმჟავაში. ნარევს აცივებენ და უმატებენ 2.0 გ (0.63 მლ) ბრომს და შემდგომ ანზავებენ 500 მლ-მდე ყინულოვანი ძმარმჟავით. კალიუმის იოდიდის ხსნარი 10%-იანი – 10 გ კალიუმის იოდიდს ხსნიან 100 მლ წყალში. სახამებლის ხსნარი 1%-იანი – 1 გ სახამებელს ხსნიან 100 მლ 13%-იანი კალიუმის ქლორიდის ხსნარში, აცხელებენ ადუღებამდე და აცივებენ.

ნატრიუმის თიოსულფატის სტანდარტული ხსნარი, 0.020 N.

ცდის მსვლელობა: 5.0 მლ ლიპიდების ქლოროფორმიან ხსნარს, რომელიც შეიცავს 2 – 5 მგ-მდე ლიპიდს, უმატებენ 5.0 მლ პირიდინდიბრომიდის ხსნარს. ნარევს ანჯღრევენ კოლბაში და ტოვებენ ოთახის ტემპერატურაზე (სიბნელეში) 15 წუთის განმავლობაში. შემდეგ უმატებენ 0.5 მლ კალიუმის იოდიდის ხსნარს, 0.5 მლ წყალს, სახამებლის რამდენიმე წვეთს და ტიტრავენ გაუფერულებამდე. რეაქციაში შეუსვლელ იოდს სტანდარტული 0.020 N ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარით საკონტროლო ცდას ატარებენ ზემოთ აღწერილი პირობების მიხედვით ლიპიდის გარეშე 5 მლ ქლოროფორმთან ერთად.

$$\text{იოდური რიცხვი} \quad X = (a - в) / c \cdot (1.27 / 5)$$

სადაც a – 0.020 N ნატრიუმის თიოსულფატის რაოდენობა, რომელიც

დაიხარჯა საკონტროლო ცდის გატიტვრაზე;

в – 0.020 N ნატრიუმის თიოსულფატის რაოდენობა, რომელიც დაიხარჯა ნიმუშის გატიტვრაზე;

c – ლიპიდის წონაკი, გ.

ორმაგი ბმის რიცხვი მოლებზე გადაანგარიშებით

$$K = \frac{\text{იოდის რიცხვი}}{27 \cdot 2} \cdot \text{მოლ. მასაზე}$$

ცდა 2.

ანალიზურ სასწორზე ზუსტად წონიან მშრალ ცხიმს 0.1-0.2 გ, გადააქვთ 250 მლ საცობიან კონუსურ კოლბაში, უმატებენ 10-20 მლ ქლოროფორმს და ფრთხილად შეანჯღრევენ სრულ გახსნამდე. შემდეგ უმატებენ 25 მლ 0.1 N იოდის სპირტხსნარს, 50-100 მლ წყალს, სწრაფად ახურავენ საცობს, კარგად შეანჯღრევენ და აყოვნებენ ბნელ ადგილას 5-10 წთ-ის განმავლობაში. შემდეგ კოლბაში ამატებენ KI და რეაქციაში შეუსვლელ იოდს ტიტრავბენ 0.1 N თიოსულფატის ხსნარით ჩალისფერი შეფერილობის მიღებამდე. კოლბის შიგთავსს ამატებენ სახამებლის 1%-იანი ხსნარის რამდენიმე წვეთა და კარგად შეანჯღრევენ. ხსნარი შეიფერება ლურჯად და გატიტვრას აგრძელებენ გაუფერულებამდე. ამავე პირობებში ატარებენ საკონტროლო ცდას ცხიმის გარეშე.

იოდის რიცხვი გამოითვლება ფორმულით:

$$X = \frac{(a - в) \cdot 0.0127 \cdot 100}{H}$$

სადაც X – იოდის რიცხვი

a – 0.1 N ნატრიუმის თიოსულფატის რაოდენობა, რომელიც დაიხარჯა საკონტროლო ცდის გატიტვრაზე;

в – 0.1 N ნატრიუმის თიოსულფატის რაოდენობა, რომელიც დაიხარჯა ნიმუშის გატიტვრაზე;

0.0127 – იოდის ტიტრი (0.1 N იოდის ხსნარის 1 მლ-ში არსებული იოდის რაოდენობა გრამებში),

H – ცხიმის წონაკი.

3.4.8. ლიპიდების აღმომჩენი რეაქციები

ა) ცხიმების შესაპვნა

სინჯარაში ათავსებენ 1 გ ცხიმს და უმატებენ 3 მლ სპირტს და კალიუმის ტუტის პატარა ნატეხს. რამდენიმე წუთის დუღილის შემდეგ ცხიმი შეისაპნება, ხოლო წყალთან შერევით მიიღება საპნის გამჭვირვალე ხსნარი.

ბ) საპნების ხსნადობა

ოთხ სინჯარაში ათავსებენ 2-2 მლ საპნის ხსნარს. პირველ სინჯარაში უმატებენ სპილენძის სულფატის ხსნარს, მეორეში – კალიუმის ქლორიდის ხსნარს, მესამეში – ბარიუმის ქლორიდის ხსნარს, მეოთხეში – ტყვიის ფუძე აცეტატის ხსნარს. ოთხივე სინჯარაში მყისიერად წარმოიქმნება ცხიმოვან მჟავათა უხსნადი ნალექი.

გ) ზეთების უჯერობა

ერთ სინჯარაში შეაქვთ 0.5 მლ მცენარეული ზეთი გახსნილი 1-2 მლ ქლოროფორმში, მეორეში – კარაქი გახსნილი იმავე რაოდენობის ქლოროფორმში. შემდეგ თითოეულ სინჯარას უმატებენ ქლოროფორმში გახსნილი იოდის ხსნარის რამდენიმე წვეთს გაუფერულებამდე. აფიქსირებენ თითოეულ სინჯარაში გაუფერულებისათვის საჭირო იოდის წვეთების რაოდენობას.

დ) თავისუფალი ცხიმოვანი მჟავების აღმოჩენა

სინჯარაში ათავსებენ რამდენიმე მლ ფენოლფტალეინს და ფრთხილად ამატებენ მცირე რაოდენობით განზავებული კალიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარს სუსტი ვარდისფერის მიღებამდე. მიღებულ ხსნარს წვეთწვეთობით უმატებენ ლიპიდების საკვლევ ხსნარს დიეთილის ეთერში. თუ საკვლევ ხსნარში არის არაეთერიფიცირებული ცხიმოვანი მჟავები, ვარდისფერი შეფერილობა გაქრება.

3.5. ლიპიდების ნარევის დაყოფის მეთოდები

ადრეულ პერიოდში შეიძლებოდა გამოკვლეული ყოფილიყო ლიპიდების ისეთი თვისებები, როგორიცაა უჯერობის ხარისხი, საშუალო მოლეკულური მასა იმ ცხიმოვანი მჟავებისა, რომელიც შედიოდა მის შემადგენლობაში, ან აზოტის, ფოსფორის, გოგირდის და ა.შ. საერთო შემცველობა. ამჟამად ლიპიდების ანალიზს ატარებენ სხვადასხვა სახის ქრომატოგრაფიული და დეაცილირების შერჩევითი მეთოდებით..

ლიპიდების ანალიზისას შეიძლება განისაზღვროს იქნეს (თვისობრივად და რაოდენობრივად) ცხიმოვანი მჟავების ბუნება. გარდა ამისა, ფერმენტების დახმარებით, შეიძლება აღწერილ იქნეს ცხიმოვანი მჟავა, რომელსაც შეიცავს ტრიგლიცერიდი ან ფოსფოგლიცერიდი ნებისმიერ მდგომარეობაში. დაბოლოს, ქრომატოგრაფიული დაყოფის მეთოდებით, რომელიც მიმდინარეობს ფერმენტული დეაცილირებით, შეიძლება იდენტიფიცირებულ იქნეს სუფთა ნივთიერება.

ანალიზის სირთულე დაკავშირებულია ლიპიდებში სხვადასხვა კომპონენტის არსებობასთან. მაგალითად, ბუნებრივი რთულეთერული ცვილების შემადგენლობაში შედის, როგორც მინიმუმი, ექვსი სპირტი და ექვსი მჟავა, რომელთაც შეუძლიათ 36 სხვადასხვა რთული ეთერის წარმოქმნა. ფოსფოგლიცერიდის ყოველი მოლეკულა შეიცავს ორ აცილურ ჯგუფს და თუ ლიპიდის შემადგენლობაში შედის 10 ცხიმოვანი მჟავა, შესაძლებელია 100 სხვადასხვა ლიპიდის არსებობა. ტრიგლიცერიდებში უფრო რთული სიტუაციაა.

დადგენილია, რომ შესაძლო ნაერთების რიცხვი, რომელიც შეიცავს n ცხიმოვან მჟავას, ტოლია n^3 , სადაც შედის ყველა იზომერი ენანტიომერების ჩათვლით. ოპტიკური იზომერების ჩათვლის გარეშე, შესაძლო ნაერთების რიცხვი ტოლია

$$H = \frac{n^3 + n^2}{2},$$ ხოლო იზომერების რიცხვის გარეშე

$$h = \frac{n^3 + 3n^2 + 2n}{6}$$

თუ ცხიმოვანი მჟავების ნაშთი ტოლია 5, 10, ან 20-ის, მაშინ ეს მნიშვნელობები შესაბამისად ტოლია 125, 75, 35; 1000, 550, 220 და 8000,4200, 1540. მცენარეულ ზეთებში ჩვეულებრივ შედის 5-10, ხოლო ცხოველურ ცხიმებში 10-40 სხვადასხვა სახის ცხიმოვანი მჟავა. ცნობილია აგრეთვე გარკვეული თანმიმდევრობა, რის მიხედვითაც ესა თუ ის აცილური ჯგუფი უერთდება თითოეულ ჰიდროქსილის ჯგუფს.

ნარევებში ლიპიდების რაოდენობრივ განსაზღვრას ახორციელებენ ძირითადად ქრომატოგრაფიული მეთოდებით. ფოსფოლიპიდები ნეიტრალური ლიპიდებისაგან შეიძლება გამოყოფილ იქნეს მათი უხსნადობით (განსაკუთრებით მარილების სახით) ცივ აცეტონში, რომელიც შეიცავს მცირე რაოდენობა მაგნიუმის ქლორიდს. ხსნადი ნაწილი შეიცავს დაახლოებით 95% ფოსფოლიპიდს. ყველაზე მეტად გამოყენებულია სვეტის ან თხელფენოვანი ქრომატოგრაფია, სადაც ადსორბენტი სილიციუმის ოქსიდია. რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის იყენებენ გრავიმეტრიულ მეთოდს ან აირ-თხევად ქრომატოგრაფიას. ნეიტრალური ლიპიდების ელუირებას, სვეტის ქრომატოგრაფიის დროს, ახდენენ ქლოროფორმით, გლიკოლიპიდებისას – აცეტონით, ფოსფოლიპიდებისას – მეთანოლით, შემდეგ ნეიტრალურ ლიპიდებს ყოფენ მეორე სვეტზე სილიციუმის ოქსიდის თანაობისას. ნახშირწყალბადების ელუირებას ახდენენ სუფთა ჰექსანით; ქოლესტერინის რთული ეთერებისას – ჰექსანით, რომელიც შეიცავს 2% ეთერს; ტრიაცილგლიცერინებისას – ჰექსანით, რომელიც შეიცავს 5% ეთერს; ქოლესტერინის და დიაცილგლიცერინებისას – ჰექსანით, რომელიც შეიცავს 15% ეთერს; მონოაცილგლიცერინებისას – სუფთა ეთერით.

ანალოგიური დაყოფა შეიძლება ჩატარდეს თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის დროსაც (სისტემა ჰექსანი – ეთერი), სადაც უმატებენ 1-2% ჭიანჭველმჟავას ან ძმარმჟავას.

რთული აგებულების ლიპიდებს ყოფენ სვეტის ქრომატოგრაფიით, სადაც მათ ელუირებას ახდენენ ქლოროფორმი-მეთანოლით, ან თხელ ფენაზე ისეთი გამხსნელებით, როგორიცაა ქლოროფორმი, მეთანოლი, წყალი 65 : 35 : 5, ან 25 : 10 : 1. აირადი ქრომატოგრაფიის მეთოდის დახვეწის შემდეგ შესაძლებელი გახდა ადვილად აქროლადი ლიპიდების განსაზღვრა მათი შესაბამის ნაწარმებში გადაყვანის შემდეგ.

განვიხილოთ ლიპიდების დაყოფის მაგალითები ქრომატოგრაფიული მეთოდების გამოყენებით.

3.5.1. ლიპიდების დაყოფა თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით

თანამედროვე ქრომატოგრაფიულ მეთოდებს შორის, რომლითაც ტარდება ორგანულ და ბიოორგანულ ნაერთთა ანალიზი, თვალსაჩინო ადგილი უკავია თხელფენოვან ქრომატოგრაფიას, რომელიც პირველად აღწერილი ქნა 1958 წელს შტალემის მიერ.

თვისებითი თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით დაყოფის დროს საანალიზო ნარევს ათავსებენ მოძრავ ფაზასთან ერთად მინის ფირფიტაზე, რომელზედაც დაფენილია ფხვნილისებური ადსორბენტი. ამ დროს შეიძლება აღმოჩენილ იქნას ნივთიერების კვალი და ერთი ოპერაციის ჩატარებით შესაძლებელია ერთ გრამამდე ნივთიერების დაყოფაც, თუ გამოყენებულ იქნება ადვილად ხელმისაწვდომი ადსორბენტი, გამხსნელი და გამოსამჟღავნებელი რეაგენტი. გარდა ამისა, თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის საშუალებით შეიძლება კონტროლი გაეწიოს გადადენის ან სვეტის ქრომატოგრაფიის პროცესს.

ქრომატოგრაფიისათვის თხელ ფენებს ამზადებენ პირდაპირ ლაბორატორიებში, ან შეიძლება გამოყენებულ იქნეს სხვადასხვა ფირმების მიერ გამოშვებული მზა ფენები. ლაბორატორიებში ჩვეულებრივ თხელ ფენებს ათავსებენ სხვადასხვა ზომის მინის ფირფიტებზე, მაგ, 20X20, 10X20, 5X20, 20X100სმ. სტატისტიკა უჩვენებს, რომ თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის დროს ადსორბენტად ძირითადად გამოყენებულია სილიკაგელი G (აქ როგორც შემაკავშირებელს, უმატებენ თაბაშირს), 10%-სილიკაგელი თაბაშირის გარეშე, 3% -ალუმინის ოქსიდი, 9%-ცელულოზა, 2,5%-პოლიამიდი და ა.შ.

იმისათვის რომ სილიკაგელი დააფინონ 0,25 მმ სისქის და 20X20 სმ ზომის 5 ფირფიტაზე, საჭიროა 30 გ სორბენტი. ამ სორბენტს ინტენსიურად ანჯღრევენ 65-70 მლ წყალში და 2 წთ-ის განმავლობაში დააფენენ ფირფიტაზე. თუ Ca-ის იონების არსებობა არასასურველია, მაშინ თაბაშირის მაგიერ, როგორც შემაკავშირებელი, შეიძლება გამოყენებულ იქნეს სახამებელი 3%-რაოდენობით. სილიკაგელზე, რომელიც შეიცავს თაბაშირს, უფრო კარგად მიმდინარეობს დაყოფა (თაბაშირს უმატებენ 15%-). თუ სილიკაგელი არ შეიცავს შემაკავშირებელს, მას ამზადებენ იმავე წესით (30 გ სორბენტი 60-65 მლ წყალში), მხოლოდ არ არის აუცილებელი მაშინვე დაეფინოს.

ამჟამად ყველაზე გავრცელებულ პოლარულ ადსორბენტს წარმოადგენს სილიკაგელი. ცნობილია 100-ზე მეტი სახეობის სილიკაგელი, რომლებიც ერთმანეთისაგან განსხვავებულია. ზოგიერთი სილიკაგელის მარკა გამოყენებულია სპეციალური ჯგუფების ნაერთებისათვის, მაგ., ლიპიდებისათვის სილიკაგელი $SiO_2 \cdot XH_2O$, მას აქვს ამორფული სტრუქტურა. იგი გამოიყენება ნარევიდან სუფთა ნივთიერებების მისაღებად, ოღონდ მისი სუსტი მჟავა თვისებების გამო (pH 3-5) მასზე არ შეიძლება ძლიერ ფუძე თვისებების ნივთიერებების გამოყოფა, რომლებიც მასთან ქიმიურ რეაქციაში შედის.

ალუმინის ოქსიდის ზოგიერთი მარკა შეიცავს 9-10% თაბაშირს, როგორც შემაკავშირებელს. ამზადებენ სუსპენზიას $Al_2O_3 \cdot H_2O$(1:1) ან (1:2). მომზადებულ სუსპენზიას ოთახის ტემპერატურაზე აშრობენ და ააქტიურებენ გაცხელებით 110^0 -ზე 30 წთ-ის განმავლობაში, შეიძლება 4სთ 200^0C-ზე და შემდეგ 24 სთ ათავსებენ ექსიკატორში Al_2O_3-ზე.

პოლიამიდები და ცელულოზა ყველაზე მეტად გავრცელებული ორგანული სორბენტებია. თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის დროს იყენებენ 2 ტიპის ცელულოზას: ბუნებრივს და მიკროკრისტალურს. სუსპენზიას ამზადებენ შემდეგნაირად: 15გ. ცელულო-

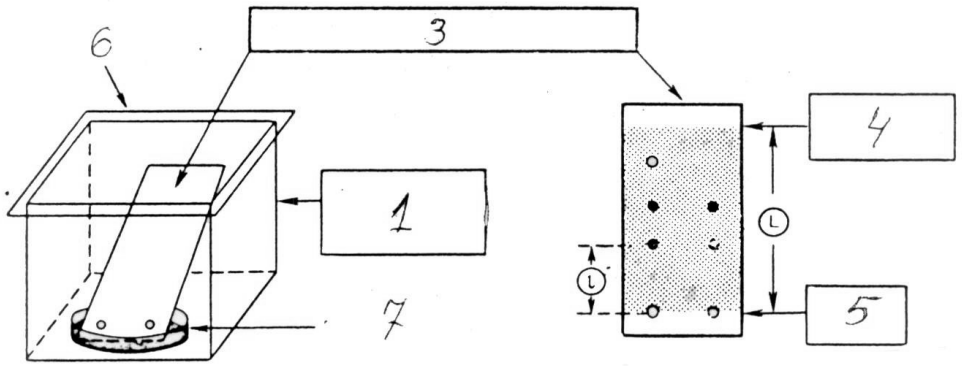
ზას ამატებენ 90 მლ გამოხდილ წყალს, ანჯღრევენ 30-60წმ და მიღებულ მასას დააფენენ ფირფიტებზე. აშრობენ ოთახის ტემპარატურაზე. გაშრობა შეიძლება 105^0 C–ზეც 15 წთ-ის განმავლობაშიც.

გამოყენებული ფირფიტის ზომა დამოკიდებულია ანალიზის მიზანზე. თუ თხელ-ფენოვანი ქრომატოგრაფია გამოიყენება ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობის საკონ-ტროლოდ, მოსახერხებელია მიკროსკოპის სასაგნე მინა. თვისებითი ანალიზისთვის გა-მოიყენება ფირფიტა ზომით 20X20X0,3 სმ. ფირფიტას წინასწარ რეცხავენ სარეცხი ფხვნილით, შემდეგ ავლებენ გამოხდილ წყალს და აშრობენ სუფთა ქსოვილით. თუ ფირ-ფიტა დაფარულია ცხიმით, მაშინ მას წინასწარ ამუშავებენ $K_2Cr_2O_7$–ით ან რომელიმე ცხელი გამრეცხი საშუალებით. ფენის დადების რამდენიმე ხერხი არსებობს: წასმა, მორწყვა და შესხურება. ფირფიტაზე ნიმუშის დასადებად, როგორც წესი, გამოიყენება მიკროპიპეტი, მოკროშპრიცი ან კაპილარი.

თხელფენოვან ქრომატოგრაფიას ატარებენ შემდეგნაირად: ნივთიერებას აწვე-თებენ კაპილარით ფირფიტაზე ბოლოდან 1 სმ. სიმაღლეზე. ამ ფირფიტას ათავსებენ და-ხურულ კამერაში (სადაც არის მოთავსებული გამხსნელი) 15-20^0 დახრილი კუთხით ისე, რომ ფირფიტა მცირედ ეხებოდეს გამხსნელს. ეს პროცესი გრძელდება 15-20 წთ. შემდეგ სველ ფირფიტას ასხურებენ (პულვილიზატორით) კონცენტრირებულ H_2SO_4-ს და აც-ხელებენ. გამოჩნდება ლიპიდების ლაქის მუქი ფერი. გამხსნელი ფირფიტაზე ბოლომდე არ უნდა ავიდეს. (სურ. 6) შემდეგ უნდა განისაზღვროს მოძრაობის კოეფიციენტი R_f, რო-მელიც უდრის ფირფიტაზე ნივთიერების მიერ განვლილი მანძილის ფარდობას გამხსნელის მიერ განვლილ მანძილთან:

$$R_f = l/L$$

R_f-ის მნიშვნელობა ლიპიდებისათვის სხვადასხვაა.



სურ. 6. დანადგარი თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიისათვის

1. ქრომატოგრაფიული კამერა
2. სახურავი
3. ქრომატოგრაფიული ფირფიტა
4. გამხსნელის ფრონტი
5. სტარტის ხაზი
6. მოძრავი ფაზა

ამჟამად თხელფენოვანი ქრომატოგრაფია ითვლება ყველაზე მეტად ეფექტურ და უნივერსალურ მეთოდად ლიპიდების (ნეიტრალურის, ფოსფოლიპიდების, გლიკოლიპიდების და ა.შ.) ნარევის დასაყოფად. ადსორბენტად იყენებენ სილიკაგელს ან შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ალუმინის ოქსიდი, ან ცელულოზა. სხვადასხვა კლასის ლიპიდების დასაყოფად იყენებენ გამხსნელების შემდეგ სისტემებს: ნეიტრალური ლიპიდებისათვის (ცვილები, ცხიმოვანი მჟავას მეთილის ეთერები, კეტონები, ტრიგლიცერიდები სტერინები, დი- და მონოგლიცერიდები) – ჰექსანი–ეთერი–ძმარმჟავა(90:10:1; 80: 20:1), ჰეპტანი–ხოლო ეთერი, მეთანოლი, ძმარმჟავა (90:10:2:3), ეთერი, ბენზოლი, ეთანოლი, ძმარმჟავა (40:50:2:0.2): ფოსფოლიპიდებისა და დიგლიცეროლიპიდებისათვის: ქლოროფორმი, მეთანოლი, წყალი (65 : 35 : 5 ან 65 : 25 :4), ქლოროფორმი, მეთანოლი, ძმარმჟავა, წყალი (25 : 5 : 4 : 2 ან 40 : 25 : 8 : 5).

3.5.2. ძირითადი არასპეციფიკური გამოსამჟღავნებლები

ქვემოთ მოყვანილი გამოსამჟღავნებლების გამოყენების შემთხვევაში ადგილი აქვს ლიპიდების დესტრუქციას:

1. გოგირდმჟავა – 30-40 %-იანი წყალხსნარი, ან 5%-იანი ეთანოლხსნარი.

2. გოგირდმჟავა – კალიუმის ბიქრომატი. 0.6%-იანი ბიქრომატის ხსნარი 55%-იან გოგირდმჟავაში.

3. ამონიუმის სულფატის 20%-იანი ხსნარი.

ცდის მსვლელობა: წინასწარ მომზადებულ მინის ფირფიტებს შეასხურებენ ამ რეაგენტებიდან ერთ-ერთს და აცხელებენ 2-5 წუთი ცხელ ქურაზე, ან 15-30 წუთი ექსიკატორში 180^{0}C, ვიდრე არ გამოჩნდება ლიპიდების შავი ლაქები. ეს გამოსამჟღავნებლები ლიპიდების დესტრუქციას ახდენს.

4. იოდის ორთქლი. ფირფიტას ათავსებენ რამდენიმე წუთით დახურულ ჭურჭელში, რომელიც გაჯერებულია იოდის ორთქლით. ქრომატოგრამაზე გამოჩნდება ყვითელი ან ყავისფერი ლაქები.

5. 2',7' – დიქლორფლუორესცეინი. ფირფიტას შეასხურებენ 0.2%-იანი ამ ნივთიერების ხსნარს 95%-იან ეთანოლში. ულტრაიისფერ შუქზე იისფერ ფონზე გამოჩნდება ნეიტრალური ლიპიდებისათვის დამახასიათებელი ყვითელი ლაქები. ამ გამოსამჟღავნებლების გამოყენებისას ადგილი არა აქვს ლიპიდების დესტრუქციას, ამავე დროს არ ხდება ფოსფოლიპიდებისა და გლიკოლიპიდების აღმოჩენა.

3.5.3. სპეციფიკური გამოსამჟღავნებლები ზოგიერთი ლიპიდისათვის

1. **ფოსფოლიპიდების აღმომჩენი რეაქტივები:**

რ ე ა ქ ტ ი ვ ე ბ ი: ხსნარი "ა" – 16 გ ამონიუმის მოლიბდატს ხსნიან 120 მლ წყალში.

ხსნარი "ბ" – 40 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას უმატებენ 10 მლ ვერცხლისწყალს, 80 მლ "ა" ხსნარს, ანჯღრევენ 30 წთ და ფილტრავენ.

გამოსამჟღავნებელი. ხსნარი "ა"-ს დარჩენილ ნაწილს უმატებენ 200 მლ კონ-ცენტრირებულ გოგირდის მჟავას, მთლიანად "ბ" ხსნარს, აცივებენ და ანზავებენ წყლით ერთ ლიტრამდე.

მ ე თ ო დ ი: ფირფიტას ასხურებენ რეაგენტს. რამდენიმე წუთის შემდეგ გაცხელების გარეშე თეთრ ფონზე გამოჩნდება ფოსფოლიპიდების ლურჯი ლაქა.

2. ქოლინშემცველი ლიპიდების აღმომჩენი – დრაგენდორფის რეაქტივი.

რ ე ა ქ ტ ი ვ ე ბ ი: ხსნარი "ა" – 1.7 გ ფუძე აზოტმჟავა ბისმუტს ხსნიან 100 მლ. 20%-იან ძმარმჟავაში.

ხსნარი "ბ" – 10 გ კალიუმის იოდიდს (KI) ხსნიან 25 მლ. წყალში. ცდის წინ 20 მლ. ხსნარი "ა"-ს შეურევენ 5 მლ ხსნარი "ბ"-ს და აზავებენ 70 მლ. წყლით.

მ ე თ ო დ ი: ქრომატოგრამას ასხურებენ დრაგენდორფის რეაქტივს, რის შემდეგაც ქოლინშემცველი ფოსფოლიპიდები გამოვლინდებიან ნარინჯისფერი ლაქების სახით.

3. გლიკოლიპიდების აღმომჩენი რეაგენტი – α-ნაფტოლი

რ ე ა ქ ტ ი ვ ე ბ ი: α-ნაფტოლის 0.5%-იანი ხსნარი. 100 მლ მეთანოლ-წყლის (1:1) ნარევში ხსნიან 0.5 გ α-ნაფტოლს.

გოგირდმჟავა. კონცენტრირებულ გოგირდის მჟავას ანზავებენ წყლით თან-დათანობით 95 : 5 (მოცულობით).

მ ე თ ო დ ი: ქრომატოგრამას ასხურებენ α-ნაფტოლის ხსნარს, აშრობენ ჰაერზე და ფრთხილად ასხურებენ გოიგირდმჟავას ხსნარს. აცხელებენ საშრობ კარადაში 120^{0}C. გამოჩნდება გლიკოლიპიდების (ცერებროზიდები, განგლიოზიდები, გლიკოზილგლი-ცერიდები და ა.შ.) მოლურჯო-იისფერი, დანარჩენი ლიპიდების – ყვითელი, ხოლო ქო-ლესტერინის – თალხი-მოწითალო ლაქები.

4. სფინგოლიპიდების აღმომჩენი რეაქტივები.

რ ე ა ქ ტ ი ვ ე ბ ი: ჰიპოქლორიტი. 5 მლ. ნატრიუმის ჰიპოქლორიტის ხსნარს ურევენ 50 მლ ახლად გამოხდილ ბენზოლს და 5 მლ. ყინულოვან ძმარმჟავას. ეს ხსნარი გამოიყენება მომზადებისთანავე.

ბენზიდინის რეაქტივი. 0.5 გ. ბენზიდინსა და იოდის პატარა კრისტალს ხსნიან 50 მლ ეთანოლ-წყლის (1:1) ნარევში, ნალექს ფილტრავენ.

მ ე თ ო დ ი: ქრომატოგრამას ასხურებენ ჰიპოქლორიტის ხსნარს და ტოვებენ ამწოვ კარადაში ჭარბი ქლორის მოცილების მიზნით. ბენზიდინის რეაქტივის შესხუ-რების შემდეგ თეთრ ფონზე გამოჩნდება სფინგოლიპიდების (აგრეთვე იმ ლიპიდებისა, რომლებიც მეორად ამინოჯგუფებს შეიცავს) ცისფერი ლაქები.

5. პლაზმალოგენების (ალდეჰიდების) აღმომჩენი რეაქტივი.

რ ე ა ქ ტ ი ვ ე ბ ი: 0.05 M ვერცხლისწყლის ქლორიდის ხსნარი, ნატრიუმის ბისულფიტი 0.05 M.

შ ი ფ ი ს რ ე ა ქ ტ ი ვ ი. 0. 2 გ ფუქსინს ხსნიან 5 მლ 10%-იან ნატრიუმის ბისულ-ფიტში და აზავებენ 80 მლ წყლით. მეორე დღეს ხსნარს ამუშავებენ გააქტივებული ნახ-შირით და ფილტრავენ.

მ ე თ ო დ ი: ქრომატოგრამას შეასხურებენ თავდაპირველად შიფის რეაქტივს, შემ-დეგ ვერცხლისწყლის ქლორიდის ხსნარს და, ბოლოს, ნატრიუმის ბისულფიტის ხსნარს. პლაზმალოგენები და თავისუფალი ალდეჰიდები მაშინვე იძლევა იასამნისფერ ლაქებს ვარ-დისფერ ფონზე, კეტონები არ იფერება. რათა განასხვავონ თავისუფალი ალდეჰიდები პლაზმალოგენებისაგან, დამუშავებულ ქრომატოგრამას ჩაუშვებენ ვერცხლისწყლის ქლო-რიდის ხსნარში. თავისუფალი ალდეჰიდები იძლევა ლილისფერ ლაქებს.

6. ქოლესტერინის აღმომჩენი რეაქტივები.

ა) გოგირდმჟავა-ძმარმჟავას ნარევი.

რ ე ა ქ ტ ი ვ ი. კონც. გოგირდმჟავა-ძმარმჟავა (1:1).

მ ე თ ო დ ი: ქრომატოგრამას ასხურებენ რეაქტივით და აცხელებენ 15 წთ 90^0C. ქოლესტერინი და მისი ეთერები თეთრ ფონზე იძლევა წითელ ლაქებს. უჯერი ლიპიდები ნელა რეაგირებს და იძლევა ვარდისფერ-ყავისფერ ლაქებს.

ბ) რკინის ქლორიდი.

რ ე ა ქ ტ ი ვ ი. რკინის ქლორიდის ხსნარი: 50 მგ $FeCI_3 \cdot 6H_20$ ხსნიან 90 მლ წყალში, მიღებულ ხსნარს უმატებენ 5 მლ ყინულოვან ძმარმჟავას და 5 მლ კონც. გოგირდმჟავას. რეაქტივი შეიძლება შევინახოთ ოთახის ტემპერატურაზე 3 თვის განმავლობაში.

მ ე თ ო დ ი: ქრომატოგრამას ასხურებენ მიღებულ რეაქტივს და 2-3 წთ-ის შემდეგ აცხელებენ 100^0C. ასეთი დამუშავების შედეგად ქოლესტერინი იძლევა წითელ ან იისფერ ლაქებს. ქოლესტერინის ეთერებიც ამავე ფერის ლაქებს იძლევა, მაგრამ, შე-დარებით, მოგვიანებით. გაცხელების პროცესის გაგრძელება იწვევს ქრომატოგრამაზე სხვა კლასის ლიპიდების დანახშირებას.

ლაქების აღმოჩენის შემდეგ, პირველ რიგში, საზღვრავენ მოძრაობის კოეფიცი-ენტს (R_f), რომელიც გვიჩვენებს ნივთიერების მიერ განვლილი მანძილის ფარდობას ხსნარის მიერ განვლილ მანძილთან. ამის შემდეგ ლაქას მთლიანად ჩამოფხეკენ და ათავსებენ ადსორბენტთან ერთად ექსიკატორში მშრალ კალიუმის ტუტესთან ერთად 1-2 სთ აზოტის არეში ატმოსფერულ წნევაზე.

3.5.4. პრეპარატული თხელფენოვანი ქრომატოგრაფია

მინის ფირფიტებზე ზომით 20X20 ათავსებენ სილიკაგელს. ნეიტრალური, პოლარული და არაპოლარული ლიპიდებისათვის იყენებენ შემდეგ გამხსნელებს: ქლოროფორმი-მეთა-

ნოლი-ეთერი (1 : 1 : 1), მჟავე პოლარული ლიპიდებისათვის: ქლოროფორმი-მეთანოლი-წყალი (1 : 2 : 0.8) ან ქლოროფორმი-მეთანოლი- 0.2N HCl (1 : 2 : 0.8).

მ ე თ ო დ ი: ნიმუშს კაპილარის საშუალებით აწვეთებენ ფირფიტაზე და ამუშავებენ შესაბამისი გამხსნელებით. ფირფიტას აშრობენ ჰაერზე 15-25 წთ., ასხურებენ წყალს, ამოკრეფენ ერთნაირ ლაქებს, ათავსებენ ერლენმეიერის კოლბაში, ამატებენ 15-20 მლ გამხსნელს, ანჯღრევენ და ფილტრავენ. ექსტრაქციას იმეორებენ ორჯერ. ფილტრატს აზავებენ თანაბარი რაოდენობის ბენზოლით და გადადენიან ვაკუუმზე. ნარჩენს ამატებენ ისევ ბენზოლს წყლის მთლიანად მოცილების მიზნით და აგრძელებენ აორთქლებას. ამის შემდეგ მიღებულ პროდუქტს ხსნიან 2-5 მლ ქლოროფორმ-ბენზოლში (1 : 1) ან ქლოროფორმ-მეთანოლში (1 : 1), სილიკაგელს აცილებენ ცენტრიფუგირებით. ხსნარს ინახავენ დაბალ ტემპერატურაზე.

3.5.5. ქრომატოგრაფია ქაღალდზე

ქაღალდის ქრომატოგრაფია ფართოდ არის გავრცელებული ორგანულ ნაერთთა იდენტიფიკაციისა და დაყოფისათვის. ბოლო ათწლეულის განმავლობაში წარმოუდგენელია ქიმიურ და ბიოქიმიურ ლაბორატორიებში ამ ქრომატოგრაფიის გარეშე მუშაობა.

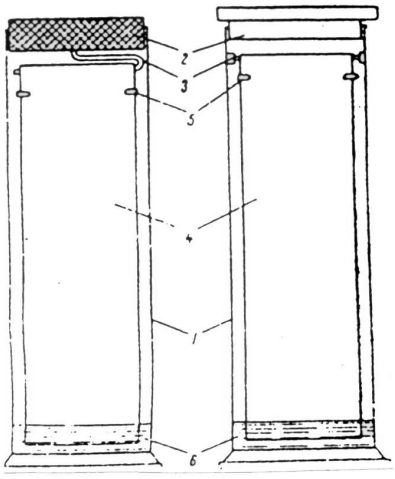
ქაღალდად გამოყენებულია ცელულოზის ფილტრის ქაღალდი, რომელიც საკმაოდ სუფთა უნდა იყოს. ამ ქაღალდის დასამზადებელი ცელულოზა უნდა გამოირჩეოდეს განსაკუთრებული სისუფათავით. ცნობილია რამდენიმე სახის ქაღალდის მარკები, რომლებიც სხვადასხვა ფირმებში მზადდება. ყველაზე უკეთესი მარკებია: „ვატმანის 4“ და „ვატმანის 1“ ქაღალდები.

ქრომატოგრაფიაში ქაღალდის უძრავ გამხსნელს (უძრავ ფაზას) წარმოადგენს ფილტრის ქაღალდით ადსორბირებული და მუდამ მასში მყოფი წყალი, მატარებელს – ფილტრის ქაღალდი, ხოლო მოძრავ გამხსნელს (მოძრავ ფაზას) – წყლით წინასწარ გაჟღენთილი ორგანული გამხსნელი და გამხსნელთა ნარევი.

ლიპიდების თვისებითი ანალიზისათვის გამოყენებული ქაღალდის ქრომატოგრაფია სრულდება მეტად მარტივად და, ამასთანავე, ნივთიერებათა მინიმალური რაოდენობის გამოყენებით. საკვლევ ნივთიერებათა ნარევის ხსნარის წვეთს ათავსებენ ფილტრის ქაღალდზე და აშრობენ. შემდეგ ქაღალდს ათავსებენ დახურულ ჭურჭელში, სადაც იგი დიდი ხნის განმავლობაში განუწყვეტლივ სველდება ორგანული გამხსნელით ისეთ პირობებში, რომ აორთქლება გამორიცხულია.

ქაღალდზე ქრომატოგრაფიის ჩატარებისათვის გამოიყენება მიხეხილსაცობიანი მინის ცილინდრი (სურ. 7.) რომლის ფსკერზე ისხმება მოძრავი გამხსნელი. ფილტრის ქაღალდის ზოლს კიდებენ ცილინდრის ზედა ნაწილში დამაგრებულ მინის ღეროზე.

ქრომატოგრამის მისაღებად გამოიყენება სპეციალური ქრომატოგრაფიული ქაღალდი, ამასთან ქაღალდის ზოლის ზომა დამოკიდებულია ცილინდრების სიმაღლესა და მოცულობაზე. ამისათვის უნდა გამოიჭრას 40-60 სმ. სიმაღლის ქაღალდის ზოლი, სიგანით კი რამდენადმე მცირე ცილინდრის დიამეტრზე. შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ქაღალდის უფრო განიერი ზოლი, რომლისგანაც ნაპირების ორ-სამ ადგილზე გაკერვით ამზადებენ ცილინდრს.



სურ. 7 ქაღალდზე აღმავალი ქრომატოგრაფიის ხელსაწყო

1. მინის ცილინდრი
2. რეზინის ან მიხეხილი საცობი
3. მინის ღერო ქაღალდზე დასამაგრებლად
4. ქაღალდის ზოლი
5. მომჭერი ქაღალდისათვის
6. გამხსნელი

ქაღალდის ცილინდრი მოსახერხებელია იმით, რომ ის შეიძლება გამხსნელში პირდაპირ კამერის ძირში ჩაიდგას.

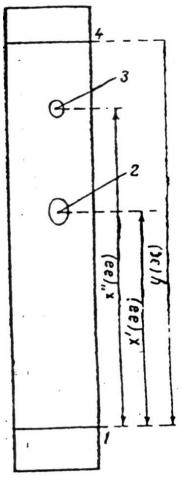
ქრომატოგრაფიის შედეგი კარგი რომ იყოს, აუცილებელია გამხსნელი (მოძრავი ფაზა) იყოს საკმაოდ სუფთა, ხშირად 1% მინარევის არსებობაც კი ცვლის R_f-ის მნიშვნელობას. გამხსნელის შერჩევის დროს უნდა ვიხელმძღვანელოთ წესით – „მსგავსი იხსნება მსგავსში“.

ქაღალდის ქვედა ბოლოდან ცოტა მოშორებით ფანქრით ავლებენ ხაზს, რომელიც ქრომატოგრაფირების დროს კამერაში გამხსნელის დონეს 2-3 სმ-ით უნდა აღემატებოდეს. ქაღალდის ბოლოებიდან 2-2,5 სმ. მოშორებით 3 მმ. დიამეტრის რგოლებით აღნიშნავენ ადგილებს, რომლებზეც საკვლევი ნივთიერების წვეთებს ათავსებენ. მანძილი საანალიზო წვეთებს შორის უნდა იყოს არანაკლებ 2სმ.

ნივთიერებათა საანალიზო ნარევის ხსნარს (0,5-1 მგ. 1მლ-ში) აწვეთებენ ქაღალდზე კაპილარული პიპეტიდან აღნიშნულ ადგილზე მისი მსუბუქი შეხებით. წარმოქმნილი ლაქის დიამეტრი უნდა იყოს არა უმეტეს 5მმ-სა. ლაქის გამოშრობის შემდეგ ხსნარს ისევ აწვეთებენ და ამას იმეორებენ რამდენჯერმე (წინა წვეთის გაშრობის შემდეგ), ისე რომ დაწვეთებული ხსნარის რაოდენობამ 0,01 მლ. შეადგინოს. ამის შემდეგ ქაღალდის ზოლს აშრობენ და ჰკიდებენ ჰერმეტულად დახურულ კამერაში, რომ იგი არ ეხებოდეს კედლებს და მისი ბოლო ჩაშვებული იყოს ფსკერზე მყოფ გამხსნელში 2-3 სმ. დაშორებით იმ ადგილიდან, სადაც აწვეთებენ ხსნარს. დახურულ კამერას ტოვებენ მანამ, სანამ გამხსნელის ფრონტი არ აიწევს ქაღალდის ზოლის თითქმის ზედა ნაპირამდე (12-18 საათი), ხოლო შემდეგ ამოაძრობენ ქრომატოგრამას და მასზე ფანქრით აღნიშნავენ გამხსნელის ფრონტის ზედა საზღვარს. გაშრობის შემდეგ (ჰაერზე ან საშრობ კარადაში) ქრომატოგ-

რამას რამდენიმე წამით ჩაუშვებენ რეაგენტ-ინდიკატორის ხსნარიან აბაზანაში ანდა ამ ხსნარს შეასხურებენ პულვილიზატორით.

ლაქების შეფერვის განვითარებისათვის, ქრომატოგრამას შესხურების შემდეგ 5წთ.-ით 90-100^0 -მდე გაცხელებულ საშრობ კარადაში ათავსებენ ან რამდენიმე საათით ტოვებენ სიბნელეში ფილტრის ქაღალდის ფურცლებს შორის, რის შემდეგაც ფანქრით შემოხაზავენ შეფერილ ლაქებს, რომ ზუსტად აღნიშნონ მათი მდებარეობა (სურ. 8.)



სურ. 8. ქრომატოგრამა ქაღალდზე რეაგენტ-ინდიკატორით დამუშავების შემდეგ
1 – „სტარტის ხაზი"– დაწვეთების აღნიშნული ხაზი.
2,3 – საკვლევ ნარევში შემავალი კომპონენტების ლაქის ცენტრები.
4 – გამხსნელის ფრონტის ხაზი.

ნარევის თითოეული კომპონენტის იდენტიფიკაცია ტარდება შეფერილი ლაქის მიხედვით მოძრაობის კოეფიციენტის (R_f) სიდიდის გაანგარიშების საფუძველზე. R_f-ის გამოსათვლელად ზომავენ: ა) ნივთიერებების მიერ განვლილ მანძილს X (მმ-ით), ე.ი. მანძილს „სტარტის ხაზი"-დან ლაქის ცენტრამდე და ბ) გამხსნელის მიერ იმავე „სტარტის ხაზიდან" გამხსნელის ფრონტამდე გავლილ მანძილს (მმ-ით).

R_f-ის მნიშვნელობა გამოითვლება ფორმულით: $R_f = X/Y$

ქაღალდის ქრომატოგრაფია წარმოადგენს უნივერსალურს ზოგიერთი ფოსოლიპიდების ანალიზის ჩატარებისას.

ცდის მსვლელობა: ვატმანის ფილტრის ქაღალდი ზომით 11,5 x 45 სმ, ნატრიუმის სილიკატის ხსნარი. — 310 გ. ანალიზურად სუფთა სილიციუმის მჟავას მუდმივი მორევის პირობებში უმატებენ 1ლ 7.2 N ნატრიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარს (288 გ NaOH 1 ლ წყალში). როდესაც სილიციუმის მჟავა მთლიანად გაიხსნება, ნარევს აცივებენ ოთახის ტემპერატურაზე და აზავებენ 1500 მლ წყლით. ამ ხსნარით შეიძლება გაიჟღინთოს 48 ცალი ფილტრის ქაღალდი შემდეგნაირად: მინის კიუვეტაში (23 x 35 სმ) ასხამენ ნატრიუმის სილიკატის ხსნარს, სათითაოდ ამოავლებენ მასში ქაღალდს და აშრობენ 3-4 წუთის განმავლობაში. მეორე კიუვეტაში ასხამენ 1 ლ 6 N მარილმჟავას (500 მლ კონც. HCI : 500 მლ წყალი) და მოათავსებენ ამ ხსნარში თითოეულ ქაღალდს. 30 წთ მჟავით დამუშავების შემდეგ ქაღალდს რეცხავენ წყლის ნაკადით და ბოლოს გამოხდილი წყლით, ვიდრე არ გაქრება ქლორის იონები (ამოწმებენ ვერცხლის ნიტრატით). ქაღალდს აშრობენ მთელი ღამის განმავლობაში.

ლიპიდების ნიმუშს ხსნიან ქლოროფორმში და აწვეთებენ ქაღალდის წინასწარ მონიშნულ სტარტის ხაზზე (5 სმ. ქვემო ზღვარი). ქაღალდს კიდებენ ცილინდრულ კამერაში ისე, რომ ეხებოდეს მასში ჩასხმულ გამხსნელს. 20-24 სთ-ის შემდეგ, როდესაც გამხსნელი მიაღწევს ფრონტის (ზედა) მონიშნულ ხაზს, ამოიღებენ ქაღალდს და აშრობენ.

ქაღალდის ქრომატოგრაფიას ძირითადად ატარებენ აღმავალი მეთოდით შემდეგ გამხსნელთა სისტემაში:

1. დიიზობუთილკეტონი – ძმარმჟავა – წყალი 40 : 25 : 5;
2. დიიზობუტილკეტონი – ძმარმჟავა – წყალი 40 : 20 : 3;
3. დიიზობუთილკეტონი – ნ.ბუთილის ეთერი – ძმარმჟავა – წყალი 20 : 20 : 20 : 3;
4. დიიზობუთილკეტონი – ძმარმჟავა – წყალი 50 : 20 : 40;
5. დიიზობუთილკეტონი – პირიდინი – წყალი 54 : 40 : 6
6. დიიზობუთილკეტონი – მეთანოლი – წყალი 1000 : 25 : 4;

პლაზმალოგენების შემცველი ლიპიდების დაყოფა სასურველია 0 – 5^{0}C ტემპერატურაზე მე-2 სისტემაში.

3.5.6. ლიპიდების გამომჟღავნება და იდენტიფიკაცია ქაღალდის ქრომატოგრაფიაში

ქვემოთ ჩამოთვლილია ყველაზე მეტად გავრცელებული გამოსამჟღავნებლები, რომლებიც გამოიყენება ქაღალდის ქრომატოგრაფიაში.

1. **როდამინ 6.** 1.2 გ როდამინ 6–ის გახსნით 1ლ. გამოხდილ წყალში ღებულობენ 0.12%-იან ხსნარს, რომელიც ინახება დიდი ხნის განმავლობაში მუქ ჭურჭელში. გამოყენების წინ 5 მლ ხსნარს აზავებენ 500 მლ გამოხდილი წყლით და იღებენ 0.0012%-იან ხსნარს.

მ ე თ ო დ ი: ქაღალდის ქრომატოგრამას აშრობენ ამწოვ კარადაში (0.5 – 1 სთ) და ათავსებენ როდამინის ხსნარში 1– 3 წთ. ამის შემდეგ ამოიღებენ ქაღალდს, წყლით აცილებენ ჭარბ როდამინს და სველ ქრომატოგრამას ამოწმებენ ულტრაიისფერი სინათლის სხივით. ფლუორესცირებულ ლაქებს შემოხაზვენ ფანქრით. მჟავა ფოსფატიდები იძლევიან ცისფერ ლაქებს, ხოლო ნეიტრალური ლიპიდები და ფოსფატიდები – ყვითელს.

2. ნ ი ნ ჰ ი დ რ ი ნ ი. ეს რეაგენტი გამოიყენება ფოსფატიდების ანუ ისეთი ლიპიდების აღმოსაჩენად, რომელიც შეიცავს თავისუფალ ამინოჯგუფს და აგრეთვე ისეთ ამინოფოსფატიდებს, როგორიცაა ფოსფატიდილეთანოლამინი ან ფოსფატიდილსერინი.

რ ე ა ქ ტ ი ვ ი: 0.25 გ. ნინჰიდრინს ხსნიან აცეტონ – ლუტიდინის (9 : 1) 100 მლ. ნარევში.

მ ე თ ო დ ი: მშრალ ქაღალდს ასხურებენ ნინჰიდრინის ხსნარს. რამდენიმე საათის შემდეგ ქაღალდზე გამოჩნდება ამინოლიპიდების მოვარდისფრო-ლილისფერი ლაქები. თუ ხელმეორედ შევასხურებთ, ეს დააჩქარებს ლაქების წარმოქმნას. მიღებულ ლაქებს შემოხაზავენ ფანქრით და ქრომატოგრამას ამუშავებენ როდამინით, რათა აღმოჩენილ იქნეს სხვა ლიპიდებიც.

3. პლაზმალოგენების აღმოჩენა.

რ ე ა ქ ტ ი ვ ი: ბისულფიტი – სულემა. 500 მლ 0.05 % -იანი ნატრიუმის მეტაბისულფიტის ხსნარს უმატებენ 5 მლ 0.05 M ვერცხლისწყლის ქლორიდის ხსნარს (1.35 გ. ვერცხლისწყლის ქლორიდი 100 მლ წყალში) და ინახავენ მინის ჭურჭელში.

შიფის რეაქტივი. ეს რეაქტივი მზადდება ისე, როგორც ეს აღწერილი იყო თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის დროს.

მ ე თ ო დ ი: მშრალ ქრომატოგრამას ათავსებენ ბისულფიტი-სულემას 500 მლ ხსნარში, ამატებენ 5 მლ შიფის რეაქტივს, ანჯღრევენ კიუვეტას და ტოვებენ 10 წთ. თავისუფალი ალდეჰიდები მაშინვე გამომჟღავნდება იისფერი ლაქის სახით, ხოლო ვინილის ეთერის ჯგუფი პლაზმალოგენებში განიცდის ჰიდროლიზს რამდენიმე წუთში, რომლის შემდეგ განთავისუფლებული ალდეჰიდები ასევე გამომჟღავნდება იისფერი ლაქების სახით. იმისათვის, რომ კონტროლი გაეწიოს შიფის რეაქტივით გამომჟღავნებას, ქრომატოგრამას ათავსებენ შიფის რეაქტივი – მეტაბისულფიტის (1 : 100) ხსნარში ვერცხლისწყლის ქლორიდის ხსნარის გარეშე და ფანქრით შემოხაზავენ ყველა ლაქას, რომელიც გამოჩნდება ქაღალდზე. შემდეგ უმატებენ ვერცხლისწყლის ქლორიდის ხსნარს და ქრომატოგრამას აჩერებენ 10 წთ. პლაზმალოგენების ლაქების გაჩენის შემდეგ, ქრომატოგრამას რამდენჯერმე გაავლებენ 0.05%-იანი ბისულფიტის ხსნარში, რომლის შემდეგაც აშრობენ ქაღალდს.

4. ფოსფატების აღმოჩენა.

რ ე ა ქ ტ ი ვ ე ბ ი. 2.5%-იანი ამონიუმის მოლიბდატი. 1.25 გ ამონიუმის მოლიბდატს ხსნიან 50 მლ წყალში.

ნატრიუმის ქლორიდი. 0.85%-იანი. 0.85 გ ნატრიუმის ქლორიდს ხსნიან 100 მლ. წყალში.

ფოსფატების გამოსამჟღავნებელი. ამონიუმის მოლიბდატის 12 მლ-ს უმატებენ 10 მლ ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარს და 2 მლ კონცენტრირებულ მარილის მჟავას, ხსნარს ამზადებენ გამოყენების წინ.

კალიუმის ქლორიდი 40%-იანი. 50 მლ კონცენტრირებულ მარილის მჟავაში ხსნიან 20 გ კალიუმის ქლორიდს. გამოყენების წინ ამ ხსნარს აზავებენ გამოხდილი წყლით (1 : 10).

მ ე თ ო დ ი: მშრალ ქრომატოგრამას შეასხურებენ ახლად მომზადებულ გამოსამჟღავნებელს და აცხელებენ 2 წთ 100^0C**.** შემდეგ ასხურებენ კალიუმის ქლორიდის გაზავებულ ხსნარს და აჩერებენ ოთახის ტემპერატურაზე. ფოსფატიდები იძლევა ცისფერ ლაქებს.

5. ლიპიდების აღმოჩენა იოდით.

ეს რეაქტივი გამოიყენება იმ ლიპიდების გამოსამჟღავნებლად, რომელიც შეიცავს როგორც ნაჯერ, ასევე უჯერ ჯგუფებს.

მ ე თ ო დ ი: დახურული, ცილინდრისებური (15x45 სმ) ჭურჭლის ფსკერზე ყრიან იოდის კრისტალებს. იოდის აორთქლების მოზნით, ჭურჭელს აცხელებენ წყლის აბაზანაზე (60^0C). ქრომატოგრამას ჩაუშვებენ იოდიან ჭურჭელში (0.5 –1 წთ), ამოიღებენ ქაღალდს და ულტრაიისფერი სინათლის სხივის მეშვეობით ლიპიდები გამომჟღავნდება ყავისფერი ლაქის სახით.

3.6. სვეტის ქრომატოგრაფია

ლიპიდების ნარევის წინასწარი დაყოფის მიზნით ეფექტურ მეთოდს წარმოადგენს სვეტის ქრომატოგრაფია. ჩვეულებრივ იყენებენ სამი ტიპის სვეტის ქრომატოგრაფიას: ადსორბციულს (მყარ-თხევადური), იონმცვლელს და აირთხევადურ ქრომატოგრაფიას.

3.6.1. ადსორბციული ქრომატოგრაფია

ადსორბციულ ქრომატოგრაფიაში ნარევის კომპონენტების დაყოფა ხდება შემდეგნაირად: ადსორბენტიან ვერტიკალურ სვეტში ატარებენ ნივთიერებათა ნარევის ხსნარს, ხოლო შემდეგ მასში ნელა გაატარებენ სუფთა გამხსნელს. გამხსნელით სვეტის ჩარეცხვის დროს ნარევის კომპონენტები სვეტის გასწვრივ, ქვევით გადაადგილდება. სხვადასხვა სიჩქარით. ეს განპირობებულია ადსორბენტისადმი მისი ნათესაობის სხვადასხვა ხარისხით. ამის შედეგად ადგილი აქვს გახსნილი ნივთიერებების განაწილებას სვეტის სიმაღლეზე რგოლების ან ზონების სახით, ანუ ხდება ქრომატოგრამის გამომჟღავნება.

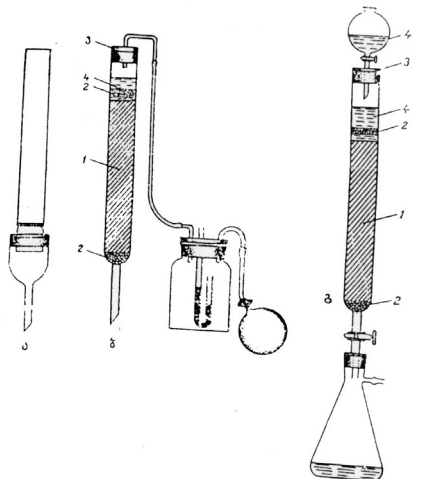
ქრომატოგრამის შემდგომი დამუშავება შეიძლება ორი წესით:

ა) ახდენენ ადსორბირებული ნივთიერებების ელუირებას, ე.ი. სვეტიდან გამხსნელებით მის გამორეცხვას და ხსნარებს (ელუატებს) აგროვებენ ცალკეული ფრაქციების სახით;

ბ) გამხსნელს სვეტიდან მთლიანად გამოქაჩავენ (ვაკუუმში), ამოიღებენ მშრალ ადსორბენტს, აცალკევებენ წარმოქმნილ ზონებს და თითოეულიდან შესაბამისი გამხსნელით ახდენენ ადსორბირებული ნივთიერების ექსტრაგირებას.

თუ ქრომატოგრამის ელუირების დროს გამხსნელი ვეღარ ამოკრებს ნივთიერების შესამჩნევ რაოდენობას, მას შეცვლიან სხვა გამხსნელით. ნეიტრალური ნაერთების ელუირებისთვის გამოყენებული გამხსნელები ერთმანეთს ცვლის შემდეგი რიგის მხედვით: მსუბუქი პეტროლეინის ეთერი (Tდუღ. 80^0-ზე დაბლა), ბენზოლი, ქლოროფორმი, ეთერი, აცეტონი, სპირტი, ძმარმჟავა. ქრომატოგრაფიისათვის სვეტზე გამოიყენება შემდეგი ხელსაწყოები (სურ. 9).

ა) ნახაზზე ადსორბენტის მილი ბოლოვდება მიხეხილი (ან რეზინის) საცობით, რომელიც აერთებს მას მიხეხილსაცობიან ძაბრთან და იდგმება გამოსაქაჩ კოლბაში: მილის ქვედა ნაწილში კეთდება მინის ბამბის საცობი, ან მფილტრავი ფირფიტა (ფაიფურის ან მინის ბადე ან მსხვილფორებიანი მინის ფილტრი), რითაც მაგრდება ადსორბენტი. ასეთ ხელსაწყოში ადსორბენტის სვეტის გამოგდება ადვილია, ხოლო ხსნარი შეიძლება ჩაედინოს სვეტში სუსტი გამოქაჩვითაც კი. ბ) ნახაზზე გამოსახულია ხელსაწყო, რომელიც ქრომატოგრაფირების ჩატარების საშუალებას იძლევა მაღალი წნევის პირობებში. გ) ჩვეულებრივ პირობებში თხევადი ქრომატოგრაფირებისა და ზონების ელუირებისათვის ადსორბენტის შესაჩერებლად შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ჩვეულებრივი ბიურეტი ბამბის ან მინის ბამბის ტამპონით.



სურ. 9. ხელსაწყოები ადსორბციული ქრომატოგრაფიისათვის

ა) სვეტი ღია ბოლოთი ადსორბენტის მოცილებისა და ქრომატოგრაფიისათვის სუსტი გამოქაჩვის დროს; **ბ)** სვეტი ქრომატოგრაფიისათვის მაღალი წნევის დროს; **გ)** სვეტი ქრომატოგრაფიისათვის ჩვეულებრივ პირობებში: **1**-ადსორბენტი; **2**-ბამბის საცობი; **3**-რეზინის საცობი; **4**-გამხსნელი.

თხევადი ქრომატოგრაფიისათვის გამოყენებული ადსორბენტები მრავალგვარია. ნეიტრალური და ფუძე ნივთიერებების დაყოფისათვის უფრო მეტად გამოიყენება გააქტივირებული ალუმინის ოქსიდი. მჟავე ნივთიერებების ქრომატოგრაფირებისათვის გამოიყენება სილიკაგელი. ქრომატოგრაფიაში ადსორბენტებად ასევე გამოიყენება მაგნიუმის ოქსიდი, გოგირდმჟავამაგნიუმი და ნახშირმჟავამაგნიუმი, აგრეთვე კალციუმის ოქსიდის ჰიდრატი და ნახშირმჟავაკალციუმი, გლუკოზა, ლაქტოზა და სხვა.

საადსორბციო სვეტს ავსებენ ადსორბენტის ნაწილაკებით. ადსორბენტით სვეტის შევსებას აწარმოებენ სხვადასხვა მეთოდით: ავსების მშრალი და სველი მეთოდით.

მშრალი მეთოდის დროს სვეტს რეცხავენ ცხელი ქრომის ნარევით, შემდეგ გამოხდილი წყლით და აშრობენ. სვეტის ქვედა ნაწილში ათავსებენ ბამბის საცობს. სვეტს აყენებენ ვერტიკალურად და ადსორბენტი მცირე ულუფებად შეაქვთ. ადსორბენტის პირველი ულუფა ორჯერ უნდა აღემატებოდეს თითოეულ მომდევნოს. ადსორბენტის თითოეულ ულუფას თავიდან ამჭიდროებენ ფენის ზემოთ მინის წკირებზე წამოცმული რეზინის საცობის ენერგიული მიკაკუნებით, ხოლო შემდეგ წნეხავენ თანაბრად მოჭრილი ჯოხით, მინის ან ხის ფილთაქვით. შემდეგ ადსორბენტს შეასველებენ გამხსნელით. ისევ წნეხავენ და გამხსნელის ფენის ქვეშ მყოფ ადსორბენტის ზედაპირს გულმოდგინედ ათანაბრებენ. ადსორბენტის ზედაპირის გათანაბრება აუცილებელია, წინააღმდეგ შემთხვევაში წარმოიქმნება არათანაბარი ზოლები. ამის შემდეგ ადსორბენტის ზედაპირიდან 1სმ დაშორებით ათავსებენ ბამბის საცობს, რომელმაც უნდა დაიცვას ადსორბენტის ზედაპირი შესაძლო დარღვევებისაგან.

ავსების სველი მეთოდის დროს:

ა) ადსორბენტსა და გამხსნელს ათავსებენ კარგად მოქმედი მექანიკური სარეველით აღჭურვილ გამყოფ ძაბრში. გამყოფ ძაბრში ასხამენ გამხსნელს და ყრიან ადსორბენტს. ენერგიული მორევით წარმოიქმნება ადსორბენტის სუსპენზია გამხსნელში, ამ უკანასკნელს საშუალებას აძლევენ, რომ ჩამოედინოს სუფთა მშრალ სვეტში, გა-

ნუწყვეტელი მორევით და სვეტზე სახაზავის განუწყვეტელი მიკაკუნებით, რათა გაადვილდეს ჰაერის ბუშტულების მოშორება. ამის შემდეგ ადსორბენტს სვეტის კედლებიდან გამხსნელით ჩამორეცხავენ. ადსორბენტი, რომელიც სიმძიმის ძალით დაილექება, წარმოქმნის მჭიდროდ დატკეპნილ სვეტს. ადსორბენტის ზედაპირიდან 1 სმ დაშორებით ათავსებენ ბამბის საცობს.

ბ) ონკანით აღჭურვილ ბიურეტს ნახევრამდე ავსებენ გამხსნელით და გამხსნელის გავლით სვეტის ქვედა ნაწილში მინის წკირით ასწევენ ბამბის საცობს. შემდეგ ადსორბენტი მცირე ულუფებით შეაქვთ ბიურეტში. ადსორბენტის ახალი ულუფა მხოლოდ იმის შემდეგ შეაქვთ, როდესაც წინა ულუფა დაილექება. შემდეგ ბიურეტის კედლებს ჩარეცხავენ გამხსნელით. ადსორბენტის ზემოთ ათავსებენ ბამბის საცობს და ამატებენ გამხსნელს ისე, რომ მისი ფენა ადსორბენტის ზემოთ 5-7 სმ იყოს.

ავსების თითოეული მეთოდის გამოყენების დროს ადსორბენტის ზემოთ ყოველთვის უნდა იყოს გამხსნელის ფენა და სვეტის ზედა ნაწილი არასოდეს არ უნდა დარჩეს მშრალი.

ნივთიერებათა ნარევი, რომლის ქრომტოგრაფიაც უნდა ჩატარდეს, თავდაპირველად უნდა გამოშრეს და აიწონოს.

ცნობილია 3 შესაძლებელი მეთოდი, როგორ უნდა მომზადდეს ნიმუში სვეტში შესატანად:

1) ნივთიერებას ხსნიან მცირე რაოდენობის პოლარულ გამხსნელში, რათა მიღებულ იქნას კონცენტრირებული ხსნარი და შეაქვთ სვეტში პიპეტით;

2) თუ ნარევი ნაწილობრივ ან მთლიანად არ იხსნება არაპოლარულ გამხსნელში, მაშინ მას ხსნიან მცირე რაოდენობა პოლარულ გამხსნელში და შემდეგ მიღებულ ხსნარს აზავებენ არაპოლარული გამხსნელით;

3) თუ ნარევი არის ძალიან ბლანტი, შედარებით ადვილად ხსნიან პოლარულ გამხსნელში, მაგ. ეთერი, ეთილეცეტატი, ქლოროფორმი და მიღებულ ხსნარს ურევენ ადსორბენტს. ხსნარს აორთქლებენ ვაკუუმში ოთახის ტემპერატურაზე. დარჩენილი ადსორბენტი ხდება ადვილად მოძრავი. საჭიროების შემთხვევაში უმატებენ მცირე რაოდენობით ახალ ადსორბენტს და შემდეგ გამხსნელს.

ქრომატოგრაფიას იწყებენ ნაკლებ პოლარული გამხსნელით (პეტროლეინის ეთერით). ადსორბენტით ავსებულ სვეტში საცობით ამაგრებენ საწვეთ ძაბრს და ფრთხილად ასხამენ შესაფერის გამხსნელში გახსნილ ნივთიერებათა ნარევის ხსნარს. როდესაც ხსნარი მთლიანად ჩაედინება ადსორბენტიან სვეტში, ძაბრში ასხამენ სუფთა გამხსნელს და იწყებენ ქრომატოგრამის გამომჟღავნებას. თუ ნივთიერებები შეფერილია, მაშინ მათ დაყოფას აკვირდებიან შეფერილი ზოლების წარმოქმნით და თუ ზოლები საკმაოდ კარგადაა გამოყოფილი, მაშინ გამომჟღავნებას შეწყვეტენ და იწყებენ ქრომატოგრამის მექანიკურ დაყოფას ან ელუირებას. თუ საჭიროა ქრომატოგრამის მექანიკური დაყოფა, მაშინ დააცდიან, რომ გამხსნელი სვეტიდან მთლიანად ჩამოედინოს, მშრალ ადსორბენტს გამოიტანენ სვეტიდან და დანით ჭრიან ზონებად. შემდეგ თითოეული ზონის ადსორბირებულ ნივთიერებას შესაბამისი გამხსნელით ექსტრაქციას უკეთებენ, ადსორბენტს ფილტრავენ და ნივთიერებას გამოყოფენ გამხსნელის აორთქლებით.

თუ საჭიროა ქრომატოგრამის ელუირება, მაშინ ამატებენ იმავე გამხსნელს, არჩევენ ხსნარის ფრაქციის განსაზღვრულ რაოდენობას და აკვირდებიან ელუირების მიმდინარეობას გამხსნელის აორთქლების შემდეგ დარჩენილი ნაშთის წონის მიხედვით.

გამხსნელი ადსორბირებულ ნივთიერებას თუ მეტად აღარ ელუირებს, მაშინ მას ცვლიან უფრო ძლიერი გამხსნელებით. მაგ., ბენზოლი, ქლოროფორმი, ეთილეცეტატი.

როგორც პრაქტიკამ უჩვენა, ლიპიდების ნარევის წინასწარ დაყოფას ატარებენ სვეტის ქრომატოგრაფიით სილიკაგელზე და შემდგომ მათი ელუირებით, ქლოროფორმით, აცეტონით და მეთანოლით. ლიპიდები შეიძლება დაიყოს: ნეიტრალურ-, გლიკო- და ფოსფოლიპიდებად. თითოეულ ამ ჯგუფს შემდეგ ყოფენ ფრაქციებად ქვემოთ აღწერილი მეთოდის გამოყენებით.

ლიპიდების დაყოფის საერთო მეთოდი:

რ ე ა ქ ტ ი ვ ი: სილიკაგელი (აშრობენ წინასწარ 120^0C), ქლოროფორმი, აცეტონი, მეთანოლი.

მ ე თ ო დ ი: ქიმიურ ჭიქაში ამზადებენ სუსპენზიას – 15 გ სილიკაგელი 30-50 მლ. ქლოროფორმში და გადაიტანენ ქრომატოგრაფიულ სვეტში. გამხსნელი უნდა იყოს მეტი სილიკაგელზე (სილიკაგელი რომ არ გამოშრეს). 150-200 მგ. ლიპიდების ექსტრაქტს 5მლ. ქლოროფორმში ათავსებენ სვეტში. რაოდენობრივად რომ გადაიტანონ ლიპიდები, კოლბას გამორეცხავენ 4-5 მლ. ქლოროფორმით და დაამატებენ სვეტს. ელუირების დაჩქარების მიზნით (3 მლ/წთ-ში), სვეტს ამატებენ შემდეგ გამხსნელებს: ქლოროფორმი, აცეტონი, მეთანოლი მოცულობითი თანაფარდობით 10:40:10. შეიძლება შეგროვდეს სამი ფრაქცია შესაბამისი გამხსნელების დამატების შემდეგ, ან შეიძლება შეგროვდეს უფრო მცირე, 10-15 მლ-იანი ფრაქციები. თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის ჩატარების შემდეგ აერთიანებენ ფრაქციებს, რომელთაც ექნებათ ერთნაირი R_f.

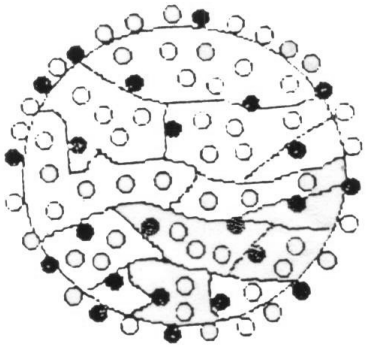
ფრაქციების შემადგენლობა, შესაბამისად, იქნება შემდეგნაირი: ქლოროფორმიანი ელუატი: ნეიტრალური ლიპიდები, კერძოდ ნახშირწყლები, სტერინები და მათი ეთერები (მცენარეული და ცხოველური), გლიცერიდები, ცვილები, ცხიმოვანი სპირტები, ალდეჰიდები და მჟავები; აცეტონური ელუატი: მონო- და დიგალაქტოზილდიგლიცერიდები, ცერებროზიდები, სტერინების გლიკოზიდები და სულფოლიპიდები და ფოსფატიდური მჟავები; მეთანოლური ელუატი, ფოსფოლიპიდები, გლიკოლიპიდები.

თითოეული აღწერილი ფრაქცია მოითხოვს შემდგომ დაყოფას: ნეიტრალური ლიპიდები – თხელფენოვანი, ან სვეტის ქრომატოგრაფიით სილიკაგელზე; გლიკოლიპიდები და სულფოლიპიდები პრეპარატული თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით ან ქტომატოგრაფიით ДЭАЭ-ცელულოზაზე; ფოსფოლიპიდები – პრეპარატული თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით.

3.6.2 იონმცვლელი ქრომატოგრაფია

იონმცვლელები – უხსნადი ნივთიერებებია, რომელთაც უნარი აქვთ გაიჟღინთონ (გაიბერონ). წყალხსნარებში, ე.ი. შეიძლება შთანთქან წყალი ისეთი რაოდენობით, რომ ელექტროლიტური დისოციაციის დროს შეუძლიათ დაშალონ იონებად. თავისუფალი იონები მიმოიცვლებიან ხსნარში არსებულ იონებთან, თუ ის უკანასკნელი წარმოქმნის იო-

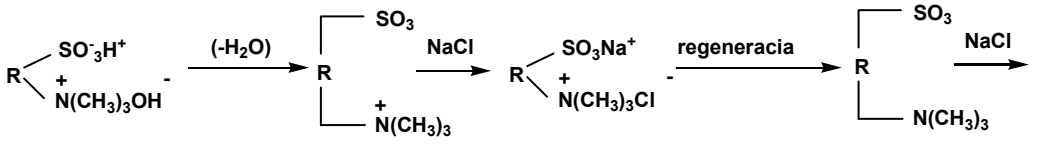
ნებს, რომლის მიმოცვლაც შეიძლება. ამ პროცესს უწოდებენ იონთა გაცვლის პროცესს. ცნობილია არაორგანული და ორგანული იონმცვლელები. არაორგანულ იონმცვლელებს ახასიათებთ ძირითადად კრისტალური სტრუქტურა, სადაც იონები მოთავსებულია კრისტალურ მესერში, ხოლო ორგანული იონმცვლელები წარმოქმნილია შეკერილი პოლიმერული ჯაჭვებით, რომლებშიც არარეგულარულადაა განლაგებული იონოგენური ჯგუფები (სურ.10).



სურ. 10. * – დამუხტული ფუნქციონალური ჯგუფები, რომლებიც კოვალენტური ბმითაა დაკავშირებული მესერთან.
o – თავისუფლად მოძრავი, ერთმანეთის საწინააღმდეგოდ დამუხტული იონები.

იონოგენური (გასაცვლელი) ჯგუფები განსაზღვრავს იონმცვლელების ფუნქციონალურ თვისებებს და ამიტომ ფუნქციონალურ ჯგუფებს უწოდებენ. თუ იონმცვლელი ათავისუფლებს და ცვლის კათიონს, მას უწოდებენ კათიონმცვლელს, ანუ კათიონიტს. ასეთი იონმცვლელები წყალში პრაქტიკულად უხსნადი პოლიმერულ მრავალფუძიანი მჟავეებია. ანიონმცვლელები, ანუ ანიონიტები ათავისუფლებს და ცვლის ანიონებს. ისინი წარმოადგენენ წყალში პრაქტიკულად უხსნად მრავალატომიან სპირტებს.

ცნობილია აგრეთვე ამფოტერული იონიტები, რომლებიც შეიცავს როგორც კათიონს, ისე ანიონმცვლელ ჯგუფს. ამ იონიტებს შეუძლია წარმოქმნას მარილები, და დისოცირდებიან ელექტროლიტებთან ერთად. წყლით ჩარეცხვის დროს. მხოლოდ ეს იონიტები განიცდის ადვილად რეგენერაციას. მაგალითად, განვიხილოთ რეაქცია:

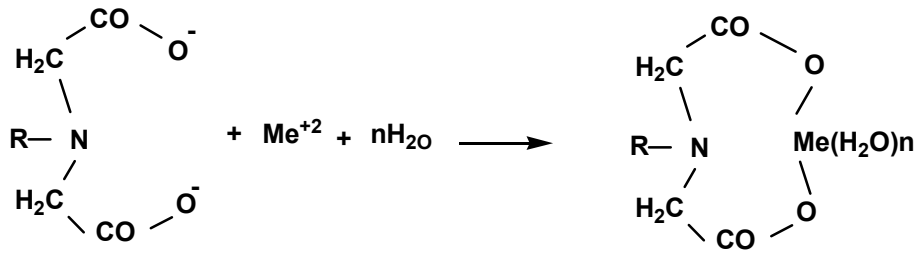


სადაც, — $SO^-_3H^+$ — **კათიონიტი**

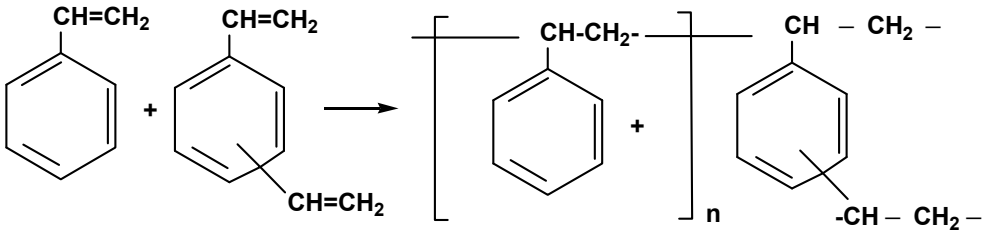
— $\overset{+}{N}(CH_3)_3OH$ — **ანიონიტი**

— R — **ორგანული პოლიმერის ნაშთი**

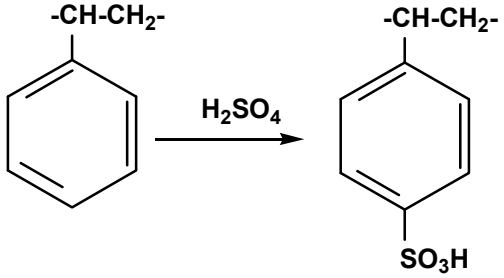
არსებობს აგრეთვე ხელატწარმომქმნელი იონიტები. ის შეიცავს ფუნქციონალურ ჯგუფებს, რომლებსაც შეუძლიათ წარმოქმნან კომპლექსური ბმები მეტალის იონებთან.



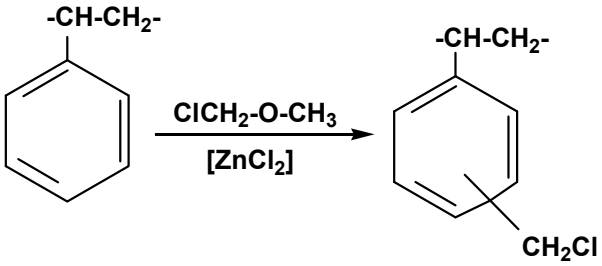
ისინი ძირითადათ მძიმე და ტუტე მიწათა მეტალებს იერთებს. არის აგრეთვე სპეციფიკური მოქმედების იონიტები, რომლებიც სპეციალურ ფუნქციონალურ ჯგუფებს შეიცავს და სელექტიურად მოქმედებს მხოლოდ ერთი სახის იონებთან. და ყველაზე მეტად კათიონიტებს და ანიონიტებს იყენებს. ამჟამად იონიტებს ძირითადად ღებულობენ სტიროლისა და დივინილბენზოლის თანაპოლიმერებიდან.



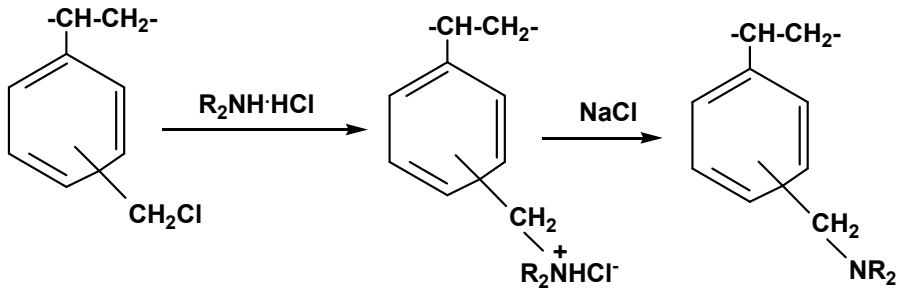
კათიონიტის დასამზადებლად თანაპოლიმერს გაჟღინთავენ დიქლორეთანში და შემდეგ ახდენენ მის სულფირებას კონცენტრირებული გოგირდის მჟავით 80-120^{0}C-ზე. ყველა არომატული რგოლი ჩაინაცვლებს სულფო ჯგუფს პარა მდგომარეობაში.



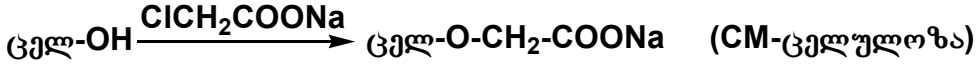
ანიონიტის შემთხვევაში თავდაპირველად ახდენენ სტიროლისა და დივინილბენზოლის ქლორმეთილირებას, მაგალითად, მონოქლორდიმეთილის ეთერით თუთიის ქლორიდის თანაობისას (როგორც კატალიზატორი).



შემდეგ მეორეული ამინის მოქმედებით წარმოიქმნება ძლიერფუძური ანიონიტი.

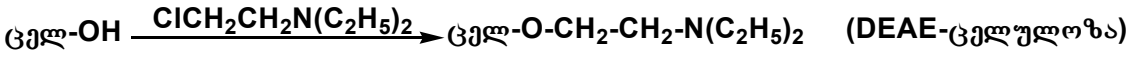


ქრომატოგრაფიაში იონმცვლელებად იყენებენ აგრეთვე ცელულოზის წარმოებულებს. მაგალითად, კარბოქსიმეთილცელულოზას (CM), დიეთილამინოეთილცელულოზას (ДЭАЭ) და ტრიეთილამინოეთილცელულოზას (ТЭАЭ). კარბოქსიმეთილცელულოზას ღებულობენ ცელულოზის ურთიერთქმედებით ქლორძმარმჟავასთან ტუტე არეში.

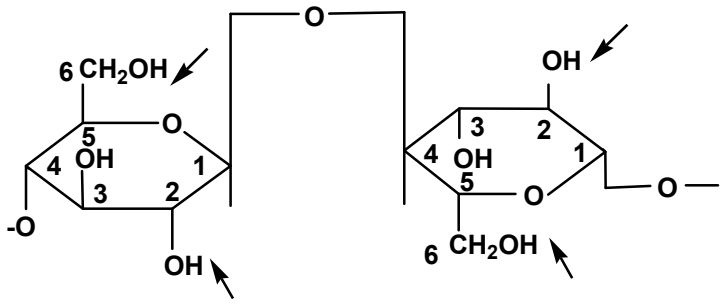


ეს იონიტი გამოიყენება როგორც კათიონიტი.

ასევე მიიღება ანიონიტები ცელულოზაზე N,N-დიეთილამინოეთილქლორიდის მოქმედებით ტუტის თანდასწრებით.



ამ რეაქციებში მიერთება მიმდინარეობს ძირითადად მე-2, მე-6 და ნაწილობრივ მე-3 მდგომარეობაში.



შეიძლება აგრეთვე ცელულოზის სხვა წარმოებულების სინთეზიც, მაგალითად, ფოსფო- და სულფოწარმოებულების, მაგრამ ამჟამად ეს ნაერთები იმდენად ფართოდ არ გამოიყენება, როგორც ცელულოზის ზემოთ განხილული მაგალითები.

ლიპიდების დაყოფა იონმცვლელი ქრომატოგრაფიით დამყარებულია პირველ რიგში, იონთა ჯგუფების გაცვლაზე. ამ ქრომატოგრაფიისათვის გამოიყენება ძირითადად ორი ნივთიერება: ა/ დიეთილამინოეთილ- და ბ/ ტრიეთილამინოეთილცელულოზა, ანუ ДЭАЭ- და ТЭАЭ-ცელულოზა, რომელთა მეშვეობითაც ადვილად დაიყოფა ფუძე თვისებების მქონე ლიპიდები (ДЭАЭ – ცელულოზაზე) და ლიპიდები, რომლებიც შეიცავს კარბოქსილის ჯგუფს (ТЭАЭ – ცელულოზაზე), ცხიმოვან მჟავებს, განგლიოზიდები, აგრეთვე ფოსფატიდილეთანოლამინი.

ა/ ქრომატოგრაფია ДЭАЭ - ცელულოზაზე

რ ე ა ქ ტ ი ვ ე ბ ი: ადსორბენტი ДЭАЭ – ცელულოზა. იმისათვის, რომ მოცილებულ იქნეს მინარევები, ადსორბენტს რეცხავენ ბიუხნერის ძაბრზე შემდეგი ხსნარებით: 0.1 N მარილმჟავას ხსნარით ნეიტრალურ რეაქციამდე, 0.1 N კალიუმის ჰიდროქსიდით, წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, შემდეგ ძმარმჟავით, რათა ДЭАЭ – ცელულოზა გადაყვანილ იქნეს აცეტალურ ფორმაში. ჭარბი ძმარმჟავას მოცილების მიზნით, ადსორბენტს ჩარეცხავენ მეთანოლით და აშრობენ ჯერ ჰაერზე, ხოლო შემდეგ ვაკუუმ-ექსიკატორში მშრალი კალიუმის ჰიდროქსიდზე.

გ ა მ ხ ს ნ ე ლ ე ბ ი: ქლოროფორმი, მეთანოლი, ძმარმჟავა (ახლად-გადადენილები).

მ ე თ ო დ ი: მინის სვეტში (2.5 ხ 30 სმ) ასხამენ სუსპენზიას 15 გ ДЭАЭ – ცელულოზას ძმარმჟავაში (სუსპენზიას წინასწარ ამზადებენ და აყოვნებენ გამხსნელში დაახლოებით 12 სთ). მილის ქვემოთა ნაწილში აფენენ მინის ბამბას, რომელიც იკავებს ცელულოზას. გამხსნელი მეტი უნდა იყოს ადსორბენტზე.

მომზადებულ სვეტს ამატებენ 100-300 მგ ლიპიდების ნარევს 20 მლ ქლოროფორმში. რათა გამოყოფილ იქნეს ლიპიდების ძირითადი სახეები ლიპიდური ექსტრაქტიდან, ელუირებას ახდენენ პირველი ჯგუფის სისტემებით (ცხრილი 4). მეორე ჯგუფის გამხსნელები გამოიყენება ფოსფსტიდილეთანოლამინის, ფოსფატიდილსერინის და სულფატიდების ელუირებისათვის, მესამე ჯგუფის გამხსნელები – ცერებროზიდების, ხოლო მეოთხე ჯგუფის გამხსნელები – მონოგალაქტოზილდიგლიცერიდების, დიგალაქტოზილდიგლიცერიდების და სულფოლიპიდების დასაყოფად.

ცხრილი 4

იონმიმომცვლელი ქრომატოგრაფია ДЭАЭ – ცელულოზაზე

ჯგუ-ფის №	ელუენტი	ლიპიდები, რომლებიც ელუატის შემადგენლობაში შედის
I	ქლოროფორმი	ნეიტრალური ლიპიდები
	ქლოროფორმი-მეთანოლი 9:1	ცერებროზიდები, გალაქტოზილლიპიდები, ლეციტინი, სფინგომიელინი
	ქლოროფორმი-ძმარმჟავა 3:1	ცხიმოვანი მჟავები დაკავშირებული გლიცინთან და თავისუფალი ნაღვლის მჟავები
	ძმარმჟავა	ფოსფატიდილსერინი
	ქლოროფორმი- მეთა-ნოლი 4:1 - ამონიუმის მარილები*	ფოსფატიდური მჟავა, ფოსფატიდილგლიცერინი, ფისფატიდილინოზიტი, სულფოლიპიდები, სულფატიდები, არაორგანული მარილები
II	ქლოროფორმი-მეთანოლი 7:3	ფისფატიდილეთანოლამინი
	ძმარმჟავა	ფოსფატიდილსერინი
	მეთანოლი	ჭარბი ძმარმჟავა
	ქლოროფორმი-მეთა-ნოლი 4:1- ამონიუმის მარილები*	სულფატიდები და არაორგანუოი მარილები
III	ქლოროფორმი-მეთანოლი 9:1	ცერებროზიდები
	მეთანოლი	არაორგანული მარილები
	ქლოროფორმი-მეთა-	სულფატიდები, არაორგანული მარილები

	ნოლი 4:1- ამონიუმის მარილები*	
IV	ქლოროფორმი-მეთანოლი 98:2	მონოგალაქტოზილდიგლიცერიდები
	ქლოროფორმი-მეთანოლი 9:1	დიგალაქტოზილდიგლიცერიდები
	ქლოროფორმი-მეთა-ნოლი 4:1- ამონიუმის მარილები*	სულფოლიპიდები, არაორგანული მარილები, ლიპიდების კვალი

* 0.01–0.05 M ამონიუმის აცეტატის ხსნარი ნარევში ქლოროფორმი- მეთანოლი (4 : 1), განზავებული 28 %-იანი ამიაკის ხსნარით.

ბ/ ქრომატოგრაფია ТЭАЭ – ცელულოზაზე

რ ე ა ქ ტ ი ვ ე ბ ი: ადსორბენტი. ТЭАЭ -ცელულოზა. მინარევების მოცილების მიზნით ადსორბენტს რეცხავენ ისევე, როგორც ДЭАЭ – ცელულოზას.

გ ა მ ხ ს ნ ე ლ ე ბ ი: ქლოროფორმი, მეთანოლი, ყინულოვანი ძმარმჟავა.

მ ე თ ო დ ი: 12გ. ТЭАЭ – ცელულოზას სუსპენზიას ყინულოვან ძმარმჟავაში ათავსებენ მინის სვეტში. შევსების მეთოდი იგივეა, როგორც ДЭАЭ – ცელულოზის შემთხვევაში. ძმარმჟავას აცილებენ მეთანოლით, ადსორბენტი გადაჰყავთ ფორმაში. ამისათვის სვეტს რეცხავენ მეთანოლში 0,1კალიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარით გამხსნელებით ქლოროფორმი-მეთანოლით (1:1) და ქლოროფორმით.

ელუირება. 100-300 მგ ლიპიდების ხსნარს 15-20 მლ. ქლოროფორმში ამატებენ სვეტს და ლიპიდების ელუირებას ახდენენ შემდეგი ხსნარებით:

1. ქლოროფორმი-ქოლესტერინი, გლიცერიდები და სხვა ნეიტრალური ლიპიდები.
2. ქლოროფორმი-მეთანოლი-ძმარმჟავა (2:1:0,03) – ფოსფატიდილეთანოლამინი, თავისუფალი ცხიმოვანი მჟავები, თავისუფალი ნაღვლის მჟავები.
3. ქლოროფორმი-მეთანოლი (1:1) – ცერებროზიდები, სფინგომიელინი გლიკოზილდიგლიცერიდები, ლეციტინი.
4. ყინულოვანი ძმარმჟავა – ფოსფატიდილსერინი.

3.6.3. აირთხევადი ქრომატოგრაფია

რთული ნარევების შემადგენელი კომპონენტების დასაყოფად ყველაზე მეტად გამოიყენება აირ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. ეს მეთოდი ქრომატოგრაფიის ისეთი სახეა, როცა მოძრავი ფაზა (ანუ საანალიზო ნარევი + აირ-მატარებელი) იმყოფება აირად ან ორთქლისებრ მდგომარეობაში. თხევად-ქრომატოგრაფიულ მეთოდში კი მოძრავი ფაზა იმყოფება თხევად მდგომარეობაში.

პირველად თხევად-ქრომატოგრაფიული მეთოდი აღმოაჩინა ცვეტმა. ამასთან როგორც უკვე ავღნიშნეთ, ცვეტმა თავისი მან სამეცნიერო მოღვაწეობა მიუძღვნა მცენარეული პიგმენტების კვლევას. განსაკუთრებით აინტერესებდა მცენარეული პიგმენტების დაყოფისა და სუფთა სახით გამოყოფის შესაძლებლობა. იმ დროისთვის ნივთიერებათა გასაწმენდად ცნობილი იყო ადსორბენტების გამოყენების მთელი რიგი ხერხები. გაწმენდა ხორციელდებოდა, როგორც სტატიკურ, ისე დინამიკურ პირობებში.

ადსორბენტებით შევსებული სვეტების კვლევამ უჩვენა, რომ ცალკეული პიგმენტები ნაწილდება სვეტში თითოეულისათვის დამახასიათებელი შეფერილობის მქონე ზონების სახით. იმის გამო, რომ მიღებულ ზონებს ჰქონდათ. სხვადასხვა ფერი, ცვეტმა თავის მეთოდს დაარქვა „ქრომატოგრაფიული“ მეთოდი, რაც ბერძნული სიტყვაა და ნიშნავს „ფერით წერას“ („ქრომო“ – ფერი და „გრაფია“-ვწერ.)

30-იან წლებში დაიწყო კლასიკური ქრომატოგრაფიის სწრაფი განვითარება და შეიძლება ითქვას, რომ ანალიზური სამუშაოების 50% დღეისათვის ხორციელდება ქრომატოგრაფიული მეთოდით.

კლასიკური ქრომატოგრაფიის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მეთოდია აირ-თხევადი ქრომატოგრაფია. ეს მეთოდი პირველად 1952 წ. შეიმუშავეს ჯეიმსმა და მარტინმა. ისინი ქრომატოგრაფიულ სვეტში ადსორბენტის მაგივრად იყენებდნენ მყარ სარჩულს, რომელზედაც დაფენილი იყო მაღალმდუღარე სითხე, ე.წ. თხევადი ფაზა. ამ სამუშაოსათვის მეცნიერები დაჯილდოვდნენ ნობელის პრემიით. ასე ჩაეყარა საფუძველი აირ-თხევად ქრომატოგრაფიულ მეთოდს, რომელშიც მოძრავი ფაზა არის აირი, ხოლო უძრავი – მყარ ზედაპირზე დაფენილი სითხე.

ამჟამად ქრომატოგრაფია გამოიყენება არა მარტო ნივთიერებების დასაყოფად, არამედ „ქრომატოგრაფიულად სუფთა“ ანუ აბსოლუტურად სუფთა ნივთიერებების მისაღებადაც.

ქრომატოგრაფია, როგორც ანალიზური მეთოდის არსი, შეიძლება ფორმულირებულ იქნეს ასეთი სახით: ქრომატოგრაფია წარმოადგენს ნივთიერებათა დაყოფის ფიზიკო-ქიმიურ მეთოდს, რომელიც ხორციელდება კომპონენტების განაწილების გზით უძრავ (მყარი სარჩული, რომელზედაც დაფენილია მაღალმდუღარე სითხე ან ადსორბენტი) და მოძრავ (აირი ან სითხე) ფაზებს შორის. ფაზების აგრეგატული მდგომარეობისაგან დამოკიდებულებით შესაძლებელია შემდგომი ვარიანტები:

1. უძრავი ფაზა– მყარი ნივთიერება.

ა)მოძრავი ფაზა – აირი (აირ-ადსორბციული ქრომატოგრაფია).

ბ)მოძრავი ფაზა – სითხე (თხევად-ადსორბციული ქრომატოგრაფია).

2. უძრავი ფაზა – სითხე.

ა)მოძრავი ფაზა – აირი (აირ-თხევადი ქრომატოგრაფია).

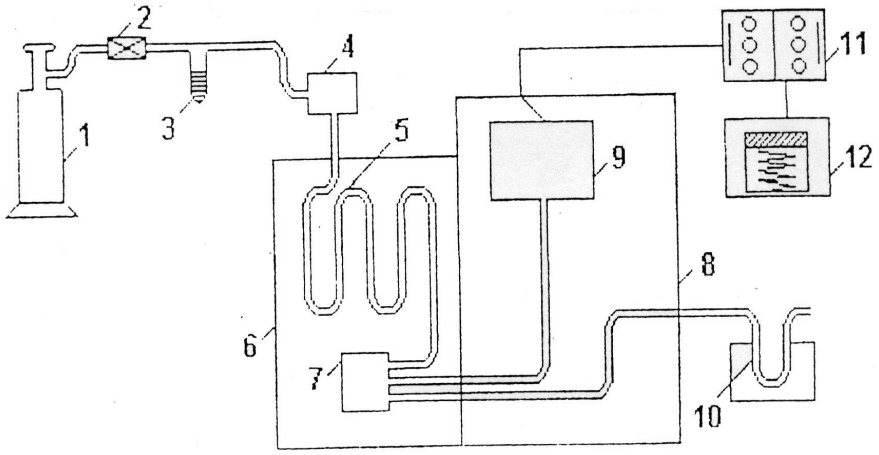
ბ) მოძრავი ფაზა – სითხე (თხევად-თხევადი ქრომატოგრაფია).

არსებობს ქრომატოგრაფიული მეთოდების შემდეგი ტიპი: 1. გამომჟღავნებითი 2. ფრონტალური 3. გამოდევნებითი. ყველაზე მნიშვნელოვან მეთოდს წარმოადგენს გამომჟღავნებითი ქრომატოგრაფია.

გამომჟღავნებითი ქრომატოგრაფიული მეთოდით ანალიზი ტარდება ქრომატოგრაფზე (სურ. 11). ქრომატოგრაფის მთავარი შემადგენელი ნაწილია ქრომატოგრაფიული სვეტი. ეს არის U-ს მაგვარი ან სპირალისებური მინის ან მეტალის მილი, რომელიც ივსება ადსორბენტით (მაგ., გააქტივირებული ნახშირი, სილიკაგელი და სხვა), ან მყარი სარჩული, რომლის ზედაპირზე დაფენილია თხევადი ორგანული ნივთიერება. პირველ შემთხვევაში ადგილი აქვს აირ-ადსორბციულ ანალიზს, ხოლო მეორე შემთხვევაში აირ-თხევად ანალიზს. სვეტში მუდმივი სიჩქარით გადის აირ-მატარებელი.

ქრომატოგრაფიულ სვეტში სინჯის გადაადგილება ხორციელდება აირ-მატარებლის ნაკადით. სვეტის ტემპერატურის შერჩევა ხდება ისე, რომ საანალიზო ნარევის კომ-

პონენტები იყოს ორთქლისებრ მდგომარეობაში. სვეტში გავლის დროს ხდება ადსორბენტის მიერ სინჯის ცალკეული კომპონენტების შეკავება. თუ ნარევის შემადგენელი კომპონენტების მოლეკულებს აქვს ადსორბენტზე ადსორბირებადობის სხვადასხვა უნარი, მაშინ ამ ნარევის მოლეკულები სვეტის გასწვრივ მოძრაობს სხვადასხვა სიჩქარით. იმ ნივთიერების მოლეკულები, რომლებიც უკეთესად ადსორბირდება, ადსორბენტის შრეს უფრო ნელა, გაივლის ვიდრე იმ ნივთიერების მოლეკულები, რომლებიც სუსტად ადსორბირდება. თუ სვეტი საკმარისი სიგრძისაა, ეს პროცესი სრულდება ნარევის დაყოფით ცალკეულ კომპონენტებად, რომლებიც სვეტიდან აირ-მატარებელთან ერთად ელუირდებიან. ქრომატოგრაფის სვეტიდან მაშინვე გამოიდევნება ის კომპონენტი, რომელიც არ ადსორბირდება ან სუსტად ადსორბირდება...



ნახ.7, აირადი ქრომატოგრაფიის სქემა
ნახევრად პრეპარატული მიზნებისათვის.

1-ბალონი აირ-მატარებელით; **2**-ნაკადის მარეგულირებელი; **3**-მანომეტრი; **4**-ნიმუშის შესატანი მოცულობა; **5**-გამყოფი სვეტი; **6**-თერმოსტატი; **7**-სვეტიდან გამოსული გაზის ნაკადის დამყოფი; **8**-დეტექტორის თერმოსტატი; **9**-დეტექტორი; **10**-საანალიზო სინჯის ფრაქციათა ნაკრები; **11**-კვებისა და დეტექტორის სიგნალის გამაძლიერებელი ბლოკი; **12**-თვითჩამწერი.

ქრომატოგრაფიული სვეტიდან ნარევის ცალკეული კომპონენტების ელუირებაზე დაკვირვება წარმოებს დეტექტორების საშუალებით. დეტექტორში ხდება ნივთიერების ამა თუ იმ თვისებების (მაგ., სითბოტევადობის) ცვლილების ფიქსირება. დეტექტორის ჩვენებები აღირიცხება ვიზუალურ და ავტომატურ თვითჩამწერზე, ქრომატოგრამების სახით.

ნივთიერების ნარევის დაყოფისას აირქრომატოგრაფიული მეთოდით იხარჯება გაცილებით ნაკლები დრო, ვიდრე სხვა მეთოდების გამოყენებისას. გარდა ამისა, აღნიშნულ მეთოდს გააჩნია მისი ორი მთავარი უპირატესობა – მაღალი ეფექტურობა და დაყოფის სიზუსტე.

აირ-თხევადი ქრომატოგრაფია არის კლასიკური ქრომატოგრაფიის შედარებით ახალი მეთოდი. ამ მეთოდის საშუალებით ზუსტად შეიძლება დავყოთ სინჯები, რომლებიც იმყოფება აირად, თხევად და მყარ მდგომარეობაში.

თხევადი და მყარი სინჯები უნდა აორთქლდს და გადატანილი იქნენ სვეტში. აორთქლება დროულად რომ მოხდეს, ამაორთქლებელში ტემპერატურა უნდა იყოს უფრო მაღალი, ვიდრე ყველაზე უფრო ნაკლებ-აქროლადი ნივთიერებების დუღილის ტემპერატურა. ნარევის დაყოფის პროცესი ხორციელდება სვეტში, რომელიც შევსებულია შემავსებლით. დაყოფის ხარისხზე გავლენას ახდენს შემდეგი ფაქტორები: მყარი სარჩული, თხევადი ფაზის ტიპი და რაოდენობა, სვეტის სიგრძე, ტემპერატურა.

აირ-თხევადი ქრომატოგრაფია გამოიყენება ჰომოლოგიური რიგის წევრთა ასევე სხვადასხვა ფუნქციონალური ჯგუფების მქონე ნაერთების დასაყოფად, სხვადასხვა თხევადი ფაზების სელექტიურობის დასადგენად და შედარებით სუფთა ქიმიურ ნაერთებში მინარევების აღმოსაჩენად.

ქრომატოგრაფიის ეს მეთოდი მნიშვნელოვანია ლიპიდებში შემავალი აქროლადი კომპონენტების დასაყოფად. ნარევის დაყოფა მიმდინარეობს ორ – მოძრავ და უძრავ ფაზას შორის. მოძრავი ფაზა ყოველთვის არის აირი, ხოლო უძრავი ფაზა – სითხე დაფენილი ინერტულ სარჩულზე. მაგალითად, ჩვეულებრივ სილიკაგელზე (1 გ სილიკაგელი 0.5 გ სითხე), ფოროვან SiO_2-ზე ან დაქუცმაცებულ სილიკატურ აგურზე. უძრავი ფაზა სამუშაო ეტაპზე უნდა იყოს არააქროლადი. გამხსნელებიდან ძირითადად იყენებენ ქლოროფორმს, აცეტონს, პეტროლეინის ეთერს.

სურათი 11-ის მიხედვით, გამყოფი მე-5 სვეტი შევსებულია თანაბარი ზომის სილიკაგელის მარცვლებით, რომელიც დასველებულია სითხით. მილი ისეა მოხრილი, რომ მოთავსდეს თერმოსტატში (მე-6), რომელიც ცხელდება მდუღარე სითხის ორთქლით. მე-4 მოცულობაში შეაქვთ საკვლევი ნარევი. სისტემაში ატარებენ სუფთა აირს (აზოტი, არგონი ან ჰელიუმი). სვეტიდან გამოსული აირების დაჭერა ხდება სხვადასხვა დამჭერის საშუალებით, მაგალითად, კალციუმის ქლორიდის მილისმაგვარი მინის ჭურჭლით, რომელშიც მოთავსებულია მეთანოლით ან პეტროლეინის ეთერით გაჟღენთილი ბამბა. როდესაც თვითჩამწერში (მე-12) გამოჩნდება ნივთიერების პიკი, დამჭერს უერთებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტს (მე-10) სილიკონის მილით. როდესაც მოცემული კომპონენტი მთლიანად გამოვა სვეტიდან, დამჭერს მოხსნიან და ცვლიან სხვა ახალი დამჭერით. ასე გრძელდება, ვიდრე თვითჩამწერში არ გაქრება პიკები. შემდეგ ამ დამჭერებიდან გამოწვლილავენ ნივთიერებებს (აცეტონით, ქლოროფორმით, პეტროლეინის ეთერით) და ჩაატარებენ ანალიზს.

ქრომატოგრაფიულ სვეტში, რომელსაც ქრომატოგრაფიის „გულს“ უწოდებენ, როგორც ვხედავთ, ხდება ნარევის დაყოფა. მათი დამზადება შეიძლება ლაბორატორიებშიც. იგი შეიძლება იყოს მინის, პოლიეთილენის, ტეფლონის და, იშვიათად, სპილენძის. სპილენძის სვეტების გამოყენება ხშირ შემთხვევაში არ შეიძლება, რადგან, როგორც აღმოჩნდა, მათ შეუძლიათ უძრავ ფაზაზე და დასაყოფ კომპონენტებზე იმოქმედონ როგორც კატალიზატორებმა, განსაკუთრებით მაღალ ტემპერატურებზე. ტემპერატურული ინტერვალი, რომელშიაც ატარებენ ლიპიდების აირად ქრომატოგრაფიას, შეადგენს 140–250^{0}C.

3.7. ლიპიდების სპექტროსკოპიული ანალიზი

პრაქტიკამ აჩვენა, რომ ანალიზის სპექტროსკოპული მეთოდები, როგორიცაა ინფრაწითელი-, ულტრაიისფერი-, ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტროსკოპია, მნიშვნელოვანია ლიპიდების იდენტიფიკაციისათვის და ამჟამად ისინი ფართოდ გამოიყენება ამ ნაერთების შესასწავლად. ყველა სპექტროსკოპიული მეთოდის საფუძველს წარმოადგენს ნივთიერების მიერ სინათლის შთანთქმის, გამოსხივების და განბნევის ინტენსივობის დამოკიდებულება სინათლის სიხშირეზე (ან ტალღის სიგრძეზე). ოპტიკურ სპექტროსკოპიაში გამოყენებულია შთანთქმის სპექტრები, ხილულ ან ულტრაიისფერ უბნებში ტალღის სიგრძის ინტერვალში 10^{-1}-დან 10^{-6} სმ –1-მდე.

3.7.1. ინფრაწითელი სპექტროსკოპია

ინფრაწითელ სპექტროსკოპიას ძირითადად იყენებენ ნივთიერების ფუნქციონალური ანალიზისათვის, ე.ი. ფუნქციონალური ჯგუფის დასახასიათებლად და მათი ერთმანეთთან ურთიერთგანლაგების განსაზღვრისათვის, აგრეთვე იგი შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ორი ნაერთის იდენტურობის, ან არაიდენტურობის დასადგენად. თუ საკვლევი ნივთიერება არ იხსნება ისეთ გამხსნელებში, რომელიც გამოიყენება ი.წ. სპეტროსკოპიაში (CCl_4, $CHCl_3$, CS2 და ა.შ.), ჩვეულებრივ სპექტრს იღებენ ვაზელინში ან კალიუმის ბრომიდში. წყალს, როგორც გამხსნელს არ იყენებენ იმ შემთხვევაში, თუ საკვლევი ნივთიერება შეიცავს ჰიდროქსილის ჯგუფს. ელექტრომაგნიტური გამოსხივების დროს მოლეკულის მიერ სინათლის შთანთქმით ხდება მოლეკულის „აღგზნება“ და ძირითადი მდგომარეობიდან გადადის ერთ-ერთ აღგზნებულ მდგომარეობაში დიდი ენერგიის შემცველობით. ამავე დროს ადგილი აქვს ზოგიერთი ბმის გახლეჩვას. ენერგიის გამოთვლა ხდება შემდეგი ფორმულით.

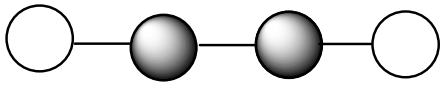
$$E_1-E_0=h\nu \quad \text{თუ} \quad E_1-E_0=E_1, \text{ მაშინ } E=h\nu,$$

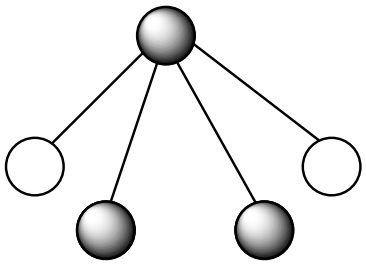
სადაც E_0 და E_1 არის ძირითადი და აღგზნებული მდგომარეობის ენერგია.

h – პლანკის მუდმივა $6{,}62 \cdot 10^{-34}$ ჯოული·წმ;

ν – შთანთქმის სიხშირე (ჰერცებში).

ასეთი შთანთქმის დროს ატომები ასრულებს რხევით მოძრაობას, რომლის დროსაც იცვლება ბმების სიგრძე ან კუთხე ბმებს შორის. რხევები, რომლის დროსაც იცვლება ბმის სიგრძე ცნობილია, როგორც ვალენტური რხევები, ხოლო რხევებს, რომლის დროსაც იცვლება კუთხე ბმებს შორის, ეწოდება დეფორმაციული რხევები





ვალენტური რხევები დეფორმაციული რხევები

ნებისმიერი ნივთიერების მოლეკულაში ატომთა ბირთვებს შეუძლია ორი სახის მოძრაობის შესრულება: ბრუნვითი მოძრაობა მოლეკულის სიმძიმის ცენტრის ირგვლივ და რხევითი მოძრაობა ზოგიერთი წონასწორული მდგომარეობის მახლობლად.

მოლეკულის სპექტრები შეიძლება სამ კლასად დაიყოს:

1. ბრუნვითი სპექტრები, რომლებიც მოლეკულაში ბირთვების რხევასთან არის დაკავშირებული.
2. რხევითი სპექტრები, რომლებიც დაკავშირებულია ბირთვების რხევასთან.
3. ელექტრონული სპექტრები, რომლებიც დაკავშირებულია ელექტრონების მოძრაობასთან - ელექტრონულ გადასვლასთან.

ამასთან, პირველი ორი სახის სპექტრი ი.წ. უბანში მდებარეობს. ამ სპექტრის მიხედვით, შეიძლება ვიმსჯელოთ მოლეკულაში ამა თუ იმ ფუნქციონალური ჯგუფის ან ბმის არსებობის შესახებ, ვინაიდან მოლეკულის შიგნით ცალკეულ ფუნქციონალურ ჯგუფებს (-OH, $-NH_2$, -CO), აგრეთვე ცალკეულ ბმებს (C-C, C=C, C≡C და ა.შ.) ინფრაწითელ სპექტრში განსაზღვრული მახასიათებელი სიხშირეები შეესაბამება. ინფრაწითელი სპექტრის უბნები გადაჭიმულია 4000-დან 625 სმ$^{-1}$ ფარგლებში.

ფუნქციონალურ ჯგუფებს შეესაბამება განსაზღვრული შთანთქმის უბნები, განვიხილოთ ზოგიერთი მათგანი (ცხრილი 5).

რხევათა სიხშირეები, რომლებიც 2500 სმ$^{-1}$ უბანს აღემატება, დამახასიათებელია წყალბადთან - ყველაზე მსუბუქ ელემენტთან კავშირისათვის.

მაგ: C-H ბმისათვის 2800-3300 სმ$^{-1}$უბანში.

O-H " ---- " 3350-3450 სმ$^{-1}$

N-H " ---- " 3700 სმ$^{-1}$

ერთმაგი კავშირების სიხშირეები მოთავსებულია 800 და 1200 სმ$^{-1}$ უბანში, თუმცა იმავე ინტერვალში გვხვდება სიხშირეები C-O-C ბმისათვის, რაც დამახასიათებელია რთული ეთერებისათვის, ლაქტონისათვის, მარტივი ეთერებისათვის აგრეთვე სპირტებისათვის, მაგ:

CH_3OH-თვის 1032 სმ$^{-1}$.

C-N ბმისათვის (CH_3-NH_2 -ში1037 სმ$^{-1}$)

C-F "------" (CH_3-F 1040 სმ$^{-1}$).

ოლეფინებში ორმაგი C=C კავშირების სიხშირეები ჩანაცვლების ბუნებისაგან დამოკიდებულებით მერყეობს 1620-1680 სმ$^{-1}$ უბნებში. მაგრამ თვით კარბონმჟავებში იგი მნიშვნელოვნად შემცირებულია და შეადგენს ~ 1650 სმ$^{-1}$.

C – ჰალოგენი ბმისათვის 500-780 სმ$^{-1}$ უბნებში.

-SO_2 – ორგანული სულფონაწარმებისათვის 1310-1335 სმ$^{-1}$ და ა.შ.

ცხრილი 5

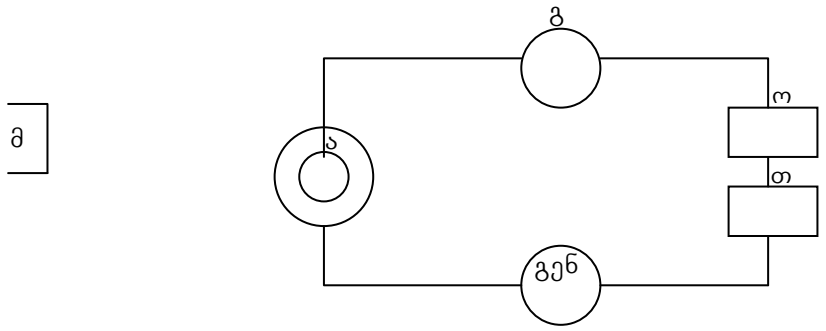
ზოგიერთი ნაერთის ინფრაწითელი სპექტრების დამახასიათებელი სიხშირეები

ფუნქციონალური ჯგუფები	რხევის სახეობა და სიხშირე, სმ$^{-1}$	
	ვალენტური	დეფორმაციული
1	2	3
-CH_3	CH, 2962; 2872± 10	CH, 1375±5 1450±20
-OCH_3		CH, 1430
-CH_2	CH, 2926; 2853±10	CH, 1465±10 (CH_2), 750-720
-$C(CH_3)_2$		CH, 1385; 1365± 5
-C=C-	C=C, 1680-1620 C=C, ბენზოლის ბირთვში 1600±20	
-C-O-C	C-O, 1250; ცის 830 ტრანს 890	
-C=0	1700-1740 1750-1730	
პირველადი ამიდი -R-CO-NH_2	NH_2, 3350; 3180	CH_2, 1620-1590
მეორადი ამიდი -R-CO-NHR	NH, 3320-3180	CH, 1550-1510
ანჰიდრიდები -CO-O-CO	CO, 1850-1800 1790-1740	
პირველადი ამინი -NH_2	NH_2, 3500-3300	CH, 1650-1590
მეორადი ამინი NH	NH, 3500-3300	CH, 1650-1550
ფოსფატები -R-O-PO-O^- O-	P=O, 1300-1250; 1250-1200 P=O-, 1100-1090; 2700-2560	
თავისუფალი მჟავა -P(=O)(OH)		1240-1180; 960

3.7.2 ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტროსკოპია

სხვა მრავალ ფიზიკურ მეთოდებთან ერთად, ბმრ სპექტროსკოპია წარმოადგენს ნებისმიერი მოლეკულის კვლევის ერთ-ერთ ძირითად მეთოდს. ბმრ-ის დახმარებით შე-

იძლება შევისწავლოთ მოლეკულის აგებულება, მისი კონფორმაცია, ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება, ტაუტომერული წონასწორობა და ზოგჯერ რეაქციის კინეტიკაც. ბმრ-ის მეთოდი დამყარებულია მაგნიტურ ველში მოთავსებული ნივთიერების მიერ რადიოსიხშირის გამოსხივების ენერგიის შთანთქმაზე და ამ შთანთქმის რეგისტრირებაზე. ამ დროს რადიოსიხშირის გამოსხივების ენერგიის კვანტები შთაინთქმება მაგნიტური მომენტის, ე.წ. „ბირთვული სპინის“ მქონე ელემენტების ბირთვების, პირველ რიგში, პროტონების მიერ. პრაქტიკულად ბმრ-ის სპექტრის მისაღებად ელექტრომაგნიტის პოლუსების ღრეჩოს შორის (სურ. 12), რომელიც ქმნის მაღალი დაძაბულობის ერთგვაროვან მუდმივ ველს, ათავსებენ ამპულას ნიმუშით. ამპულა შემოფარგლულია კოჭით, რომელშიც ქმნის მაღალი დაძაბულობის ერთგვაროვან მუდმივ ველს. თუ ცვლიან მაგნიტური ველის დაძაბულობას (H_O), მაშინ დაძაბულობის რომელიმე მნიშვნელობის დროს ადგილი აქვს ნიმუშის მიერ ენერგიის შთანთქმას. ამასთან კოჭაში დენის სიმძლავრე მცირდება. ეს ცვლილება ძლიერდება და გადაეცემა თვითჩამწერზე ან ოსცილოგრაფზე.



სურ. 12. *ა-ამპულა ნიმუშით, მ-მაგნიტი, გენ-გენერატორი, გ-გამაძლიერებელი, ო-ოსცილოგრაფი, თ-თვითჩამწერი.*

განვიხილოთ, როგორი ნაერთი იძლევა ბირთვულ შთანთქმებს: უნდა აღინიშნოს, რომ ატომთა ბირთვებს, რომლებიც უფრო ხშირად შედიან ლიპიდების შემადგენლობაში შედის, მაგ., როგორიცაა C_6^{12}, O_8^{16} და სხვა, მასური რიცხვი A და მუხტი Z წყვილი აქვთ. ამიტომ მათი „ბირთვული სპინი“ ნულის ტოლია და ბირთვის რეზონანსის სიგნალს არ იძლევა. ამავე დროს, H^1, C^{13}, F^{19} და P^{34} ატომის ბირთვებს აქვთ C± 1/2 ტოლი ბირთვული სპინი და ნაერთები, რომლის შემადგენლობაში შეყვანილია ეს ატომები, ადვილად შეიძლება გამოკვლეულ იქნეს ბმრ-ის მეთოდით. მაგალითად, თუ საჭიროა ნახშირბადის ატომის ბმრ სიგნალზე დაკვირვება, შესაძლებელია საკვლევ ობიექტებში მისი იზოტოპის -^{13}C – შეყვანა. ატომთა ბირთვები იმის მიხედვით, თუ რომელ სხვა ბირთვებთანაა გარემოცული მოლეკულაში, იძლევა ბმრ-ის სიგნალს მუდმივი მაგნიტური ველის დაძაბულობის სხვადასხვა მნიშვნელობის დროს.

ამპულაში ათავსებენ საკვლევი ნივთიერების – 10%-იან ხსნარს. გამხსნელად იყენებენ დეიტერირებულ გამხსნელებს, რადგანაც მათი სიგნალი უფრო სუსტია, ვიდრე არადეიტერირებულის. ასეთებია: D_2O, C_6D_6, $CDCl_3$ და ა.შ. ქიმიურ ძვრებს ზომავენ მემილიონედ ნაწილებში. სტანდარტულ ეტალონებად იღებენ ტეტრამეთილსილანს (TMC), $^{13}CS_2$, დიოქსანს, აცეტონს, მეთანოლს. დრო დამოკიდებულია ნივთიერების კონცენტრაციაზე, აგრეთვე მოლეკულის აგებულებაზე. ბმრ-ის სპექტრის ხელსაწყოები ხა-

სიათდებიან სამი ძირითადი პარამეტრით: სამუშაო სიხშირე, რომელიც დამოკიდებულია H_0 ველის დაძაბულობაზე, მგრძნობიარობაზე და გაშლით თვისებებზე. თუ ხელსაწყო უფრო მგრძნობიარეა, მაშინ იმავე კონცენტრაციის პროტონების დროს უფრო ინტენსიურ სიგნალებს იძლევა ნიმუშში.

ქვემოთ მოცემულია პროტონული რეზონანსის სიგნალები, რომლის საშუალებითაც შესაძლებელია ლიპიდების იდენტიფიკაცია (ცხრილი 6).

ცხრილი 6

პროტონული რეზონანსის სიგნალები

ნივთიერება ან ჯგუფი	(მ.გ.) მ.ნ.
$(CH_3)_4$ ში	10,00
$-CH_2$ - ციკლოპროპანი	9,78
$-CH_3$ - პარაფინები	9,10-9,12
$(CH_3)_2$ – იზოპროპილი	8,7-8,8
$-CH_2$ - პარაფინები	8,65-8,80
RS – სულფჰიდრილი	8,5-8,9
RNH_2 – (კონცენტრაცია 0,1-0,9)	8,2-8,9
R_2 – (კონცენტრაცია 0,1-0,9)	7,8-9,6
CH_3-C=C- სკვალენი	8,1-8,4
-CO-O – ცხიმოვან მჟავათა ეთერები	7,8-7,9
$-CH_2$-O – კეტონები	7,5-7,8
CH_3-O- მარტივი ეთერები	6,2-6,7
CH_3- ალიფატური რთული ეთერები	6,2-6,4
ROH – სპირტები	4,7-7,0
H-N-C= ამიდური	1,5-4,5
Ar-H	2,0-3,4
$-SO_3$	1,0-2,0

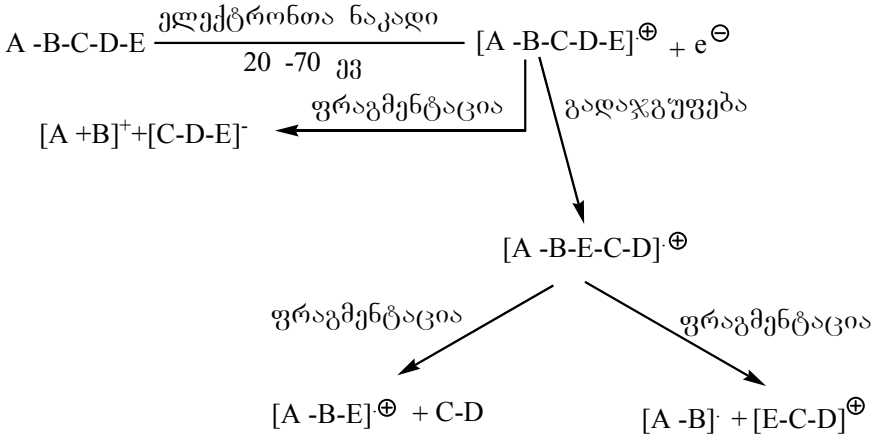
3.7.3. მას-სპექტრომეტრია

ორგანულ ნაერთთა კვლევის სხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებისაგან განსხვავებით, მას-სპექტრომეტრული მეთოდი დამყარებულია მოლეკულის დესტრუქციაზე. მას-სპექტრი გვიჩვენებს მოლეკულის დესტრუქციის შედეგს ელექტრონთა ნაკადით დაბომბვისას. როდესაც დაბალი ენერგიის (~10 ელექტრონ-ვოლტი Э) ელექტრონთა ნაკადით დაბომბავენ ორთქლისებრ მდგომარეობაში მყოფ ნაერთს, მაშინ ხდება ერთი ვალენტური ელექტრონის ელიმინირება და წარმოიქმნება ძლიერ აღგზნებული, დადებითად დამუხტული მოლეკულური იონი (M^+).

$$M - e \longrightarrow M^{\oplus} + e^{\ominus}$$

როგორც წესი, ელექტრონული დაბომბვა ამოაგდებს ჰეტეროატომის თავისუფალი (გაუწყვილებელი) წყვილიდან ერთ-ერთ ელექტრონს ან არომატული სისტემის, ან უჯერო ბმის ერთ-ერთ π–ელექტრონს. მოლეკულური იონი, რომლის ლაბილურობა გამოწვეულია აღგზნების მაღალი ხარისხით, განიცდის გარდაქმნებს დადებითად დამუხტული იონების (ფრაგმენტების) და ნეიტრალური მოლეკულების ან რადიკალების წარმოქმნით. თუ მოლეკულას დავბომბავთ მაღალი ენერგიის მქონე ელექტრონთა ნაკადით (~70 ელექტრონ-ვოლტი), მაშინ თავდაპირველად წარმოქმნილი მოლეკულური იონის გახლეჩვა ხდება უფრო წვრილ ფრაგმენტებად. ამ ფრაგმენტებიდან ერთი იქნება დამუხტული, სხვა არა. მას-სპექტრი საშუალებას იძლევა შესწავლილ იქნეს დამუხტული ფრაგმენტი. დაბალი წნევის დროს (~10^{-7} მმ ვერცხლისწყლის სვეტის) მაღალი ენერგიის მქონე ელექტრონთა ნაკადით დაბომბვისას შეიძლება ადგილი ჰქონდეს შიდამოლეკულურ რეაქციებს.

ეს სქემატურად შეიძლება ასე გამოისახოს. მაგალითად, გვაქვს რომელიმე ნაერთი ასეთი სახით.



მას-სპექტრომეტრიის საშუალებით შეიძლება დადგენილ იქნეს:

ა/ მოლეკულის აგებულება.

ბ/ ზუსტი მოლეკულური მასა და ემპირიული ფორმულა.

ლიპიდებისათვის დამახასიათებელია ფრაგმენტაციის შემდეგი სამი ემპირიული წესი:

1. ნაერთები განშტოებული ნახშირბადატომთა ჯაჭვით, ან კეტოწარმოებულები, იხლიჩება ჯაჭვის ორივე მხარეს ან, შესაბამისად, კეტოჯგუფებთან.

2. ოქსინაერთები იხლიჩებიან α, β – ბმებით ოქსიჯგუფთან დამოკიდებულებით.

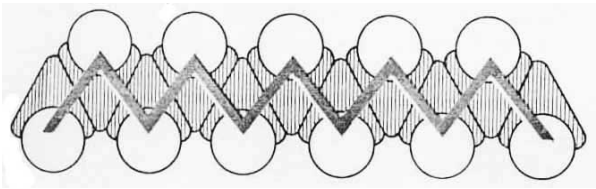
3. ცხიმოვანი მჟავების მეთილის ეთერებიდან იხლიჩება OCH_3 ჯგუფი და რჩება ფრაგმენტი $R - C^+ = 0$, $m/e = M^+ - 31$; გარდა ამისა, რჩება ფრაგმენტი, $[CH_3O - C(OH) = CH_2]^+$, რომლისთვისაც ჯაჭვის შემდგომი ფრაგმენტაცია იწვევს პიკების სერიის წარმოქმნას.

3.7.4. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი

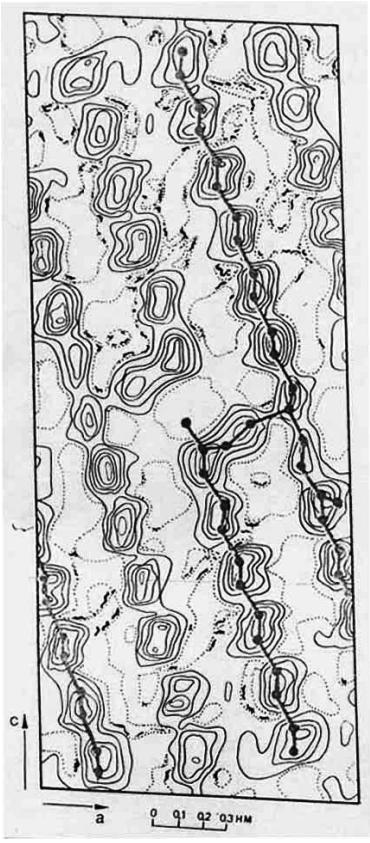
რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი სწავლობს კრისტალებში ატომებისა და მოლეკულების სივრცობრივ განლაგებას. მისი საშუალებით უკვე შესწავლილია თითქმის ყველა ქიმიური ელემენტის, მეტალებისა და მათი შენადნობების, მინერალების, გლუკოზის, ყინულის, წყლის და ა.შ. აგებულება.

განვიხილოთ ზოგიერთი ლიპიდის სივრცობრივი სტრუქტურა:

რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მონაცემების მიხედვით, უმაღლესი ცხიმოვანი მჟავების მონოკრისტალებს აქვს ზიგზაგისებური სტრუქტურა, სადაც ნახშირბადის ატომები თანაბარი მანძილითაა დაშორებული ერთმანეთთან და ორი პარალელური რიგით ლაგდება ერთმანეთის მიმართ.

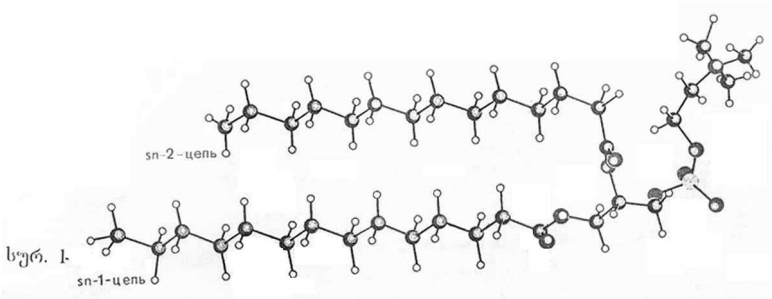


კუთხე C-C ბმას შორის მეტია ტეტრაედრულზე /$109^0 28'$/ და არის 110-114^0-ის ფარგლებში. ტრიაცილგლიცერინის მოლეკულაში ცხიმოვანი მჟავები, რომლებიც წარმოქმნის მონოკრისტალებს, აგრეთვე იმყოფება ზიგზაგისებურ კონფორმაციაში. მთლიანად მოლეკულაში ორი ცხიმოვანი მჟავას ჯაჭვი მოთავსებულია ერთ ხაზზე პარალელურად, ხოლო მესამე ჯაჭვი შორდება მათ და იკავებს თავდაპირველად პერპენდიკულარულ, ხოლო შემდგომ პარალელურ მდგომარეობას /სურ. 13 /.

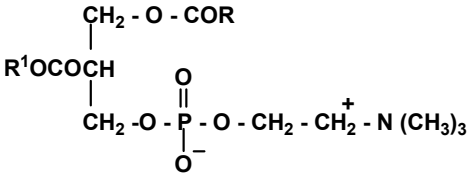


ნახ. 13. ტრიაცილგლიცერინის რენტგენოგრამა

ფოსფატიდილქოლინში ორი უმაღლესი ცხიმოვანი მჟავა ერთმანეთის მიმართ პარალელურადაა განლაგებული, ხოლო -C-C-N პოლარული ნაწილი, სადაც ამინოჯგუფის დადებითად დამუხტული იონი და ამავე დროს ფოსფორმჟავას ანიონური ნაწილია მოთავსებული, პერპენდიკულარულადაა განლაგებული გლიცერინულ ნაწილთან /სურ. 14/.



სურ. 14. ფოსფატიდილქოლინის სივრცობრივი სტრუქტურა



დიაცილფოსფატიდილქოლინი

ანალოგიური სივრცობრივი სტრუქტურა აქვს ფოსფატიდილეთანოლ- ამინსაც. მათი სივრცობრივი აგებულება თითქოსდა „ჩიბუხის“ ფორმას ემსგავსება /სურ. 15/. ასეთი კონფიგურაცია ბუნებრივი ფოსფოლიპიდების უმრავლესობისათვის უნივერსალურია /ბუნებრივ მემბრანებში, კრისტალებში, მიცელებში/.

სურ. 15. ფოსფოლიპიდების ყველაზე მეტად დამაჯერებელი სივრცობრივი სტრუქტურა

თავი IV

ლიპიდების ცვლა ადამიანის ორგანიზმში

4.1. ლიპიდების ფუნქციები. ცხიმოვანი მჟავების მონელება, ტრანსპორტი და დაჟანგვა

ლიპიდების კლასიფიკაცია. ადამიანის ორგანიზმში არსებულ ლიპიდებს, ისევე როგორც ზოგადად ლიპიდებს, ყოფენ ორ ჯგუფად: შეუსაპვნავ (არ შეიცავენ ცხიმოვან მჟავებს) და შესაპვნად ლიპიდებად. შეუსაპვნავ ლიპიდებს მიეკუთვნება სტეროიდები, კაროტინოიდები და ტერპენოიდები (აგებულია იზოპრენის ნაშთებისაგან). შესაპვნადი ლიპიდები თავის მხრივ იყოფა მარტივ და რთულ ლიპიდებად. მარტივ ლიპიდებს მიეკუთვნება ცხიმები – ტრიაცილგლიცერინები (წარმოადგენენ ენერგიის რეზერვს) და ცვილები – ერთატომიანი სპირტის ეთერები უმაღლეს ცხიმოვან მჟავასთან. რთულ ლიპიდებს ყოფენ ფოსფოლიპიდებად და გლიკოლიპიდებად. იმის მიხედვით, თუ რომელი ტიპის სპირტის მოლეკულას შეიცავს, ფოსფოლიპიდები იყოფა გლიცეროფოსფოლიპიდებად (ფოსფატიდილქოლინი, ფოსფატიდილეთანოლამინი, ფოსფატიდილსერინი, ფოსფატიდილინოზიტოლი და პლაზმალოგენი, რომლის მოლეკულაში ერთი ცხიმოვანი მჟავის ნაცვლად გვხვდება მისი ალდეჰიდი) და სფინგოლიპიდებად (მონაწილეობენ მემბრანებისა და ლიპოპროტეინების შენებაში). თავის მხრივ გლიკოლიპიდები წარმოდგენილია განგლიოზიდებით (შეიცავს ამინოსპირტს სფინგოზინს, ცხიმოვან მჟავას, ჰექსოზას და N–აცეტილნეირამინის მჟავას, გვხვდება ნერვული და გლიური უჯრედების პლაზმურ მემბრანაში, რუხ ნივთიერებაში), ცერებროზიდებით (ამინოსპირტი სფინგოზინი, ცხიმოვანი მჟავა, ნახშირწყალი გალაქტოზა) და სულფატიდებით – ცერებროზიდსულფატიდით (თეთრი ნივთიერება, მიელინის გარსი).

მნიშვნელოვანია ადამიანის ორგანიზმის **ლიპიდების ფუნქციები:**

1) პლასტიკური – ლიპიდები შედიან მემბრანის შენებაში და განსაზღვრავენ პლაზმური მემბრანის თვისებებს (გამტარობას, ნერვული იმპულსის გადაცემას და სხვ.)

2) ენერგეტიკული – ორგანიზმისთვის ლიპიდი ენერგეტიკული მასალაა;

1 გ ცხიმის დაჟანგვისას გამოიყოფა 39 კჯოული/მოლი ენერგია, რაც ორჯერ უფრო მეტია, ვიდრე 1 გ ცილის ან ნახშირწყლის დაჟანგვისას. ლიპიდი ენერგიის რეზერვია;

3) დამცველობითი – ლიპიდი იცავს სხეულსა და ორგანოებს მექანიკური დაზიანებებისაგან და ინარჩუნებს სითბოს (კანქვეშა ცხიმი, თირკმლის ცხიმოვანი კაპსულა, მუცლის ფარი);

4) რეგულატორული – ეიკოზანოიდები, სტეროიდული ჰორმონები;

ლიპიდების ცვლის მოშლასთან დაკავშირებულია ისეთი დაავადებები, როგორიცაა ათეროსკლეროზი, ნაღვლის ბუშტის კენჭოვანი დაავადებები და სხვ.

4.1.1. ცხიმოვანი მჟავების დახასიათება

ლიპიდის შემადგენლობაში მყოფი ცხიმოვანი მჟავები ნაჯერი ან უჯერია, შეიცავს ნახშირბადის წყვილ რიცხვს (12-22) და განუტოტავია. ექიმისათვის განსაკუთრებით საინტერესოა შემდეგი ნაჯერი ცხიმოვანი მჟავები:

1. პალმიტინოლეინის ω_7,- 16:1, Δ^9 – სინთეზირდება ორგანიზმში;

2. ოლეინის ω_9, 18:1, Δ^9 – სინთეზირდება ორგანიზმში;

3. ლინოლის ω_6 18:2, $\Delta^{9,12}$ – არ სინთეზირდება ორგანიზმში;

4. α-ლინოლენის ω_3, 18:3, $\Delta^{5,8,11,14}$ – სინთეზირდება ორგანიზმში;

5. არაქიდონის ω_6, 20:4, $\Delta^{5,8,11,14}$ – სინთეზირდება ორგანიზმში;

6. ეიკოზაპენტანის ω_3, 20:5, $\Delta^{5,8,11,14,17-}$ – სინთეზირდება ორგანიზმში.

სამედიცინო პრაქტიკაში განიხილავენ ცხიმოვანი მჟავების სამ ოჯახს:

1) ოლეინის მჟავას ω_9 – ოჯახი:

18:1 →18:2→ 20:2→ 20:3→ 22:3 →22:4

18:1→ 20:1→ 22:1→ 24;1

2) ლინოლეინის მჟავას ω_6-ოჯახი:

18:2→ 18:3→ 20:3→ 20:4→ 22:4→ 22:5

18:2→ 20:2

3) α-ლინოლეინის ω_3- ოჯახი:

18:3→ 18:4 → 20:4→ 20:5 → 22:5→ 22:6

ლინოლის, ლინოლეინისა და არაქიდონის მჟავები შეუცვლელია და 3 ძირითად ფუნქციას ასრულებს:

1) მათგან წარმოიქმნება ბიორეგულატორები – ეიკოზანოიდები;

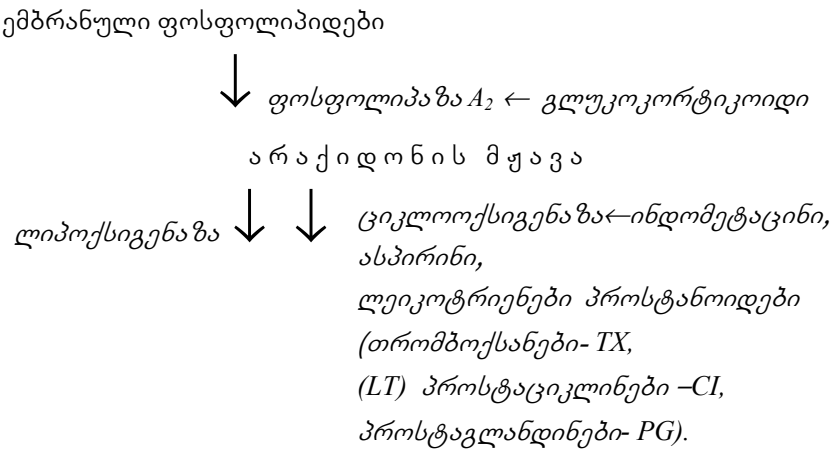
2) განაპირობებს მემბრანის დენადობას;

3) აფერხებს სისხლძარღვებში ქოლესტერინისა და სხვა ლიპიდების დაგროვებას.

ეიკოზანოიდები – ეიკოზაპოლიენური ცხიმოვანი მჟავების წარმოებულებია. მათ ყოფენ პროსტანოიდებად და ლეიკოტრიენებად. ტერმინი *„პროსტაგლანდინი“* ხშირ შემთხვევაში გამოიყენება ყველა პროსტანოიდის აღსანიშნავად.

პროსტაგლანდინები, თავდაპირველად, აღმოჩენილ იქნა სათესლე სითხეში. ამჟამად ცნობილია, რომ მათ შეიცავს პრაქტიკულად ყველა ქსოვილი და, აქედან გამომდინარე უწოდებენ „ადგილობრივ ჰორმონებს“. პროსტაგლანდინები სინთეზირდება არაქიდონის მჟავისგან. ხუთწევრიანი რგოლის შენების მიხედვით იყოფა A, B, E, D და F ჯგუფებად, ხოლო ორმაგი ბმების მიხედვით 1, 2 და 3 ჯგუფად. ჯგუფი მიეთითება დასახელების ქვემოთ, მაგალითად, PGE_1, $PGF_{2\alpha}$.

არაქიდონის მჟავის წყაროა მემბრანის ფოსფოლიპიდები, საიდანაც ფოსფოლიპაზა A_2-ის მოქმედებით ხდება მისი გამოთავისუფლება.



ფოსფოლიპაზას გააქტივებაში მონაწილეობს Ca^{2+}, თრომბინი, ანგიოტენზინი II, ბრადიკინინი, ლიპოპეროქსიდები და ადრენალინი. გლუკოკორტიკოიდები ბლოკირებენ ფოსფოლიპაზა A_2-ის გააქტივებას, რითაც ფერხდება ყველა ეიკოზაოიდების სინთეზის პროცესი. არაქიდონის მჟავა განიცდის ციკლოოქსიგენაზურ და ლიპოქსიგენაზურ გარდაქმნას.

ციკლოოქსიგენაზური გარდაქმნა: რეაქციისათვის აუცილებელია 2 მოლეკულა ჟანგბადი. წარმოიქმნება ენდოზეჟანგი, საიდანაც შემდგომში ხდება პროსტაგლანდინების სინთეზი. პროსტაგლანდინების ინაქტივაცია მიმდინარეობს ფერმენტ 15-ჰიდროქსი-პროსტაგლანდინ-დეჰიდროგენაზით, რომელიც გვხვდება ყველა ქსოვილში, მაგრამ განსაკუთრებით დიდი რაოდენობით ფილტვებში. პროსტაგლანდინების სიცოცხლის პერიოდი მცირეა – სისხლის მიმოქცევის ერთი წრე.

სხვადასხვა ქსოვილის უჯრედების მემბრანაში გვხვდებიან პროსტაგლანდინების რეცეპტორები. PGE-ის რეცეპტორთან დაკავშირების შედეგად უჯრედში იზრდება ც-ამფ-ის რაოდენობა, ხოლო PGF – ც-გმფ, რაც უზრუნველყოფს მათი ეფექტების სხვადასხვა მიმართულებას. მაგალითად, PGE იწვევს საშვილოსნოს გლუვი კუნთების მოდუნებას, ხოლო PGF – შეკუმშვას, ანუ PGE ხელს უწყობს განაყოფიერების პროცესს, ხოლო PGF – ნაყოფის გამოდევნას, აბორტს. PGF ინდუცირებს ალერგიულ რეაქციებს, ხოლო PGE იწვევს ამ რეაქციების შეფერხებას. ასპირინის თერაპევტული ეფექტის არსი გამოიხატება პროსტაგლანდინების სინთეზის შეფერხებაში, ვინაიდან იგი ციკლოოქსიგენაზას ინჰიბიტორია.

პროსტაციკლინები წარმოიქმნება სისხლძარღვების ენდოთელიალურ უჯრედებში. ის ეწინააღმდეგება თრომბოციტების აგრეგაციას; აფართოებს კორონალურ სისხლძარღვებს და დაბლა სწევენ სისხლის წნევას.

თრომბოქსანები სინთეზირდება თრომბოციტებში და ახასიათებთ პროსტაციკლინების საწინააღმდეგო ეფექტები.

ლეიკოტრიენების სინთეზის ადგილია ლეიკოციტები, მასტოციტები, თრომბოციტები და მაკროფაგები.

ლიპოქსიგენაზური გარდაქმნა: ლიპოქსიგენაზა ახდენს ჟანგბადის მიერთებას არაქიდონის მჟავის 5, 12, 15 მდგომარეობაში, წარმოქმნის რა ჰიდროპეროქსიდს. მხო-

ლოდ 5-ლიპოქსიგენაზა წარმოქმნის LT-ს ($LTA_4 \rightarrow LTB_4(C_4) \rightarrow LTD_4$, LTE_4). ლეიკოტრიენები მონაწილეობს ანთებით პროცესებში, ჰიპერსენსიბილიზაციის რეაქციებში, ახდენს ბრონქის მუსკულატურის შევიწროვებას.

შეუცვლელი ცხიმოვანი მჟავების საკვებში დამატებით შესაძლებელია ზეგავლენის მოხდენა სამი ჯგუფის ეიკოზანოიდების სინთეზზე.

პირველი ჯგუფი: საკვების ლინოლის მჟავა – 2H → γ–ლინოლენის მჟავა → PGE_1, PGF_1, TXA_1, LTA_3, LTC_3, LTD_3.

მეორე ჯგუფი: საკვების არაქიდონის მჟავა → PGD_2, PGE_2, PGF_2, PGI_2, TXA_2, LTA_4, LTB_4, LTC_4, LTD_4, LTE_4.

მესამე ჯგუფი: საკვების α–ლინოლენის მჟავა + ეიკოზაპენტანის მჟავა → PGD_3, PGE_3, PGF_3, PGI_3, TXA_3, LTA_5, LTB_5, LTC_5.

სამედიცინო პრაქტიკაში გამოიყენებენ სხვადასხვა დანამატებსა და პრეპარატებს, რომლებიც შეიცავს γ–ლინოლენის მჟავასა და პოლიუჯერ მჟავებს (ვიტამინი F).

4.1.2. ლიპიდების მონელება

პირის ღრუსა და კუჭში არ გვხვდება ლიპიდების მონელებისათვის აუცილებელი არც ფერმენტები და, შესაბამისად, არც პირობები. ეს პროცესი მიმდინარეობს თორმეტგოჯა ნაწლავში. პროცესი რამდენიმე სტადიისაგან შედგება, კერძოდ:

1) საკვების ემულგირება ნაღვლის მჟავებისა და პერისტალტიკის დახმარებით;

2) კუჭქვეშა ჯირკვლიდან გამოიყოფა ლიპაზა, რომელიც თორმეტგოჯა ნაწლავში აქტივდება კოლიპაზას დახმარებით; წარმოქმნილი კომპლექსი ადსორბირდება ცხიმის წვეთების ზედაპირზე და ახდენს ტრიგლიცერიდების რთული ეთერული ბმების ჰიდროლიზს;

3) ფოსფოლიპიდები ჰიდროლიზირდება A_1, A_2, C, D პანკრეასული ფოსფოლიპაზებით;

4) ქოლესტერინის ეთერები ჰიდროლიზირდება პანკრეასული ქოლესტეროლესთერაზით ქოლესტერინად და ცხიმოვან მჟავებად. მონელების შედეგად წარმოქმნილი ჰიდროფობური პროდუქტები შეიწოვება მიცელების შემადგენლობაში. ეს უკანასკნელი შედგება ნაღვლის მჟავების, ფოსფოლიპიდებისა და ქოლესტერინისაგან (შეფარდებით 12,5 : 2,5 : 1). ვინაიდან ცხიმი ჰიდროფობულია, ამიტომ სისხლში მათი ტრანსპორტისთვის არსებობს სპეციალური მექანიზმი.

ცხიმების ტრანსპორტი. თავისუფალი (არაეთერიფიცირებული) ცხიმოვანი მჟავები (თცმ) სისხლის მიერ გადაიტანება ალბუმინთან წარმოქმნილი კომპლექსის სახით. ქოლესტერინი, მისი ეთერები, ტრიგლიცერინები და ფოსფოლიპიდები ტრანსპორტირდება ლიპოპროტეინების საშუალებით. არსებობს ლიპოპროტეინების (ლპ) რამდენიმე კლასი, მაგრამ ყველა მათგანს აერთიანებს შემდეგი თავისებურებები:

1) გარეთა ზედაპირი შედგება ფოსფოლიპიდებისაგან, თავისუფალი ქოლესტერინისა და ცილებისაგან;

2) თითოეული ლიპოპროტეინი შეიცავს ზედაპირულ ცილებს – აპოლიპოპროტეინებს;

3) შიგთავსი შედგება ჰიდროფობური ტრიაცილგლიცერინებისა და ქოლესტერინის ეთერებისაგან.

სიმკვრივისა და ელექტროფორეზული ძვრადობის მიხედვით ლიპოპროტეინები იყოფა 4 ძირითად კლასად. ცნობილია შემდეგი ნომეკლატურა (დამყარებული ლპ-ის დაყოფის მეთოდზე):

კლასი	**ულტრაცენტრიფუგირება**	**ელექტროფორეზი**
ქილომიკრონები	ქილომიკრონები (ქმ)	ქილომიკრონები
ძალიან დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინები	ძდსლპ (VLDL)	β-ლპ -მდე
დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინები	დსლპ (LDL)	β-ლპ
მაღალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინები	მსლპ (HDL)	α- ლპ

ყველაზე დიდი კლასი – ქმ და ძდსლპ – შეიცავს დიდი რაოდენობით ტრიაცილგლიცერინებს (80%) და მცირე რაოდენობით ცილებს (2-10%). ელექტროფორეზის დროს ქმ-ები რჩება სტარტზე. დსლპ წარმოადგენს ქოლესტერინის ძირითად ტრანსპორტერებს. მსლპ შეიცავს დიდი რაოდენობით ფოსფოლიპიდებს და ცილებს.

განასხვავებენ *ეგზოგენურ* (საკვებით მიღებული ლიპიდების ტრანსპორტი) და *ენდოგენურ* (ორგანიზმში დასინთეზირებული ლიპიდების ტრანსპორტი) ტრანსპორტს.

ეგზოგენური ტრანსპორტი. ლიპიდის მონელების პროდუქტები შეიწოვება ნაწლავის ლორწოვანი გარსის უჯრედების მიერ. ცხიმოვანი მჟავები ნახშირბადის ატომებით <12, შეიწოვება სისხლში და კარის ვენით ტრანსპორტირდება ღვიძლში. გრძელჯაჭვიანი ცხიმოვანი მჟავები (>12) ნაწლავის უჯრედებში განიცდის რეეთერიფიკაციას ტრიაცილგლიცერინში, რომელიც შემადგენლობით საკვები ცხიმების მსგავსია. მიღებული ტრიაცილგლიცერინები ფოსფოლიპიდებთან, ქოლესტერინთან და ცილებთან ერთად წარმოქმნის ქმ-ს (ლიპიდების სოლუბილიზაცია). ქილომიკრონები შეიცავს აპო-B_{48} და აპო-A; გადადის ლიმფაში. სისხლში გვხვდებიან მსლპ, რომელიც შეიცავს აპო-E და აპო-C; გადასცემენ აპო-A ნაწილაკებს მსლპ-ს, სამაგიეროდ იძენს აპო-E– და აპო-C– ნაწილაკებს. ერთერთი აპოლიპოპროტეინი C-ჯგუფიდან – აპო-C II – ფერმენტ ლიპოპროტეინლიპაზას (ლპლ) აქტივატორია. ეს ფერმენტი სინთეზირდება და სეკრეტირდება ცხიმოვანი, კუნთოვანი ქსოვილებითა და სარძევე ჯირკვლის უჯრედებით. სეკრეტირებული ფერმენტი იმ ქსოვილების კაპილარების ენდოთელიალური უჯრედების პლაზმურ მემბრანაზეა, სადაც ის სეკრეტირდება. ქილომიკრონის ზედაპირზე არსებული აპო-C II ააქტივებს ლპლ-ს, რომელიც თავის მხრივ აწარმოებს ქმ-ის შემადგენლობაში მყოფი ტრიაცილგლიცერინების ჰიდროლიზს გლიცერინად და ცხიმოვან მჟავად. მიღებული ცხიმოვანი მჟავები ან ხვდება ცხიმოვან და კუნთოვან ქსოვილში, ან უერთდება პლაზმის ალბუმინს. ფერმენტის მოქმედებით ქილომიკრონების ზომები მკვეთრად მცირდება და მათ *რემნანტები* (ნარჩენები) ეწოდებათ. რემნანტები რეცეპტორული გზით შთაინთქმება ღვიძლის მიერ.

ენდოგენური ტრანსპორტი. ჰეპატოციტებში მიმდინარეობს ორგანიზმისთვის დამახასიათებელი ტრიაცილგლიცერინებისა და ფოსფოლიპიდების სინთეზი. ისინი ერთვება ძდსლპ-ში, რის შემადგენლობაშიც ასევე შედის აპო-B100 და აპო-C. ეს ტრიგლიცერიდების ტრანსპორტის ძირითადი ფორმაა. ლიპოპროტეინების განსხვავებული კლასი, რომელიც წარმოიქმნება ღვიძლში – ეს მაღალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინებია, რომელთა შემადგენლობაში შედის ქოლესტერინი, ფოსფოლიპიდი და აპო-A. ეს ნაწილაკები ბრტყელია და მათ *ნასცენტური* მაღალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინები ეწოდებათ. მათ ბირთვში არ გვხვდება ჰიდროფობური მოლეკულები. ისინი თამაშობენ განსაკუთრებულ როლს ქოლესტერინის უკუტრანსპორტში პერიფერიული ქსოვილების უჯრედებიდან ღვიძლში.

კუნთოვან და კაპილარულ ქსოვილებში აპო-C ააქტივებენ სპეციფიკურ ლიპაზას, რომელიც აწარმოებს ძალიან დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინების ტრიაცილგლიცერინების ჰიდროლიზს, გარდაქმნის რა მათ საშუალო სიმკვრივის ლიპოპროტეინებად. საშუალო სიმკვრივის ლიპოპროტეინები ღვიძლში სინთეზირებული და ცირკულირებული ღვიძლის ტრიაცილგლიცერინლიპაზას მოქმედებით კვლავ კარგავს ტრიაცილგლიცერინების გარკვეულ ნაწილს და გარდაიქმნება დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინად. ამ უკანასკნელის ძირითად ლიპიდს წარმოადგენს ქოლესტერინი, რომელიც სწორედ დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინების შემადგენლობაში მყოფი გადაიტანება ყველა ქსოვილის უჯრედებში. ამდენად, დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინები წარმოიქმნება უშუალოდ სისხლძარღვოვან სისტემაში.

ამრიგად, ეგზოგენური და ენდოგენური ტრანსპორტის საშუალებით ცხიმოვანი და კუნთის ქსოვილის კაპილარებში ხდება ცხიმოვანი მჟავებისა და გლიცერინის გათავისუფლება. ცხიმოვანი მჟავები უკავშირდება ალბუმინებს და მათთან ერთად ტრანსპორტირდება მომხმარებელ ქსოვილში.

4.1.3. ცხიმოვანი მჟავების β–დაჟანგვა

მიმდინარეობს ღვიძლის, თირკმლის, ჩონჩხისა და გულის კუნთის მიტოქონდრიებში. ეს პროცესი პირობითად სამ ეტაპად იყოფა:

I ეტაპი: ცხიმოვანი მჟავების დაჟანგვა ციტოზოლში ფერმენტ აცეტილ-კოA–სინთეტაზას (თიოკინაზას) მოქმედებით მიმდინარეობს. წარმოქმნილი აცეტილ-კოA გადაიტანება მიტოქონდრიულ მემბრანაში კარნიტინისა და ფერმენტ კარნიტილაცილტრანსფერაზას დახმარებით. აღმოჩენილია ამ ფერმენტის ორი ფორმა – მიტოქონდრიული და ციტოზოლური. ციტოზოლში წარმოიქმნება აცილკარნიტინი, რომელსაც მიტოქონდრიის მემბრანაში ტრანსპორტირების უნარი შესწევს. მიტოქონდრიაში მიმდინარეობს უკუპროცესი – ხდება აცეტილ-კოA-ს გამოთავისუფლება მიტოქონდრიული კარნიტილაცილტრანსფერაზას საშუალებით.

II ეტაპი: აცეტილ-კოA – დეჰიდროგენაზას (კოფაქტორია ფად) მოქმედებით აცეტილ-კოA განიცდის დეჰიდრირებას α– და β –ნახშირბადის ატომებთან.

III ეტაპი: აცეტილ-კოA + მჟაუნძმარმჟავა → 12 ატფ (კრებსის ციკლი). აცეტილ-კოA კვლავ ერთვება დაჟანგვის შემდგომ ციკლში.

ცხიმოვანი მჟავების კატაბოლიზმი უზრუნველყოფს ენერგიის პროდუცირებას. გამოყოფილი ენერგიის გამოთვლა ხდება ფორმულით:

$$[5(n/2 - 1) + n/2 \times 12 - 1$$

სადაც 5 – ატფ-ის მოლეკულების რიცხვია, რომლებიც წარმოიქმნება β- დაჟანგვის ერთი აქტის დროს; n – ნახშირბადების რიცხვი ცხიმოვან მჟავაში; n/2 - აცეტილ-კოA-ს მოლეკულების რაოდენობა; 12 – ერთი მოლეკულა აცეტილ-კოA-ს სრული დაჟანგვის შედეგად წარმოქმნილი ატფ-ის მოლეკულების რიცხვი; 1 – ატფ-ის მოლეკულა, რომელიც დაიხარჯა ცხიმოვანი მჟავის აქტივაციისათვის. აღსანიშნავია, რომ β–დაჟანგვა წარმოადგენს უჯრედის ენდოგენური წყლის წყაროს (მაგალითად, აქლემებში).

უჯერი ცხიმოვანი მჟავები ორმაგი ბმის ადგილამდე იჟანგება ისევე, როგორც ნაჯერი ცხიმოვანი მჟავები. თუ ორმაგ ბმას არ ახასიათებს ტრანს-კონფიგურაცია, მოქმედებს ფერმენტი ($\Delta^{3,4}$ცის, $\Delta^{2,3}$ტრანს-ენოილ-კოA-იზომერაზა), რომელიც აწარმოებს ორმაგი ბმის გადაადგილებას $\Delta^{2,3}$ მდგომარეობაში და ცის-კონფიგურაციის შეცვლას ტრანს-კონფიგურაციით. შემდგომში პროცესი მიმდინარეობს ჩვეულებრივად.

უჯერი ცხიმოვანი მჟავების დაჟანგვის სიჩქარე მეტია, ვიდრე ნაჯერი მჟავების. ნახშირბადის კენტი რიცხვის მქონე ცხიმოვანი მჟავების დაჟანგვისას წარმოიქმნება არა აცეტილ-კო.A, არამედ პროპიონილ-კო.A, რომელიც გარდაიქმნება სუქცინილ-კო.A-ად:

პროპიონილ-კო.A + CO_2 + ატფ → მეთილმანოლინი – კოA.

სუქცინილ-კოA → ლიმონმჟავა ციკლი.

ცხიმოვანი მჟავების დაჟანგვის რეგულაცია. განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს იმას, თუ რამდენად ხელმისაწვდომია ცხიმოვანი მჟავები. მათი მიწოდება განისაზღვრება საკვებში ცხიმების შემცველობით და ენდოგენური ლიპიდების ლიპოლიზის სიჩქარით. მეორე მაკონტროლირებელ ფაქტორად წარმოდგენილია უჯრედში სარეზერვო ენერგიის დონე: ცხიმოვანი მჟავების β–დაჟანგვა აქტივირდება ადფ-ით, ხოლო ინჰიბიტორად გვევლინება ატფ.

ტრიგლიცერინებისა ან ქილომიკრონებისა და ძალიან დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინების ლიპოლიზის დროს წარმოიქმნება გლიცერინი.

4.1.4. გლიცერინის დაჟანგვა

გლიცერინი თავისუფლად ტრანსპორტირდება სისხლით. თირკმელში, ღვიძლსა და სარძევე ჯირკვალში არსებობს ფერმენტი გლიცეროლკინაზა. ციტოზოლში ეს ფერმენტი ახდენს გლიცერინის ფოსფორილირებას, რის შედეგადაც წარმოიქმნება გლიცეროფოსფატი, რომელიც აღწევს მიტოქონდრიებში და გარდაიქმნება 3-ფოსფოგლიცერინის ალდეჰიდად. ფოსფოგლიცერინის ალდეჰიდის შემდგომი გარდაქმნა შეიძლება წარიმართოს შემდეგნაირად:

1. **გლუკონეოგენეზის რეაქციებით:**

დიოქსიაცეტონფოსფატი + 3-ფოსფოგლიცერინის ალდეჰიდი (3-ფ-გ-ა) → ფრუქ-

ტოზო-1,6–დიფოსფატი → ფრუქტოზო-6-ფოსფატი → გლუკოზო-6-ფოსფატი → გლუკოზა.

2. **გლიკოლიზის რეაქციებით:**

3-ფოსფოგლიცერინისალდეჰიდი→1,3-დიფოსფოგლიცერინის მჟავა

→ 3 ფოსფოგლიცერინის მჟავა → 2 ფოსფოგლიცერინის მჟავა → ფოსფოენოლ-პირუვატი → პირუვატი → აცეტილ-კო.A → ლიმონმჟავა ციკლი.

გლიცერინის CO_2-ად და H_2O-ად დაჟანგვის ენერგეტიკული ბალანსი:

გლიცეროკინაზას სტადია –1 ატფ.

1-გლიცეროფოსფატდეჰიდროგენაზას სტადია + 2ატფ.

3 ფოსფოგლიცერინალდეჰიდდეჰიდროგენაზას სტადია → ნადH+H^+ → +3ატფ.

პირუვატის ჟანგვითი დეკარბოქსილირება აცეტილ-კოA-ად → ნადH+H^+→ +3ატფ.

აცეტილ-კოA დაჟანგვა ლიმონმჟავა ციკლში და სუნთქვის ჯაჭვთან შეუღლებული ელექტრონების გადატანა → +2ატფ.

საბოლოოდ 22-1=21 ატფ.

კითხვები და სავარჯიშოები

1. შეადგინეთ ლიპიდების მონელებაში მონაწილე ფერმენტებისთვის დამახასიათებელი ცხრილი (სახელწოდება, სად გამომუშავდება, სუბსტრატები, საბოლოო პროდუქტები).

2. ამოირჩიეთ ის ვარიანტი, რომელიც სწორად ახასიათებს ნაღვლის ფუნქციას:

ა) ააქტივებს ლიპაზას;

ბ) ახდენს ცხიმების ემულგირებას;

გ) ხელს უწყობს მონოაცილგლიცერინების შეწოვას;

დ) ახდენს ცხიმების ჰიდროლიზს;

ე) ხელს უწყობს ქოლესტერინის შეწოვის პროცესს;

ვ) ხელს უწყობს ვიტამინი D–ს შეწოვას.

3. ამოირჩიეთ ცხიმების გადამუშავებისა და შეწოვის დარღვევის გამომწვევი მიზეზების სავარაუდო ვარიანტები:

ა) პანკრეასული ლიპაზას სინთეზის პროცესის დარღვევა;

ბ) კოლიპაზას არარსებობა;

გ) ნაღვლის წვენის ნაწლავში მოხვედრის პროცესის დარღვევა;

ე) პანკრეასული წვენის ნაწლავში მოხვედრის პროცესის დარღვევა;

ვ) სეკრეტინის არასაკმარისი პროდუქცია;

ზ) ქოლეცისტოკინინის არასაკმარისი პროდუქცია.

4. გამოითვალეთ, თუ რამდენი ატფ წარმოიქმნება 1 მოლეკულა სტეარინის მჟავას დაჟანგვის შედეგად. რამდენი მოლეკულა ატფ-ით ნაკლები წარმოიქმნება, თუ იჟანგება პალმიტოოლეინის მჟავა?

5. პროსტაგლანდინების წინამორბედად ითვლება არაქიდონის მჟავა, რომელიც ჩამოსცილდება ფოსფოლიპიდებს ფოსფოლიპაზა A_2-ის მოქმედებით:

ა) დაწერეთ ეს რეაქცია, თუ ამ რეაქციის სუბსტრატს წარმოადგენს ფოსფატიდილქოლინი;

ბ) სად სინთეზირდება ფოსფოლიპაზა A_2, რომელიც მონაწილეობს საკვებით მიღებული ფოსფოლიპიდების მონელებაში?

6. ცხიმების მარაგი ორგანიზმის მთლიანი მასის 15%-ია. შიმშილობისას რამდენი დღის მანძილზე ცხიმები უზრუნველყოფენ ორგანიზმის ენერგომოხმარებას? მხედველობაშია მისაღები, რომ დღეღამური შიმშილობის განმავლობაში ენერგიის მოხმარება შეადგენს 11000კჯ, ხოლო 1 გრ ცხიმი იძლევა დაახლოებით 45 კჯ.

7. რომელი ნაღვლის მჟავებისთვის არის დამახასიათებელი ძლიერი მაემულგირებელი თვისებები?

რძეში ცხიმი ემულგირებულია, ხოლო ბავშვებში აქტიურია ლიპაზა. საჭიროა თუ არა ამ შემთხვევაში ნაღვლის მჟავები?

8. რა იწვევს ძირითადში ლიპიდების ცვლის მოშლას ზრდასრულ ადამიანში – ლიპაზას არარსებობა (პანკრეატიტების შემთხვევაში), თუ ნაღვლის არარსებობა საჭმლის მომნელებელ ტრაქტში (ჰეპატობილიარული დაავადებების დროს)?

ლაბორატორიული სამუშაო 1

სამუშაო 1.1. უჯერობის ხარისხის დადგენა ლიპიდებში

იოდისრიცხვის მიხედვით

მეთოდის პრინციპი: იოდის რიცხვის განსაზღვრა, რომელიც საშუალებას იძლევა დადგინდეს ლიპიდის უჯერობის ხარისხი, დამყარებულია ცხიმოვანი მჟავის თვისებაზე, უჯერ ბმაზე მიიერთოს ორი ატომი იოდი. ამრიგად, იოდის რიცხვი – ეს არის სიდიდე, რომელიც განსაზღვრავს თუ რამდენი გრამი იოდი უერთდება 100 გრ ლიპიდს.

რეაქტივები, საკვლევი მასალა:

1) დომის რეაქტივი – 0,05 N პირიდინდიბრომიდის ხსნარი (2,5 გ ან 1,85 მლ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავას, რომელიც გახსნილია 5 მლ. ყინულოვან ძმარმჟავაში, ემატება 2 გ ან 2,06 მლ პირიდინი, რომელიც ასევე დამზადებულია 5 მლ ყინულოვან ძმარმჟავაში; ხსნარი ცივდება და ემატება 2 გ ან 0, 63 მლ ბრომი, მიღებული ნარევი ივსება 500 მლ-მდე ყინულოვანი ძმარმჟავით);

2) 10%-იანი KJ;

3) 1%-იანი სახამებელი (1 გ სახამებელი იხსნება 100 მლ KCl-ის 13%-იან ხსნარში, მიიყვანება ადუღებამდე და ცივდება);

4) 0,02 N ნატრიუმის თიოსულფატის სტანდარტული ხსნარი;

5) ლიპიდების ქლოროფორმიანი ხსნარები, მგ/მლ.

სამუშაოს მსვლელობა: 5 მლ ლიპიდების ქლოროფორმიან ხსნარს ემატება 5 მლ პირიდიდიბრომიდი. ხსნარი 15 წთ-ის განმავლობაში ინჯღრევა 50 მლ-იან ერლენმეიერის მინის სახურავიან კოლბაში, რის შემდგომაც ემატება 0,5 მლ კალიუმის იოდიდის ხსნარი, 0,5 მლ წყალი, რამდენიმე წვეთი სახამებელის ხსნარი და გამოყოფილი იოდი იტიტრება 0,02 N თიოსულფატის სტანდარტული ხსნარით. საკონტროლო ცდაში ლიპიდის ხსნარის მაგივრად ემატება 5 მლ ქლოროფორმი, ცდა მიმდინარეობს ანალოგიურ პირობებში. იოდის რიცხვი გამოითვლება ფორმულით **1,25(a:b)/15C**, სადაც a– საკონტროლო ნიმუშის პირობებში ჩატარებული ტიტრაციის შედეგია, b- საცდელი ნიმუშის პირობებში ჩატარებული ტიტრაციის შედეგი; C- ლიპიდის წონა, გრ.

ორმაგი ბმების რიცხვი 1 მოლზე გადაანგარიშებით გამოითვლება ფორმულით: **(იოდის რიცხვი) x M/254**, სადაც M – მოლეკულური მასაა.

სამუშაო 1.2. ნაღველის მოქმედება ლიპაზას აქტივობაზე

მეთოდის პრინციპი: რძის ცხიმზე ლიპაზას მოქმედების სიჩქარე შეიძლება განისაზღვროს ცხიმოვანი მჟავების რაოდენობით, რომელიც წარმოიქმნება ცხიმის ჰიდროლიზის შედეგად დროის გარკვეულ პერიოდში. ცხიმოვანი მჟავების რაოდენობა განისაზღვრება ფენოფტალეინიან არეში ტუტით ტიტრირებისას. სარეაქციო არეში ნაღვლის მჟავების არსებობისას ლიპაზა აქტივირდება და რძის ცხიმების ჰიდროლიზი

მიმდინარეობს დიდი სიჩქარით.

გამოთვლის შედეგები გამოიხატება გატიტრული ტუტის რაოდენობით (მლ). იგება გრაფიკი, სადაც ორდინატთა ღერძზე აღნიშნულია 0,05 N ტუტის ხსნარის რაოდენობა (მლ), რომელიც დაიხარჯა ცხიმოვანი მჟავების გასანეიტრალებლად, ხოლო აბსცისათა ღერძზე – დრო (წთ).

რეაქტივები, საკვლევი მასალა:

1) 5%-იანი პანკრეატინის ხსნარი;

2) 0,5% ფენოფტალეინის სპირტიანი ხსნარი;

3) 0,05 N NaOH;

4) ადუღებული რძე, განზავებული წყლით შეფარდებით 1:1.

სამუშაოს მსვლელობა

რეაქტივები, ცდის პირობები	**რეაქტივის რაოდენობა, მლ.**	
	კონტროლი	ცდა
რძე	10,0	10,0
პანკრეატინი	1,0	1,0
H_2O	1,0	1,0
ნაღველი	–	–

ყოველი ხსნარიდან კოლბაში ისხმება 1 მლ.

ფენოფტალეინი, წვეთი	1 – 2	1 – 2

იტიტრება ნატრიუმის ტუტით ღია ვარდისფერ შეფერილობამდე

თითოეული ჭურჭელი იდგმება თერმოსტატში 38^0C-ზე

ყოველი 10 წთ-ის შემდეგ ჭურჭლიდან იღება 1 მლ ხსნარი (5-6 ჯერ), ემატება 1-2 წვეთი ფენოფტალეინი და ისევ იტიტრება ნატრიუმის ტუტით ვარდისფერ შეფერილობამდე.

სამუშაო 1.3. თვისობრივი რეაქციები ნაღვლის მჟავებზე

ნაღვლის მჟავების აღმოჩენა შეიძლება პეტენკოფერის რეაქციით. ნაღვლის მჟავები იძლევა ძოწისფერ შეფერილობას ოქსიმეთილფურილომთან, რომელიც წარმოიქმნება ფრუქტოზიდან სარეაქციო არეში კონცენტრირებული გოგირდმჟავას არსებობისას.

რეაქტივები, საკვლევი მასალა:

1) 20% საქაროზა;

2) კონცენტრირებული საქაროზა;

3) წყლით ორჯერ განზავებული ნაღველი.

სამუშაოს მსვლელობა: მშრალ შუშაზე აწვეთებენ 1 წვეთ ნაღველს, 1 წვეთ საქაროზის ხსნარს და კარგად ურევენ. გვერდზე უწვეთებენ 3 წვეთ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავას (მინა არ უნდა გაინძრეს). რამდენიმე ხნის შემდეგ წვეთების შერწყმის ადგილას ვითარდება წითელი შეფერილობა, რომელიც გარკვეული ხნის შემდეგ გადადის წითელ იისფერში.

საკონტროლო კითხვები

1. აღწერეთ იოდის რიცხვის განსაზღვრის მეთოდის პრინციპი.
2. რისთვის განისაზღვრება იოდის რიცხვი?
3. რატომ ცვლის ნაღველი ლიპაზას აქტივობას?
4. როგორ დგინდება ნაღვლის მჟავების არსებობა?

4.2. ლიპიდების ცვლა. აცეტილ–კო.-ს გამოყენების ძირითადი გზები

აცეტილ-კო.A, რომელიც წარმოიქმნება β-დაჟანგვისას, გამოიყენება როგორც სუბსტრატი სამი უმნიშვნელოვანესი მეტაბოლური გარდაქმნისათვის: 1) დაჟანგვა ლიმონმჟავა ციკლში; 2) ცხიმოვანი მჟავების ბიოსინთეზი; 3) მევალონის მჟავისა და კეტონური სხეულების წარმოქმნა.

4.2.1. კეტონური სხეულების სინთეზი

აცეტილ-კო.A ერთვება ლიმონმჟავა ციკლში, როცა ცხიმებისა და ნახშირწყლების დაშლის პროცესი დაბალანსებულია. ცხიმოვანი მჟავების აჩქარებულმა კატაბოლიზმმა ან ნახშირწყლების გამოყენების პროცესის დაქვეითებამ შესაძლებელია გამოიწვიოს აცეტილ-კო.A-ს დაგროვება და მისგან ისეთი კეტონური სხეულების სინთეზი, როგორიცაა აცეტოაცეტატი, β-ჰიდროქსიბუტირატი და აცეტონი.

კეტონური სხეულების წარმოქმნის პროცესი მიმდინარეობს ღვიძლის მიტოქონდრიებში. აცეტოაცეტატი წარმოიქმნება აცეტილ-კოA-საგან. პროცესი სამ სტადიად მიმდინარეობს: თავდაპირველად 2 აცეტილ-კოA კონდენსირდება, ხოლო შემდგომ წარმოიქმნება აცეტოაცილ-კოA:

2 აცეტილ-კო.A → აცეტოაცილ-კო.A + აცეტილ-კო.A → β-ჰიდროქსი-β - მეთილგლუტარილ –კო.A (ჰმგ-კო.A) → აცეტოაცეტატი + აცეტილ-კო.A.

აცეტოაცეტატი სპონტანურად დეკარბოქსილირდება, რასაც მოსდევს აცეტონის წარმოქმნა ან იგი განიცდის ჰიდრირებას β–ჰიდრობუტირატ-დეჰიდროგენაზათი, რის შემდეგაც მიიღება β–ჰიდროქსიბუტირატი.

კეტონური სხეულები – აცეტოაცეტატი, აცეტონი და β–ჰიდროქსიბუტირატი.

კეტონური სხეულები ნორმაში მცირე რაოდენობით წარმოიქმნება. ღვიძლში აცეტოაცეტატი ვერ იჟანგება, ამიტომ ის სისხლის ნაკადით ხვდება ჩონჩხისა და გულის კუნთებში ასევე ტვინში (მას აქვს უნარი აცეტოაცეტატი გარდაქმნას ისევ აცეტილ-კოA-ად). ამდენად, ნორმაში აცეტოაცეტილი ტვინში, გულისა და ჩონჩხის კუნთებში ას-

რულებს ენერგიის წყაროს ფუნქციას. კეტოგენეზი რეგულირდება: 1) ცხიმოვანი მჟავების განთავისუფლებით ცხიმოვანი ქსოვილიდან; 2) ღვიძლის კარნიტილ-პალმიტოილ-ტრანსფერაზა I-ით; 3) აცეტილ-კოA-ს ჩართვით ლიმონმჟავა ციკლში ან ჰიდროქსი-β-მეთილგლუტარილ- კოA-ს სინთეზში.

შიმშილობის ან დიაბეტის დროს წარმოიქმნება კეტონური სხეულების სიჭარბე, რასაც მოსდევს მათი დაგროვება სისხლში – მეტაბოლური აციდოზი. კეტონური სხეულების დიდი რაოდენობით დაგროვებისას მათი გამოდევნა ხდება თირკმელებით, ვითარდება ე.წ. კეტონურია. მძიმე შემთხვევებში აცეტონის გამოდევნა ხდება ფილტვებით და მისი აღმოჩენა შესაძლებელია ამოსუნთქულ ჰაერშიც.

4.2.2. ქოლესტერინის სინთეზი

ქოლესტერინი ორგანიზმმა შეიძლება მიიღოს საკვებით ან მოხდეს მისი de novo სინთეზი. სინთეზი შესაძლებელია ყველა ორგანოსა და ქსოვილის უჯრედების მიერ, განსაკუთრებით დიდი რაოდენობით ის სინთეზირდება ღვიძლში – 80%, საჭმლის მომნელებელ ტრაქტში – 10% და კანის უჯრედებში – 5%. დღე-ღამის განმავლობაში ზრდასრული ორგანიზმის მიერ სინთეზირდება დაახლოებით 500 მგ ქოლესტერინი. სინთეზი მიმდინარეობს ენდოპლაზმურ ბადეზე – აცეტილ-კოA-დან და მოითხოვს ატფ-ის ენერგიას, ასევე აუცილებელია Mg^{2+} და ნადფH. ქოლესტერინის სინთეზში გამოყოფენ სამ ეტაპს:

I ეტაპი. 5-ნახშირბადიანი ფრაგმენტის – იზოპრენის წარმოქმნა. სინთეზის დასაწყისი ემთხვევა კეტონური სხეულების სინთეზს:

3 აცეტილ-კოA $\rightarrow$ ჰიდროქსი-β-მეთილგლუტარილ- კოA + 2 ნადფH+$H^+$$\rightarrow$ მევალონატი + 2ატფ-მევალონატ-პიროფოსფატი $\rightarrow$ იზოპენტენილპიროფოს-ფატი + CO_2 + H_2O $\rightarrow$ დიმეთილალილ-პიროფოსფატი (5-იზოპრენის რგოლი).

ქოლესტერინის სინთეზის სიჩქარეს მევალონატის წარმოქმნის შეუქცევადი რეაქცია განსაზღვრავს. ჰიდროქსი-β-მეთილგლუტარილ–რედუქტაზას (ჰმგ-რედუქტაზა) აქტივობა და ქოლესტერინის სინთეზის სიჩქარე იზრდება ღვიძლში და საკვებში ქოლესტერინის ნაკლებობისას. ამ პროცესზე ასევე მოქმედებს რადიაცია და ორგანიზმში თიროიდული ჰორმონებისა და ინსულინის შეყვანა. ჰმგ-რედუქტაზას აქტივობის შენელება შეინიშნება შიმშილისა და თიროიდექტომიის შემთხვევაში, ასევე ორგანიზმში ქოლესტერინის, გლუკაგონისა და გლუკოკორტიკოიდების შეყვანისას. ვარაუდობენ, რომ ფერმენტი აქტიურია დეფოსფორილირებულ მდგომარეობაში (ინსულინის ეფექტი) და არააქტიურია ფოსფორილირებისას (ც-ამფ-ის დონის ამაღლება გლუკაგონის ზემოქმედებისას).

II ეტაპი. იზოპრენის რგოლების კონდენსაცია, რის შედეგადაც მიიღება სქვალენი – 30C; 3 რგოლი$\rightarrow$ ფარნეზილი (15C); 2 ფარნეზილი $\rightarrow$ სქვალენი 30C).

III ეტაპი. შემდგომი მოდიფიკაცია და ქოლესტერინად გარდაქმნა – (27C); ციკლიზაცია: სქვალენი$\rightarrow$ ლანოსტერინი (30C) $\rightarrow$ ქოლესტერინი (27C). ამ ეტაპზე მიმდინარეობს : 1) სამი მეთილის ჯგუფის მოშორება; 2) გვერდით ჯაჭვში ორმაგი ბმების გაჯე-

რება; 3) რგოლში ორმაგი ბმის გადაადგილება 8, 9- მდგომარეობიდან 5, 6-მდგომარეობაში.

4.2.3. ცხიმოვანი მჟავების ბიოსინთეზი

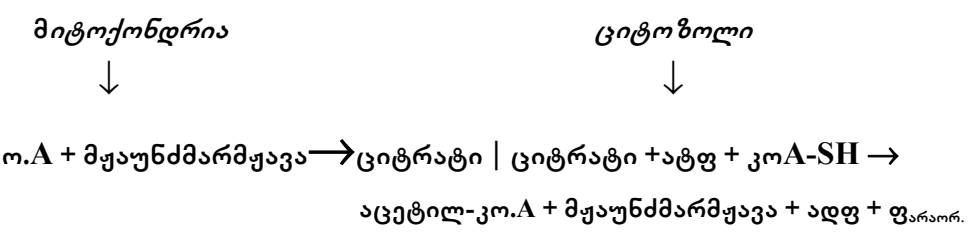
ციტოზოლში აცეტილ-კო.A გარდაიქმნება ცხიმოვან მჟავად. პროცესი სამ ეტაპად მიმდინარეობს:

1) აცეტილ-კო.A–ს ტრანსპორტი მიტოქონდრიებიდან ციტოზოლში;

2) მალონილ-კო.A წარმოქმნა;

3) ცხიმოვანი მჟავის ორი ნახშირბადის ატომით დაგრძელება მალონილ-კო.A –ის ხარჯზე. უკანასკნელი პროცესი გრძელდება პალმიტინის მჟავის წარმოქმნამდე.

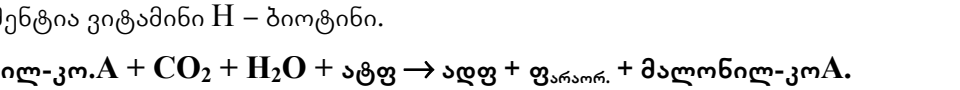
I ეტაპი. აცეტილ-კო.A–ს გამოტანა მიტოქონდრიებიდან ციტოპლაზმაში ციტრატის მაქოსებური მექანიზმის დახმარებით (ფერმენტი ციტრატსინთაზა):



შემდგომში მიმდინარეობს მალატის დეკარბოქსილირება ნადფ-დამოკიდებული მალატდეჰიდროგენაზით. მჟაუნძმარმჟავას შეუძლია დაბრუნდეს მიტოქონდრიებში ფერმენტ ტრანსლოკაზას დახმარებით, მაგრამ, უმეტეს შემთხვევაში, იგი აღდგება მალატამდე.

წარმოქმნილი ნადფH+H^+ გამოიყენება მჟავების სინთეზისათვის. გარდა ამისა, ნადფH+H^+-ს გენერატორებს წარმოადგენს პენტოზოფოსფატური გარდაქმნა და იზოცოტრატდეჰიდროგენაზა.

II ეტაპი. აცეტილ-კო.A განიცდის კარბოქსილირებას ფერმენტ აცეტილ-კო.A-კარბოქსილაზას დახმარებით. აცეტილ-კო.A–კარბოქსილაზა რთული ფერმენტია, რომლის კოფერმენტია ვიტამინი H – ბიოტინი.



ეს რეაქცია მალიმიტირებელია ცხიმოვანი მჟავების სინთეზის მთელი პროცესისათვის: აქტივატორია – ციტრატი, ხოლო ინჰიბიტორი – სინთეზირებული ცხიმოვანი მჟავა.

III ეტაპი. მიმდინარეობს მულტიფერმენტული სინთაზური კომპლექსით. იგი შედგება ორი პოლიპეპტიდური ჯაჭვისაგან. თითოეული შეიცავს ცხიმოვანი მჟავებისათვის აუცილებელ 6 ფერმენტს (ტრანსაცილაზა, კეტოაცილსინთაზა, კეტოაცილრედუქტაზა, ჰიდრატაზა, ენოილრედუქტაზა, თიოესთერაზა). ფერმენტები ერთმანეთთან კოვალენტურადაა დაკავშირებული. აცილ-გადამტანი ცილა (აგც) ასევე წარმოადგენს პოლიპეპტიდური ჯაჭვის ნაწილს, მაგრამ ის არ არის ფერმენტი. მისი ფუნქცია დაკავშირებულია მხოლოდ აცილის რადიკალების გადატანასთან. სინთეზის პროცესში

მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ HS–ჯგუფები. ერთი მათგანი ეკუთვნის 4-ფოსფოპენტოთეინს, რომელიც შედის აგც-ს შემადგენლობაში, ხოლო მეორე – კეტოაცილსინთაზას ცისტეინს. პირველს ეწოდება ცენტრალური HS –ჯგუფი, ხოლო მეორეს – პერიფერიული.

ცხიმოვანი მჟავების სინთეზის ფუნქციური ერთეული შედგება ერთი მონომერის ნახევრისაგან, რომელიც ურთიერთქმედებს მეორე მონომერის კომპლემენტარულ ნახევართან. შესაბამისად, სინთეზურ კომპლექსზე ერთდროულად სინთეზირდება ორი ცხიმოვანი მჟავა. აქტიურად ითვლება მხოლოდ კომპლექსის დიმერული ფორმა. სუბსტრატის გადატანა ფერმენტიდან ფერმენტზე მიმდინარეობს აგც-ს მონაწილეობით. ტრანსლოკაზას დახმარებით მალონილის ნაშთები გადაიტანება ცენტრალურ HS-ჯგუფებზე, ხოლო აცეტილის ნაშთი – პერიფერიულზე. კეტოაცილსინთაზას გადააქვს აცეტილის ნაშთები პერიფერიული HS-ჯგუფებიდან მალონილის ნაშთზე. ეს არის კონდენსაციის რეაქცია. ამ რეაქციისათვის საჭირო ენერგია თავისუფლდება მასთან ერთდროულად მიმდინარე დეკარბოქსილირების შედეგად. O_2-ის მოსაშორებლად მიმდინარეობს სამი, ერთმანეთის თანმიმდევრული რეაქცია: აღდგენა – დეჰიდრატაცია – აღდგენა. პირველი აღდგენითი რეაქცია მიმდინარეობს კეტოაცილ – რედუქტაზას მონაწილეობით (კოფერმენტია ნადფH). ამ დროს კეტოჯგუფი აღდგება სპირტულ ჯგუფამდე. წყლის მოცილება ხდება ჰიდროქსიაცილჰიდრატაზას მონაწილეობით. შემდგომში მიმდინარეობს ორმაგი ბმის აღდგენა ენოილრედუქტაზით (კოფერმენტია ნადფH). ჯამში ხდება ცხიმოვანი მჟავის 2 ნახშირბადით დაგრძელება. თუ უჯრედისათვის საჭიროა ერბოს მჟავა (ბუტირატი), ფერმენტი თიოესთერაზა (დეაცილაზა) წყვეტს მას ცენტრალური HS –ჯგუფიდან, ხოლო უფრო გრძელი ჯაჭვის მქონე ცხიმოვანი მჟავის საჭიროებისას, იმავე ფერმენტს გადააქვს ერბოს მჟავას ნაშთი პერიფერიულ HS –ჯგუფზე. თავის მხრის, ცენტრალურ HS –ჯგუფზე კვლავ გადაიტანება მალონილ-კო.A და ორი ნახშირბადის ატომის შეერთების პროცესი მეორდება. პროცესი გრძელდება პალმიტინის მჟავას წარმოქმნამდე. თიოესთერაზას მონაწილეობით პალმიტინის მჟავა წყდება და უერთდება ციტოპლაზმურ კო.A-ს. წარმოქმნილ პალმიტოილ-კო.A-ს შეუძლია პალმიტატსინთაზას ინჰიბირება, მოახდენს რა მის დისოციაციას ორ პოლიპეპტიდურ ჯაჭვად. პალმიტინის მჟავას სინთეზის საბოლოო რეაქციაა:

$$\mathbf{CH_3\text{-}CO\text{-}S\ კო.A + 7HOOC\text{-}CH_2CO\text{-}S_{კო.A} + 14ნადფ\ H + 14H^+ \rightarrow}$$
$$\mathbf{CH_3(CH_2)_{14}COOH + 7CO_2 + 6H_2O + 8SH\text{-}კო.A + 14\ ნადფ^+}$$

პალმიტოილ-კო.A-ს შემდგომი გარდაქმნა ორი მიმართულებით მიმდინარეობს: მონაწილეობა აცილგლიცერინის ეთერიფიკაციისა და ქოლესტერინის ეთერების წარმოქმნის პროცესში და ჯაჭვის დაგრძელება.

პალმიტინის მჟავის დაგრძელება შესაძლებელია ორი გზით წარიმართოს:

1. მიტოქონდრიული გზა. პალმიტინის მჟავას ნაშთები კარნიტინით გადაიტანება მიტოქონდრიებში, სადაც ჯაჭვის დაგრძელება მიმდინარეობს აცეტილ კოA-ს მიერთებით. პროცესი β-დაჟანგვის საპირისპიროა. განსხვავება: გამოიყენება ნადფ და არა ფად;

2. მიკროსომალური გზა. ჯაჭვის დაგრძელება მიმდინარეობს მალონილ- კოA-სა და ნადფH+H^+ ხარჯზე. პროცესი ემსგავსება ციტოპლაზმაში სინთაზური კომპლექსის ფუნქციონირებას. განსხვავება: შუალედი პროდუქტები არ უკავშირდებიან აგც-ს.

მიკროსომებში ოქსიდაზების დახმარებით ასევე მიმდინარეობს ცხიმოვან მჟავებში ორმაგი ბმების წარმოქმნის პროცესი. ამ შემთხვევაში გამოიყენება ნადფH +H^+ და O_2.

პალმიტოილ-კო.A + ნადფH +H^+ + O_2 →პალმიტოოლეილ- კო.A + 2H_2O + ნადფ$^+$

პოლიენური ცხიმოვანი მჟავები – ლინოლეისა და ლინოლეინის მჟავები უჯრედში არ სინთეზირდება, მათი მიღება ხდება საკვებით (შეუცვლელი). სწორედ ამ მჟავებისგან ხდება პოლიენური მჟავების სინთეზიც. განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია არაქიდონის მჟავას სინთეზი, რომელიც წარმოადგენს ეიკოზანოიდების წინამორბედს. ცხიმოვანი მჟავების სინთეზის სიჩქარე რეგულირდება სწრაფი და ხანგრძლივი კონტროლის მექანიზმით. სწრაფი რეგულაცია ხორციელდება ალოსტერიულად, აცეტილ-კო.A –კარბოქსილაზას დონეზე (ციტრატი – აქტივატორი, პალმიტინისა და სხვა ცხიმოვანი მჟავები – ინჰიბიტორი). ხანგრძლივი რეგულაცია ხორციელდება ფერმენტების სინთეზითა და ამ ფერმენტების ჰორმონებით დეგრადაციით. ინსულინი ააქტივებს აცეტილ- კოA-კარბოქსილაზას დეფოსფორილირებით (სწრაფი) და ასევე იწვევს ფერმენტის სინთეზის ხანგრძლივ ინდუქციას. გლუკაგონისა და ადრენალინის ეფექტი საპირისპიროა.

კითხვები და სავარჯიშოები

1. რომელი ორგანოები და ქსოვილები გამოიყენებენ კეტონურ სხეულებს შიმშილობის პერიოდში, როგორც ენერგიის წყაროს: ა) ტვინი; ბ) ჩონჩხის კუნთები; გ) გული; დ) ღვიძლი; ე) თირკმლის ქერქოვანი შრე?

2. რამდენი ორმაგი ბმის შემცველი ცხიმოვანი მჟავები არ სინთეზირდება ორგანიზმში: ა) 1; ბ) 2; გ) 3; დ) 4; ე).

3. შეადარეთ ცხიმოვანი მჟავების β-დაჟანგვა და ბიოსინთეზი, დამამტკიცებელი წყვილების შერჩევით:

1. პროცესი ლოკალიზებულია ციტოპლაზმაში

ა) β-დაჟანგვა;

ბ) ცხიმოვანი მჟავებისს ბიოსინთეზი;

გ) ორივე, პროცესი;

დ) არც ერთი პროცესი.

2. პროცესი ლოკალიზებულია მიტოქონდრიებში

ა) β-დაჟანგვა;

ბ) ცხიმოვანი მჟავებისს ბიოსინთეზი;

გ) ორივე, პროცესი;

დ) არც ერთი პროცესი.

3. ამ პროცესის ერთი ფერმენტის კოფაქტორია

ა) β-დაჟანგვა;

ბ) ცხიმოვანი მჟავებისს ბიოსინთეზი;

გ) ორივე, პროცესი;

დ) არც ერთი პროცესი.

გ)ორივე პროცესი ბიოტინი;

4. ამ პროცესის ერთი ფერმენტის კოფაქტორია

ა) β-დაჟანგვა;

ბ) ცხიმოვანი მჟავებისს ბიოსინთეზი;

გ) ორივე, პროცესი;

დ) არც ერთი პროცესი.

5. ამ პროცესის ერთი ფერმენტის კოფაქტორია ნად$^+$;

ა) β-დაჟანგვა;

ბ) ცხიმოვანი მჟავებისს ბიოსინთეზი;

გ) ორივე, პროცესი;

დ) არც ერთი პროცესი.

6. პროცესი დაკავშირებულია ატფ-ის სინთეზთან;

ა) β-დაჟანგვა;

ბ) ცხიმოვანი მჟავებისს ბიოსინთეზი;

გ) ორივე, პროცესი;

დ) არც ერთი პროცესი.

7. პროცესი დაკავშირებულია ატფ-ის დანახარჯთან;

ა) β-დაჟანგვა;

ბ) ცხიმოვანი მჟავებისს ბიოსინთეზი;

გ) ორივე, პროცესი;

დ) არც ერთი პროცესი.

4. ღვიძლში ქოლესტერინი იჟანგება ცხიმოვან მჟავად. რატომ იმყოფება ჰიდროფობური ნაერთი – ქოლესტერინი ნაღველში ხსნადი ფორმით?

5. ორგანიზმში დაახლოებით 4 გრ. ნაღვლის მჟავაა; დღე-ღამეში ისინი ახორციელებენ საშუალოდ 6 წრეს ღვიძლსა და ნაწლავებს შორის. ყოველ ჯერზე ნაწლავებში რეაბსორბირდება დაახლოებით 96% ნაღვლის მჟავები.

ა. რამდენი გრამი ნაღვლის მჟავა სინთეზირდება ყოველდღიურად?

ბ. საშუალოდ რამდენი დღე ცირკულირებს ნაღვლის მჟავის მოლეკულა?

გ. როგორ შეიცვლება ნაღვლის მჟავების სინთეზი, თუ ნაღვლის ბუშტიდან ნაღველი დაიწყებს დენას გარეთ ფისტულის საშუალებით?

6. ნაღვლის მჟავების სინთეზზე იხარჯება ახლად წარმოქმნილი ქოლესტერინის 80%. რამდენი გრამი ქოლესტერინი სინთეზირდება ღვიძლში ყოველდღიურად და ცირკულირებს ღვიძლსა და ქსოვილებს შორის (მათ შორის საჭმლის მომნელებელ ტრაქტთან)?

ლაბორატორიული სამუშაო 2

სამუშაო 2.1. თვისობრივი რეაქციები ქოლესტერინზე

ლიბერმან-ბურხარდის რეაქცია. ქოლესტერინის ქლოროფორმიანი ხსნარი ძმარმჟავა ანჰიდრიდთან და კონცენტრირებულ გოგირდმჟავასთან იძლევა წითელ შეფერილობას, რომელიც შემდეგ გადადის ლურჯ ან მწვანე ფერში.

რეაქტივები, საკვლევი მასალა:

1) 1% ქოლესტერინის ქლოროფორმიანი ხსნარი;
2) კონცენტრირებული გოგირდმჟავა;
3) ძმარმჟავა ანჰიდრიდი.

სამუშაოს მსვლელობა: სინჯარაში შეაქვთ 1 წვეთი ქოლესტერინის ქლოროფორმიანი ხსნარი, უმატებენ 1 წვეთ ანჰიდრიდს და 1 წვეთ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავას. ვითარდება ლურჯი, ხოლო გარკვეული ხნის შემდეგ მწვანე შეფერილობა.

ქოლესტერინის მოლეკულაში უჯერი ბმების აღმოჩენა: ქოლესტერინის მოლეკულაში უჯერი ბმების აღმოჩენა შესაძლებელია ბრომიანი წყლის გაუფერულებით.

რეაქტივები, საკვლევი მასალა:

1) 1% ქოლესტერინის ქლოროფორმიანი ხსნარი;
2) ბრომიანი წყალი.

სამუშაოს მსვლელობა: სინჯარაში ასხამენ 1% ქოლესტერინის ქლოროფორმიანი ხსნარის 10-15 წვეთს, უმატებენ 2 წვეთ ბრომიან წყალს. სინჯარის შიგთავსის შენჯღრევის შემდეგ იწყება ბრომიანი წყლის გაუფერულება.

ქოლესტერინის კრისტალების მიღება: ქოლესტერინი მჟავებთან ურთიერთქმედებით წარმოქმნის რთულ ეთერებს – სტეროიდებს.

რეაქტივები, საკვლევი მასალა:

1. ქოლესტერინი;
2. ყინულოვანი ძმარმჟავა.

სამუშაოს მსვლელობა: სინჯარაში შეაქვთ 10 წვეთი ძმარმჟავა, მცირე რაოდენობით ქოლესტერინის ფხვნილი და აცხელებენ. სინჯარის გაცივების შემდეგ შეინიშნება ნალექის წარმოქმნა. ნალექის რამდენიმე წვეთი გადააქვთ სასაგნე მინაზე და მიკროსკოპში იკვლევენ აცეტილქოლესტერიდის კრისტალებს.

სამუშაო 2.2. ქოლესტერინის შედგენილობის განსაზღვრა სისხლის შრატში ილკეს მეთოდით

მეთოდის პრინციპი: ქოლესტერინი ძმარმჟავა ანჰიდრიდისა და ძმარმჟავასა და გოგირდმჟავას ნარევის თანაობისას იძლევა მწვანე შეფერილობას.

კლინიკო-დიაგნოსტიკური მნიშვნელობა: ქოლესტერინის შემცველობა სისხლში ნორმაში 2,99-6,77 მმოლ/ლ შეადგენს, თუმცა ექიმების მიერ არა არის რეკომენდირებული ქოლესტერინის (5,2 მმოლი/ლ-ზე) მაღალი დონე.

ქოლესტერინის მომატებული კონცენტრაცია შეინიშნება პირველადი და მეორადი ჰიპერლიპიდემიის (იზოლირებული ჰიპერქოლესტერინემია და შერეული ჰიპერლიპი-

დემია), ღვიძლის, თირკმლის და პანკრეასის ჯირკვლის დაავადებების, ჰიპოთირეოზის, ათეროსკლეროზისა და ზოგიერთი კლინიკური გამოვლინებებისა და გართულებების, სიმსუქნის, ფეხმძიმობისა და ზოგიერთი პრეპარატის მიღების (ბეტა-ბლოკატორები, კორტიკოსტეროიდები და სხვ) დროს. ქოლესტერინის დაკლება შეინიშნება ციროზის, ღვიძლის მწვავე დისტროფიის, სეფსისის, თირეოტოქსიკოზის, დამწვრობის და დეპრესიული სინდრომის შემთხვევაში.

რეაქტივები:

1) ძმარმჟავა ანჰიდრიდისა და ყინულოვანი ძმარმჟავას ნარევი – 450 მლ;

2) ქოლესტერინის სტანდარტული ხსნარი 4,68 მმოლი/ლ – 5 მლ;

3) კონცენტრირებული გოგირდმჟავა – 45 მლ.

სამუშაო ხსნარის მომზადება:

სამუშაო ხსნარი (I) არამდგრადია, ამიტომ მას ამზადებენ ცდის წინ. საჭირო რაოდენობის რეაქტივი (1) გადააქვთ თერმოგამძლე კოლბაში და წყლის აბაზანაში გაცივებითა და ფრთხილი მორევით უმატებენ გოგირდმჟავას ისეთ რაოდენობას, რომ ყოველ 50 მლ რეაქტივ – (1)-ს დაემატოს 4,5 გოგირდმჟავა. ახლად დამზადებული სამუშაო ხსნარი უნდა იყოს გამჭვირვალე ან მოყვითალო, მას ასხამენ მუქი ფერის მინის ჭურჭელში და ინახავენ მაცივარში.

სამუშაო ხსნარი (II) მზადაა ცდისთვის. რიაქტივი (2) გახსნის შემდეგ ინახება მუქი ფერის მინის ჭურჭელში.

სამუშაოს მსვლელობა:

2,1 მლ სამუშაო ხსნარს (I) ფრთხილად და ნელა ემატება არაჰემოლიზირებული შრატი ისე, რომ შრატი ფრთხილად გადაიტანოს სინჯარის კედელზე ჩაყოლებით, რის შემდეგაც სინჯარას ენერგიულად ანჯღრევენ 10-12-ჯერ. სინჯარას ათავსებენ 20 წთ. თერმოსტატში 37^0 ან ტოვებენ ბნელ ადგილას ოთახის ტემპერატურაზე. ხსნარის კოლორიმეტრირება ხდება სამუშაო ხსნარის (I) წინააღმდეგ წითელ შუქფილტრზე (λ 590-630 ნმ).

კალიბრული მრუდის ასაგებად გამოიყენება ცხრილის მონაცემები:

	ქოლესტერინის სტანდდარტული ხსნარი	სამუშაო ხსნარი (1), მლ	ქოლესტერინის რაოდენობა სინჯარაში	ქოლესტერინის კონცენტრაცია მმოლი/ლ
	0,05	2,15	0,09	2,34
	0,10	2,10	0,18	4,68
	0,15	2,05	0,27	7,02
	0,20	2,00	0,36	9,36
	0,25	1,95	0,45	11,7

მიღებული სტანდარტული ნიმუშები მუშავდება ისევე, როგორც საკვლევი. კალიბრული მრუდი იგება სტანდარტული ხსნარების ექსტინქციების მიხედვით.

შენიშვნა: 1) ყველა სინჯარა და პიპეტი უნდა იყოს მშრალი; 2) შრატი არ უნდა შეიცავდეს ჰემოლიზის კვალს; 3) სიმღვრივის გაჩენა შესაძლებელია გამოწვეული იყოს სველი ჭურჭლით; 4) შრატი ემატება ძალიან ნელა, სინჯარის კედლებზე ჩაყოლებით. მხოლოდ ამის შემდეგ გამოჩნდება ზურმუხტისფერი შეფერილობა. შრატის სწრაფად

დაფენის შემთხვევაში შრატში ჩნდება ყვითელი მინარევი, რის გამოც ექსტინციის მაჩვენებელი მაღალია.

სამუშაო 2.3. თვისობრივი რეაქციები კეტონურ სხეულებზე

კეტონურ სხეულებს მიეკუთვნება აცეტონი, აცეტოძმარმჟავა და β–ჰიდროქსიერბოს მჟავა. სისხლში მათი შემცველობაა: აცეტონი – 2%, აცეტოძმარმჟავა – 20% და β–ჰიდროქსიერბოს მჟავა – 78%. შარდში კეტონური სხეულები ჩნდება (კეტონურია) იმ შემთხვევაში, როცა მათი რაოდენობა სისხლში (კეტონემია) მატულობს. ნორმაში შარდით გამოიყოფა კეტონური სხეულების მინიმალური რაოდენობა (20-50 მგ/დღე-ღამეში), რომლის აღმოჩენა ჩვეულებრივი რაოდენობრივი მეთოდებით შეუძლებელია.

კეტონურია ვლინდება შაქრიანი დიაბეტის, შიმშილისა და საკვებიდან ნახშირწყლების ამოღების შემდეგ. აცეტონი და აცეტოძმარმჟავა ტუტე არეში ნიტროპრუსიდთან წარმოქმნიან ნარინჯისფერ-წითელ შეფერილობას (ლუგოლის ხსნარი). კონცენტრირებული ძმარმჟავით შემჟავებისას წარმოიქმნება ალუბლისფერი შენაერთები.

რეაქტივები, საკვლევი მასალა:

1) ნატრიუმის ნიტროპრუსიდის ხსნარი – 100 გ/ლ;
2) კონცენტრირებული ძმარმჟავა;
3) ნატრიუმის ტუტის ხსნარი – 100 გ/ლ;
4) შარდი.

სამუშაოს მსვლელობა: სინჯარაში შეაქვთ 50 მკლ შარდი, 50 მკლ ნატრიუმის ტუტე და 50 მკლ ახლად დამზადებული ნატრიუმის ნიტროპრუსიდი. აკვირდებიან ნარინჯისფერი წითელი შეფერილობის წარმოქმნას, უმატებენ 150 მკლ კონცენტრირებულ ძმარმჟავას – ჩნდება ალუბლისფერი შეფერილობა.

საკონტროლო კითხვები

1. რომელი დაავადებისას აღინიშნება ჰიპერქოლესტერინემია?
2. რომელი დაავადება მიმდინარეობს ჰიპოქოლესტერინემიის ფონზე?
3. როგორია ნორმაში ქოლესტერინის შემცველობა სისხლის პლაზმაში?
4. როგორ ისაზღვრება კეტონური სხეულები?

4.3. ცხიმოვანი ქსოვილი. ათეროსკლეროზის ბიოქიმია

ტრიგლიცერიდები სინთეზირდება მრავალ ორგანოსა და ქსოვილში, მაგრამ მათ სინთეზში განსაკუთრებულ როლს ასრულებს ღვიძლი, ნაწლავის კედლის უჯრედები, ცხიმოვანი ქსოვილი და სარძევე ჯირკვალი.

სინთეზისათვის აუცილებელია გლიცერინის აქტიური ფორმა – გლიცეროფოსფატი და ცხიმოვანი მჟავების აქტიური ფორმა – აცეტილ-კო.A.

გლიცერინის აქტიური ფორმა წარმოიქმნება ორი გზით:

თირკმელებისა და ნაწლავის კედლის უჯრედების გლიცეროლკინაზას მონაწილეობით.

გლიცერინი + ატფ → გლიცეროფოსფატი + ადფ

ცხიმოვან ქსოვილებსა და კუნთებში ამ ფერმენტის აქტივობა დაბალია და გლიცეროფოსფატის წარმოქმნა დაკავშირებულია გლიკოლიზთან. კერძოდ, დიოქსიაცეტონფოსფატთან:

დეჰიდროგენაზა

დაფ + ნადფH^+ + H^+ → გლიცეროფოსფატი + ნადფ+

ღვიძლში ადგილი აქვს გლიცეროფოსფატის წარმოქმნის ორივე გზას. მიუხედავად იმისა, თუ რომელი გზით წარმოიქმნება გლიცეროფოსფატი, იგი ურთიერთქმედებს ორ მოლეკულა აქტივირებულ ცხიმოვან მჟავასთან, რის შედეგადაც მიიღება ფოსფატიდის მჟავა:

გლიცეროფოსფატი + 2 აცეტილ-კოA → ფოსფატიდის მჟავა

შემდგომში ფოსფატიდის მჟავა განიცდის დეფოსფორილირებას დიაცილგლიცერინის წარმოქმნით, რომელსაც უკავშირდება აცეტილ-კო.A–ს მესამე მოლეკულა და სინთეზირდება ტრიაცილგლიცერინი.

გლიცეროლფოსფოლიპიდების სინთეზი განსაკუთრებით ინტენსიურად მიმდინარეობს ღვიძლში, ნაწლავის კედელში, სათესლეებსა და სარძევე ჯირკვლებში. სინთეზის რეაქციები ლოკალიზირებულია ენდოპლაზმურ ბადეზე. პროცესი იწყება ფოსფატიდის მჟავიდან.

ფოსფატიდის მჟავა + ცტფ →

ციტიდინდიფოსფატდიაცილგლიცერინი (ცდფ-დაგ) + ფფ$_{არაორ.}$

ცდფ-დაგ + სერინი → ფოსფატიდილსერინი + ცმფ;

ფოსფატიდილსერინი → ფოსფატიდილეთანოლამინი + CO_2

ფოსფატიდილეთანოლამინი + 3-S-ადენოზილმეთიონინი → ფოსფატიდილქოლინი (ლეციტინი);

ცდფ-დაგ + ინოზიტოლი → ფოსფატიდილინოზიტოლი + ცმფ;

ფოსფატიდილინოზიტოლი + ატფ→

ფოსფატიდილინოზიტოლ-4ფოსფატი + ადფ;

ფოსფატიდილინოზიტოლ-4ფოსფატი + ატფ →

ფოსფატიდილინოზიტოლ-4,5-დიფოსფატი + ადფ.

ფოსფატიდილქოლინი პლაზმური ორმაგი მემბრანის გარეთა შრის ძირითადი მოლეკულაა. ინოზიტოლ-4,5-დიფოსფატი ფოსფოლიპაზა C-ს სუბსტრატია, რასაც მოსდევს მეორადი უჯრედშიდა მესენჯერის წარმოქმნა, რომელიც თავის მხრივ არეგულირებს ცილების ფოსფორილირებისა და დეფოსფორილირების პროცესს.

სფინგოლიპიდების სინთეზი თავდაპირველად მოითხოვს ამინოსპირტის – სფინგოზინის სინთეზს:

პალმიტოილ-კოA + სერინი → სფინგოზინი.

სინთეზის პირველი რეაქცია მიმდინარეობს ვიტამინ-B_6-ის ფოსფორილირებული წარმოებულით – პირიდოქსალფოსფატითა და მანგანუმის იონებით. შემდგომში პროცესი გრძელდება შემდეგი თანამიმდევრობით:

სფინგოზინი + აცეტილკოA →ცერამიდი + უდფ-გალაქტოზა →

გალაქტოზილცერამიდი (ცერებროზიდი) **+ ფაფს** (ფოსფოადენოზინ-5-ფოსფოსულფატი) **→ სულფოგალაქტოზილცერამიდი** (სულფატიდი).

ცერამიდიდან წარმოიქმნება სფინგომიელინი:

ცერამიდი + ფოსფატიდილქოლინი → სფინგომიელინი + დიაცილგლიცერინი.

4.3.1. ცხიმოვანი ქსოვილი – ცხიმის დეპო

ლიპოციტები მეტაბოლურად ძლიერ აქტიური უჯრედებია. მათი საშუალებით საკვების მიღებისას იწყება ცხიმოვანი მჟავების სინთეზი, ხოლო შუალედში – მათი გამოთავისუფლების პროცესი.

ცხიმოვან ქსოვილში ცხიმების სინთეზისათვის განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს გლიკოლიზს. ამ ქსოვილში ძალზე დაბალია ფერმენტ გლიცეროლკინაზას აქტივობა, ამდენად მათ უნდა მიიღონ ფოსფატიდის მჟავის სინთეზისათვის აუცილებელი გლიცეროლფოსფატი გლიკოლიზის დროს წარმოქმნილი დიოქსიაცეტონფოსფატიდან. გლუკოზიდან სინთეზირებული ცხიმების გარდა, ცხიმოვანმა ქსოვილმა შესაძლებელია მოიხმაროს ცხიმოვანი მჟავები, რომლებიც განთავისუფლდება სისხლის ლიპოპროტეინებიდან ფერმენტ ლიპოპროტეინკინაზას მოქმედენით.

ცხიმოვან ქსოვილს არ შესწევს ლიპოპროტეინების სინთეზის უნარი, ამდენად მას არ შეუძლია ცხიმების ექსპორტი სისხლში. ცხიმოვან ქსოვილში წარმოქმნილი ტრიგლიცერიდები რეზერვირდება ცხიმის წვეთების სახით. ცხიმოვანი ქსოვილი უჯრედგარე ლიპოპროტეინკინაზას გარდა შეიცავს უჯრედშიდა ლიპაზურ სისტემას, რომელიც მოქმედებს დეპონირებულ ტრიაცილგლიცერინებზე. უჯრედშიდა ლიპოლიზის პროცესში გამოყოფენ ორ ეტაპს:

I ეტაპი – ადრენალინითა და გლუკაგონით აქტივდება ჰორმონმგრძნობიარე ტრიაცილგლიცერინლიპაზას მოქმედება, რასაც მოსდევს ადენილატციკლაზური მექანიზმის ჩართვა.

II ეტაპი – იმ ფერმენტების მოქმედების გაძლიერება, რომლებიც სრულად ახდენს დიაცილგლიცერინებისა და მონოაცილგლიცერინების ჰიდროლიზს.

თუ ჭარბობს ლიპოგენეზის პროცესი, ვითარდება სიმსუქნე. სიმსუქნის თანამედროვე კლასიფიკაცია ემყარება ლიპოციტების ზომებსა და რაოდენობას: ადიპოციტების საერთო რაოდენობის მომატებისას ადგილი აქვს ჰიპერპლასტიკურ სიმსუქნეს (ვითარდება ჩვილ ასაკში ზედმეტი კვების შედეგად); ადიპოციტების ზომების მომატებისას – ჰიპერტროფული სიმსუქნე (ზედმეტი კვება ზრდასრულ ასაკში). შესაძლებელია ჰიპერტროფული და პლასტიკური სიმსუქნის ერთობლიობაც.

4.3.2. ქოლესტერინის ცვლა

ქოლესტერინი წარმოიქმნება კატაბოლიზმის ძირითადი მეტაბოლიტის – აცეტილ-კო.A–დან, ამიტომ მისი კონცენტრაცია თეორიულად ასახავს მეტაბოლიზმის მდგომარეობას. ქოლესტერინი შედის მემბრანის შენებაში და მონაწილეობს სასქესო და კორტიკოიდული ჰორმონების სინთეზში.

ქოლესტერინის გარდაქმნის რეაქციები ორი ტიპისაა:

1) ეთერიფიკაციის რეაქციები; 2) დაჟანგვის რეაქციები.

ეთერიფიკაციის რეაქციები ზრდიან მოლეკულის ჰიდროფობურობას, რასაც მოსდევს ქოლესტერინის დაგროვება. დაჟანგვის რეაქციებისას (ნაღვლის მჟავებისა და სტეროიდული ჰორმონების წარმოქმნა) მოლეკულის პოლარობა იზრდება და ქოლესტერინი იდევნება ორგანიზმიდან.

ქოლესტერინის სინთეზის ძირითადი ადგილი ღვიძლია, რაც შეეხება სხვა ორგანოებსა და ქსოვილებს, მათში ის გხვდება დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინებში. პერიფერიულ და ღვიძლის უჯრედების ზედაპირზე განლაგებულია დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინების შემადგენლობაში არსებული აპოლიპოპროტეინის სპეციალური რეცეპტორები – ე. წ. აპოპროტეინი B.

ქოლესტერინის უჯრედში მოხვედრა შემდეგი ეტაპებით მიმდინარეობს:

1) დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინების დაკავშირება რეცეპტორთან;

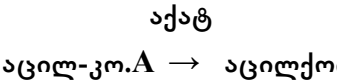
2) დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინი – რეცეპტორი კომპლექსის ენდოციტოზი უჯრედში;

3) ლიზოსომური ფერმენტებით აპო-B–ს დაშლა ამინომჟავებად, ხოლო ქოლესტერინის ეთერების – თავისუფალ ეთერებად და ცხიმოვან მჟავებად; 4) რეცეპტორის მოლეკულის უკან დაბრუნება უჯრედის ზედაპირზე. მიღებულ ქოლესტერინს უჯრედი იყენებს მემბრანის ასაშენებლად.

ჭარბი ქოლესტერინის შემთხვევაში ადგილი აქვს შემდეგ პროცესებს:

1. ქოლესტერინის სინთეზში მონაწილე ფერმენტის ჰმგ-რედუქტაზას ინჰიბირებას;

2. ფერმენტ აცილ-კო.A-ქოლესტერინ-აცილტრანსფერაზას (აქატ) გააქტივებას. აქატ-ს გადაყავს ქოლესტერინი ჰიდროფობურ სამარაგო ფორმაში – ქოლესტერინის ეთერებში (ხშირ შემთხვევაში ნაჯერ ცხიმოვან მჟავაში) .



აქატ

ქოლესტერინი + აცილ-კო.A → აცილქოლესტერინი + კოA-SH

ამ ფერმენტს ქოლესტერინი გადაჰყავს ჰიდროფობურ სამარაგო ფორმაში – ქოლესტერინის ეთერში (უმეტესად ნაჯერი ცხიმოვანი მჟავების).

3. დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინების რეცეპტორის სინთეზის შემცირებას. რეცეპტორული გზით ქოლესტერინის მოხვედრა უჯრედში იცავს ორგანიზმს ჭარბი ქოლესტერინისაგან.

ქოლესტერინის უჯრედში მოხვედრის სხვა გზები (არასპეციფიკური ენდოციტო-

ზი; რეცეპტორული-იმ რეცეპტორების დახმარებით, რომლებსაც არ გააჩნიათ მაღალი თვისობა ცალკეული აპოპროტეინებისადმი; უჯრედის მემბრანასა და დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინებს შორის არსებული ქოლესტერინის ფიზიოლოგიური ცვლა) არ რეგულირდება.

ქოლესტერინი პერიფერიული ქსოვილის უჯრედებიდან გამოიდევნება მაღალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინებით (მსლპ). ისინი სინთეზირდება ღვიძლში დისკების სახით, რომლებიც მდიდარია ლეციტინით და აპო-Al და აპო-All (ნასცენტური მაღალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინები). ამავე დროს, მსგავსი სტრუქტურები წარმოიქმნება კაპილარებში ქილომიკრონებისა და ძალიან დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინების ლიპოლიზის დროს. ქოლესტერინის გამოტანა უჯრედიდან მიმდინარეობს კონცენტრაციული გრადიენტის საშუალებით მაღალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინების დისკოსებური წარმონაქმნებით. მაღალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინის კონტაქტისას უჯრედთან, აპო-Al იკავშირებს უჯრედის მემბრანის თავისუფალ ქოლესტერინს. ფერმენტი ლეციტინ-ქოლესტერინ-აცილტრანსფერაზა (ლქატ), რომელიც მაღალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინის ზედაპირზეა ლოკალიზირებული, აკავშირებს ლეციტინის ცხიმოვანი მჟავის ნაშთს ქოლესტერინთან. წარმოიქმნება ქოლესტერინის ეთერის ჰიდროფობური მოლეკულა, რომელიც გადაადგილდება ნასცენტური მაღალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინის დისკის ცენტრში:

ლეციტინი + ქოლესტერინი → ლიზოლეციტინი + ქოლესტერინის ეთერი (უმეტეს შემთხვევაში უჯერი ცხიმოვანი მჟავა)

ეთერიფიკაციის შედეგად მაღალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინის დისკი გარდაიქმნება სფერულ მოლეკულად და ამ ფორმით რეცეპტორული გზით შთაინთქმება ღვიძლის უჯრედებით. ღვიძლში მსლპ შემდგენლობაში მყოფი ქოლესტერინი გამოიყენება ნაღვლის მჟავების სინთეზისათვის და ამ ფორმით გამოიდევნება ორგანიზმიდან.

ამგვარად, ქოლესტერინის პირდაპირი ტრანსპორტი ღვიძლიდან პერიფერიულ უჯრედებში წარმოებს დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინებით. ქოლესტერინის უკუტრანსპორტი პერიფერიული უჯრედებიდან ღვიძლში ხორციელდება მაღალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინებით. ადამიანის სისხლში აღმოჩენილია ცილა, რომელიც ახორციელებს ქოლესტერინის ეთერების ტრანსპორტს ლიპოპროტეინებს შორის. ეს ცილა ასოცირებულია მაღალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინებთან და გადააქვს ქოლესტერინის ეთერი ძალიან დაბალი და დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინებზე, იშვიათად ქილომიკრონებზე, ასევე ახორციელებს ტრიაცილგლიცერინების გადატანას საწინააღმდეგო მიმართულებით.

4.3.3. ათეროსკლეროზის ბიოქიმია

1913 წ. ნ. მეცნიერთა ჯგუფმა წამოაყენა ათეროსკლეროზის ქოლესტერინული ჰიპოთეზა – „უქოლესტერინოდ – არ არის ათეროსკლეროზი“. მაღალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინებს, რომლებსაც გამოაქვთ ქოლესტერინი უჯრედიდან, ეწოდებათ ანტიათეროგენები. რაც მეტია მსლპ-ის კონცენტრაცია, მით ნაკლებია ათეროსკლეროზით დაავადების რისკი. დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინებს, რომლებსაც უჯრედში ქოლესტერინი მოაქვს, ათეროგენები, წოდება. ათეროსკლეროზი ვითარდება ლიპოპრო-

ტეინების ცვლის დარღვევისას, რომლის დროსაც ადგილი აქვს ათეროგენული ლიპოპროტეინების რაოდენობის მომატებას – ჰიპერლიპოპროტეინემიას. ფრედრიქსონის კლასიფიკაციის მიხედვით, განსაკუთრებით საინტერესოა ჰიპერლიპოპროტეინემიის IIa, IIb, III და IV ფორმა. ფორმა II არსებობს ჰომოზიგოტური და ჰეტეროზიგოტური. ჰიპერქოლესტერინემიის ჰომოზიგოტური ფორმა გვხვდება 1:1000000 სიხშირით (დსლპ-ის კონცენტრაცია სისხლში ნორმაზე ექვსჯერ მეტია; ავადმყოფები იღუპებიან 20 წლის ასაკში გულ-სისხლძარღვთა დაავადებებით). ჰეტეროზიგოტური ფორმა გვხვდება სიხშირით 1: 500 (დსლპ-ის კონცენტრაცია მომატებულია 2-3-ჯერ; გულ-სისხლძარღვთა დაზიანება ვითარდება 35 წლის ასაკში). ჰიპერლიპოპროტეინემიის IV ფორმა დაკავშირებულია ასაკთან დაკავშირებული ლიპიდების ცვლის მოშლით, რასაც თან სდევს ძალიან დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინების დაგროვება.

ათეროგენული დსლპ-ის სისხლში დაგროვების ძირითადი მიზეზია დსლპ-ის რეცეპტორის დეფექტი. ამის შედეგად დსლპ აღწევს სისხლძარღვის კედლის უჯრედებში არარეგულირებადი გზით, რასაც მოსდევს ათეროსკლეროზული დანალექების ფორმირება. განვიხილოთ დანალექების წარმოქმნის მექანიზმი ენდოთელიუმის უჯრედების დაზიანების პირობებში. დაზიანებული ენდოთელიუმის საშუალებით სისხლძარღვის კედელში აღწევნ თრომბოციტები და დსლპ, ასევე მაკროფაგები. თრომბოციტები სეკრეტირებენ ზრდის ფაქტორს, რომლებიც აწარმოებენ გლუვი კუნთოვანი უჯრედების პროლიფერაციას. გლუვი კუნთის უჯრედები და მაკროფაგები არასპეციფიკური ენდოციტოზით შთანთქავენ დსლპ, რასაც მოსდევს ქოლესტერინის ეთერების დაგროვება – ე.წ. ქაფისებური უჯრედების წარმოქმნა. ამ უჯრედების შემდგომი დატვირთვა ქოლეესტერინით იწვევს მათ დაშლას. გამოთავისუფლებული ქოლესტერინის ეთერების კრისტალები აღიზიანებენ შემაერთებელ ქსოვილს, დაზიანების ხარისხის მატებასთან ერთად ვითარდება ლაქები. ათეროსკლეროზის დიაგნოსტიკისას იხმარება ათეროგენურობის ინდექსი (აი): **აი** = (საერთო ქოლესტერინი – მსლპ-ის შემადგენლობაში არსებული ქოლესტერინი) : მსლპ-ის შემადგენლობაში არსებული ქოლესტერინი. ნორმაში ათეროგენურობის ინდექსი ტოლია 3,0-3,5.

კითხვები და სავარჯიშოები

1. ქვემოთ მოყვანილი კომპონენტებისაგან შეადგინეთ პროცესის სქემა, რომლის აქტივობა ცხიმოვან ქსოვილში ინტენსიური ფიზიკური დატვირთვის დროს მატულობს:

1) პროტეინკინაზა არააქტიურია;
2) პროტეინკინაზა აქტიურია;
3) ტრიაცილგლიცერინლიპაზა დეფოსფორილირებულია;
4) ტრიაცილგლიცერინლიპაზა ფოსფორილირებულია;
5) ადენილატ-ციკლაზა არააქტიურია;
6) ადენილატციკლაზა აქტიურია;
7) ცამფ;
8) ატფ;
9) ადრენალინი.

2. დაწერეთ ქოლესტერინის ფორმულა და მიუთითეთ მისი ნორმა ზრდასრული

ადამიანის სისხლში.

3. რომელ ორგანოში ხდება „საექსპორტოდ“ ქოლესტერინის სინთეზი:

ა) თირკმელზედა ჯირკვალი;

ბ) წვრილი ნაწლავი;

გ) ნერვული ქსოვილი;

დ) ღვიძლი;

ე) ცხიმოვანი ქსოვილი.

4. მიუთითეთ, რომელი ლიპოპროტეინების შემადგენლობაში მყოფი ქოლესტერინი ჩაედინება ორგანოებიდან სისხლში: ა) ქილომიკრონები; ბ) ძდსლპ; ბ) დსლპ; დ) მსლპ.

5. ახსენით, თუ რითაა გამოწვეული ნაღვლის ბუშტის კენჭოვანი დაავადებებისას ჰენოდეზოქსიქოლის მჟავის გამოყენება როგორც სამკურნალო პრეპარატის, თუ კენჭები ძირითადად ქოლესტერინითაა განპირობებული.

6. აუცილებელია განისაზღვროს, თუ რამდენი გრამი ცხიმოვანი მჟავები შეიძლება მივიღოთ 100 გ გლუკოზიდან. ამისათვის აუცილებელია გაეცეს პასუხები შემდეგ კითხვებს:

6.1. რამდენჯერ მცირდება ნახშირბადიანი ფრაგმენტის მასა გლუკოზიდან ცხიმოვანი მჟავების სინთეზის პროცესში? გლუკოზის C–ატომების რომელი ნაწილი შეიძლება მოხვდეს ცხიმოვანი მჟავების შემადგენლობაში? რამდენი გრამი ცხიმოვანი მჟავა წარმოიქმნება 100 გ გლუკოზიდან, თუ ამ პროცესში გლუკოზა გამოდის მხოლოდ C–ატომების წყაროდ?

6.2. ცხიმოვანი მჟავების სინთეზისათვის საჭირო ნადფH-ის დაახლოებით 50% წარმოიქმნება ნახშირწყლების პენტოზოფოსფატური ცვლის გზით, ე.ი. ცხიმოვანი მჟავების სინთეზში გლუკოზის ნაწილი იხარჯება აცეტილ- კოA სინთეზში, ხოლო მეორე ნაწილი ერთვება პენტოზოფოსფატურ გზაში.

მონახეთ გლუკოზის ამ გარდაქმნების თანაფარდობა, გამომდინარე იქიდან, თუ რამდენი ნადფH არის საჭირო ცხიმოვანი მჟავების სინთეზის რეაქციებში (C–ატომების რაოდენობაზე გადაანგარიშებით, რომელიც მიიღება 1 მოლეკულა გლუკოზიდან) და რამდენი ნადფH წარმოიქმნება 1 მოლეკულა გლუკოზიდან პენტოზოფოსფატური ცვლის საშუალებით.

ლაბორატორიული სამუშაო 3

სამუშაო 3.1. β- და პრე-β-ლიპოპროტეინების (დსლპ და ძდსლპ) შემცველობის განსაზღვრა სისხლის შრატში ტურბიდიმეტრიული მეთოდით (ბურშტეინისა და სამაიუის მიხედვით)

მეთოდის პრინციპი: კალიუმის ქლორიდისა და ჰეპარინის არსებობისას ირღვევა შრატში ცილების კოლოიდური მდგრადობა, რის შედეგადაც ხდება β- და პრე-β-ლიპოპროტეინების გამოლექვა. ჰეპარინი β-ლიპოპროტეინთან ქმნის კომპლექსს, რომელიც კალციუმის ქლორიდის მოქმედებით ილექება. ხსნარის სიმღვრივის ინტენსივობის მიხედ-

ვით მსჯელობენ სისხლის შრატში β- და პრე-β-ლიპოპროტეინების კონცენტრაციაზე.

რეაქტივები, საკვლევი მასალა:

1) $CaCl_2$ ხსნარი – 0,025 მოლი/ლ;
2) ჰეპარინი აქტივობით 1000 ერთ./მლ;
3) სისხლის შრატი.

სამუშაოს მსვლელობა: სპექტროფოტომეტრის კიუვეტაში შეაქვთ $CaCl_2$-ის 2 მლ, უმატებენ 0,2 მლ. სისხლის შრატს და მინის წკირით ფრთხილი მორევის შემდეგ ზომავენ ნიმუშის ოპტიკურ სიმკვრივეს ($A_ჯ$) $CaCl_2$–ის ხსნარის მიმართ (λ – 630 ნმ). ამის შემდეგ, ამავე კიუვეტას უმატებენ 0,04 მლ ჰეპარინს და განმეორებითი მორევიდან 4წთ-ის შემდეგ ზომავენ ოპტიკური სიმკვრივის სიდიდეს ($A_{განსზ.}$). მიღებული შედეგები გამოისახება ოპტიკური სიმკვრივის ერთეულებში ($X=A_{განსზ}-A_ჯ$) ან ფოტომეტრულ ერთეულში, რომელიც განისაზღვრება ოპტიკური სიმკვრივის ნამრავლით 100-ზე. ნორმაში ბურშტეინისა და სამაიას სინჯი შეადგენს 0,35-0,55 ოპტიკური სიმკვრივის ერთეულს, ანუ 33-55 ფოტომეტრულ ერთეულს.

საკონტროლო კითხვები

1. რა პრინციპები უდევს საფუძვლად საერთო ლიპიდების, ფოსფოლიპიდებისა და აპო-B-შემცველი (β- და პრე-β-ლიპოპროტეინების) ლიპოპროტეინების განსაზღვრის მეთოდებს?
2. როგორია საერთო ლიპიდების, ფოსფოლიპიდებისა და აპო-B-შემცველი ლიპოპროტეინების რაოდენობრივი შემცველობა ნორმაში?
3. რა დიაგნოსტიკური მნიშვნელობა გააჩნია საერთო ლიპიდების, საერთო ფოსფოლიპიდებისა და აპო-B-შემცველი ლიპოპროტეინების განსაზღვრას?
4. ახსენით ქოლესტერინისა და ტრიგლიცერიდების განსაზღვრის „მშრალი ქიმიის“ მეთოდის პრინციპები.

შემოკლებული სიტყვები

ნად$^+$ – ნიკოტინამიდადენინდონუკლეოტიდი (დაჟანგული)
ნად H_2 – ნიკოტინამისადენინდინუკლეოტიდი (აღდგენილი)
ფად$^{+\ -}$ ფლავინადენინდინუკლეოტიდი (დაჟანგული)
ფად H_2 – ფლავინადენინდინუკლეოტიდი (აღდგენილი)
ნადფ$^+$ – ნიკოტინამიდადენინდინუკლეოტიდფოსფატი (დაჟანგული)
ნადფH_2–ნიკოტინამიდადენინდინუკლეოტიდფოსფატი (აღდგენილი)
ამფ – ადენოზინმონოფოსფატი
ადფ – ადენოზინდიფოსფატი
ატფ – ადენოზინტრიფოსფატი
ცტფ – ციტიდინტრიფოსფატი
ცდფ– ციტიდინდიფოსფატი
ცდფ-ეთანოლამინი – ციტიდინფოსფატეთანოლამინი
ომგ-კო. A-სინთეთაზა – ოქსიმეთილგლუტარილ-კოენზიმ. A-სინთეთაზა
აცილ-კო. A – აცილ-კოენზიმ A (CH_3-CO- კო.A)
კო.A – კოენზიმ A
LT – ლეიკოტრიენები
ФФ$_H$ – პიროფოსფატი
Ф$_H$ – ფოსფატი (H_3PO_4)
Ipd – იზოპროპილიდენი
ДЭАЭ – ცელულოზა – დიეთილამინეთილცელულოზა
ТЭАЭ – ცელულოზა – ტრიეთილამინეთილცელულოზა
ც-ამფ – ციკლური ადენოზინმონოფოსფატი
ქმ – ქილომიკრონები
ძდსლპ – ძალიან დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინები
დსლპ – დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინები
მსლპ – მაღალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინები
$\Delta^{9,12}$ – ნახშირბადის ატომები, სადაც მდებარეობს ორმაგი ბმა
ჰმგ-კო.A – ჰიდროქსი-β-მეთილგლუტარილ–კო.A (ჰმგ-კო.A)
მძმ – მჟაუნძმარმჟავა
ც – გმფ – ციკლური გუანოზინმონოფოსფატი
ცდფ – დაგ – ციტიდინდიფოსფატდიაცილგლიცერინი
ფაფს – ურიდინდიფოსფატი.

ლ ი ტ ე რ ა ტ უ რ ა

1. პ. ქომეთიანი. ზოგადი ბიოქიმიის კურსი. თბილისი, 1971, გვ. 365.
2. Евстигнеева Р.П., Звонкова Е.Мю. Химия липидов. М., Химия. 1983.
3. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М., Просвещение. 1987, с. 815.
4. Кейтс М. Техника липидологии. Москва, 1975, с. 80.
5. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. М., Медицина, 2004.
6. მ. ცარციძე, ბ. ლომსაძე. ფოსფოლიპიდები. თბილისი, 1992, გვ.24.
7. Ленинджер А. Биохимия. Изд. "Мир". Москва. 1976, с. 221-245.
8. Allen R.J.L., Biochemisrty Journal., 34, 858 1940).
9. Renkonen O.R. Biochim. Biophes. Acta. 54, 361 (1961).
10. ვ. ლითანიშვილი. ნარკვევები კლინიკური ბიოქიმიიდან. საქართველოს მეცნ. აკადემიის გამომცემლობა. თბილისი, 1963.
11. ა. ბოლქვაძე. ბიოქიმია. თბილისი, 1999.
12. Renkonen O.R. Biochem. Biophys. Acta. 34, 244 (1959).
13. Yasuda M.N. J. Biol Chem. 94,401 (1932).
14. Bligh E.C., Dyer W.I. Can. J. Biochem. Physiol. 37, 911 (1959)
15. ო. გაბრიჩიძე, ბ. არზიანი. სამედიცინო ქიმია. გამომცემლობა „ინტელექტი", თბილისი, 2003, გვ. 338-360.
16. კ. ამირხანაშვილი, რ. გახოკიძე, ნ. სიდამონიძე. ბიოორგანულ ნაერთთა კვლევის მეთოდები. გამომცემლობა „უნივერსალი". თბილისი, 2003.
17. Marshall W.I. Clinikal Chemistry. Third edition. "Mosby", London, IK, 2002.
18. Levy D.B., Petasis N.A. Polyisoprenyl Phospahetes in Intracellular Signalling. Nature. 1997. 389. p. 985-988.
19. Maechler R.G., Wollhelm C.B. Mitochondrial glutamate acts as a messenger inglucose-induced insulin exocytosis. Nature. 1999, 402, p. 685-689.
20. ნ. ალექსიძე. ზოგადი ბიოქიმიის საფუძვლები. თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა. 2005.
21. Smith A. (meniging Editor), Oxford Dictionery of Biochemisrty and molecular Biology. Oxford University Press, U.S.A., 2001.
22. Граник В.Г. Основы медицинской химии. Москва ,,Вузовская книга,, 2001
23. რ. სოლომონია. ბიოქიმია. თბილისი. 2009.
24. დ. მიქელაძე. ბიოქიმია. „უნივერსალი". თბილისი, 2005.
25. Dore S., Takanashi M., Christopher D., Hester L. Bilirubin, formed by activation of hene oxygenase-2, proteds neuron against oxidative stress injury. Proc. Natl. Acad. Sci. 1999, 96, p. 2445-2450.
26. ნ. კოროშიძე, მ. ჭიპაშვილი, ქ. მენაბდე. პრაქტიკული ბიოქიმია. თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 2009.