

LIPIDI

Biomolecole insolubili in H₂O e solubili in solventi apolari: etere, cloroformio

FUNZIONI:

- Componenti strutturali delle membrane
- Forme di deposito e di trasporto di molecole ricche di energia
- Rivestimento protettivo sulla superficie di alcuni organismi
- Messaggi intracellulari e extracellulari

CLASSIFICAZIONE

1. **LIPIDI COMPLESSI**

- Contengono acidi grassi

- Sono saponificabili

→ Formazione di saponi
in seguito ad idrolisi alcalina

GLICERIDI O ACILGLICEROLI

FOSFOGLICERIDI

SFINGOLIPIDI

CEREBROSIDI

Cellule animali

2. **LIPIDI SEMPLICI**

- Non contengono acidi grassi

→ Non sono saponificabili

TERPENI

STEROIDI

VITAMINE, ORMONI

ACIDI GRASSI = *acidi carbossilici a lunga catena idrocarburica*

Si trovano in genere esterificati a costituire i lipidi complessi

Acidi grassi saturi

Sono molecole molto flessibili \longrightarrow libertà di rotazione

\longrightarrow Numerose conformazioni

La conformazione + stabile è quella completamente estesa

\longrightarrow sono ridotte al minimo le interferenze steriche per dimensione di gruppi

Acidi grassi insaturi

I = legami sono in CIS \longrightarrow Angolo rigido di 30°

\longrightarrow Minore libertà di rotazione

- I + abbondanti hanno numero pari di C (da 14 a 22 C)

- *Le specie predominanti in piante e animali sono le specie **C16** e **C18**:*

Saturi: Ac. Palmitico (C16) e Ac. Stearico (C18)

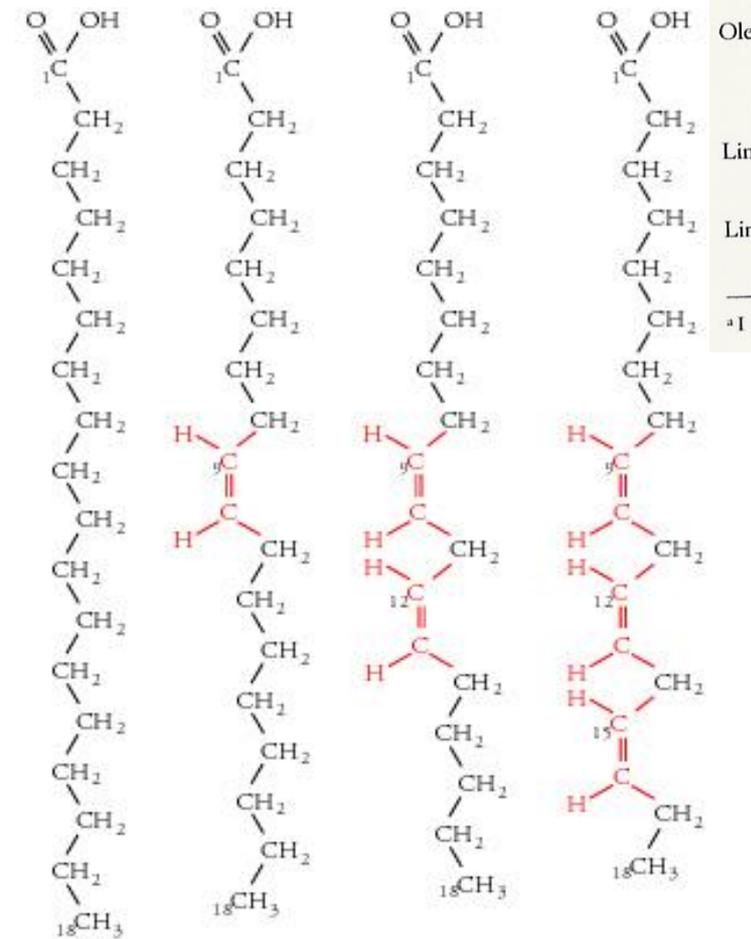
Insaturi: **Ac. Oleico e Ac. Linoleico (C18)** sono acidi grassi essenziali

in quanto i mammiferi non sono in grado di sintetizzarli, mentre nei vegetali sono molto presenti.

Tabella 15.1
Acidi grassi comunemente presenti in diverse piante

Nome	N° di atomi di carbonio: n° di doppi legami	Struttura	Punto di fusione (°C) ^a
Laurico	12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	44
Miristico	14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	58
Palmitico	16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	63
Stearico	18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	71,2
Oleico	18:1 tra C-9 e 10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\overset{\text{H}}{\underset{10}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{9}\text{C}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	16,3
Linoleico	18:2 tra C-9 e 10; 12 e 13	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\overset{\text{H}}{\underset{13}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{12}\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{10}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{9}\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	-5
Linolenico	18:3 tra C-9 e 10; 12 e 13; 15 e 16	$\text{CH}_3\overset{\text{H}}{\underset{13}{\text{C}}}\overset{\text{H}}{12}\text{C}=\overset{\text{H}}{\underset{10}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{9}\text{C}=\overset{\text{H}}{\underset{15}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{14}\text{C}=\overset{\text{H}}{13}\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	-11,3

^a I punti di fusione sono stati ottenuti da Weast, 1988.



Acido stearico Acido oleico Acido linoleico Acido α-linolenico

*Il punto di fusione della molecola diminuisce
proporzionalmente al suo
grado di insaturazione :*
la molecola è + rigida,
Ridotta capacità di muoversi e
di formare interazioni di van der Waals
tra catene idrocarburiche



Gli acidi grassi essenziali sono generalmente suddivisi in due classi, ω -3 ed ω -6, a seconda della posizione del loro primo doppio legame nella porzione metilica della molecola. Gli acidi grassi capostipite dei due gruppi sono l'acido α -linolenico (18:3 ω -3) e l'acido linoleico (18:2 ω -6) entrambi di origine vegetale.

Acido Linoleico

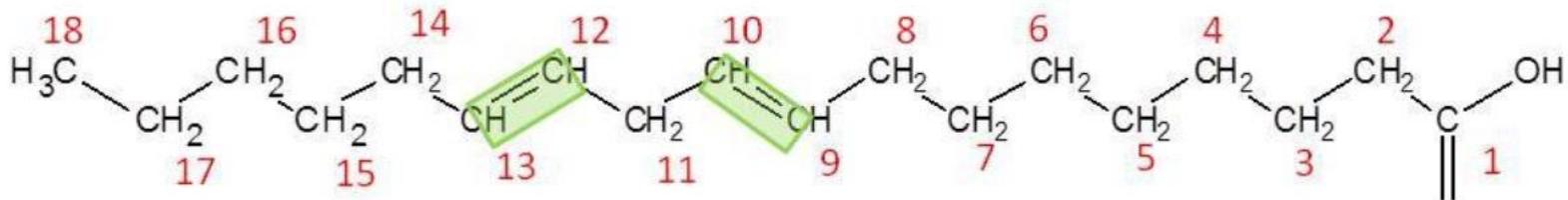
18:2 9,12

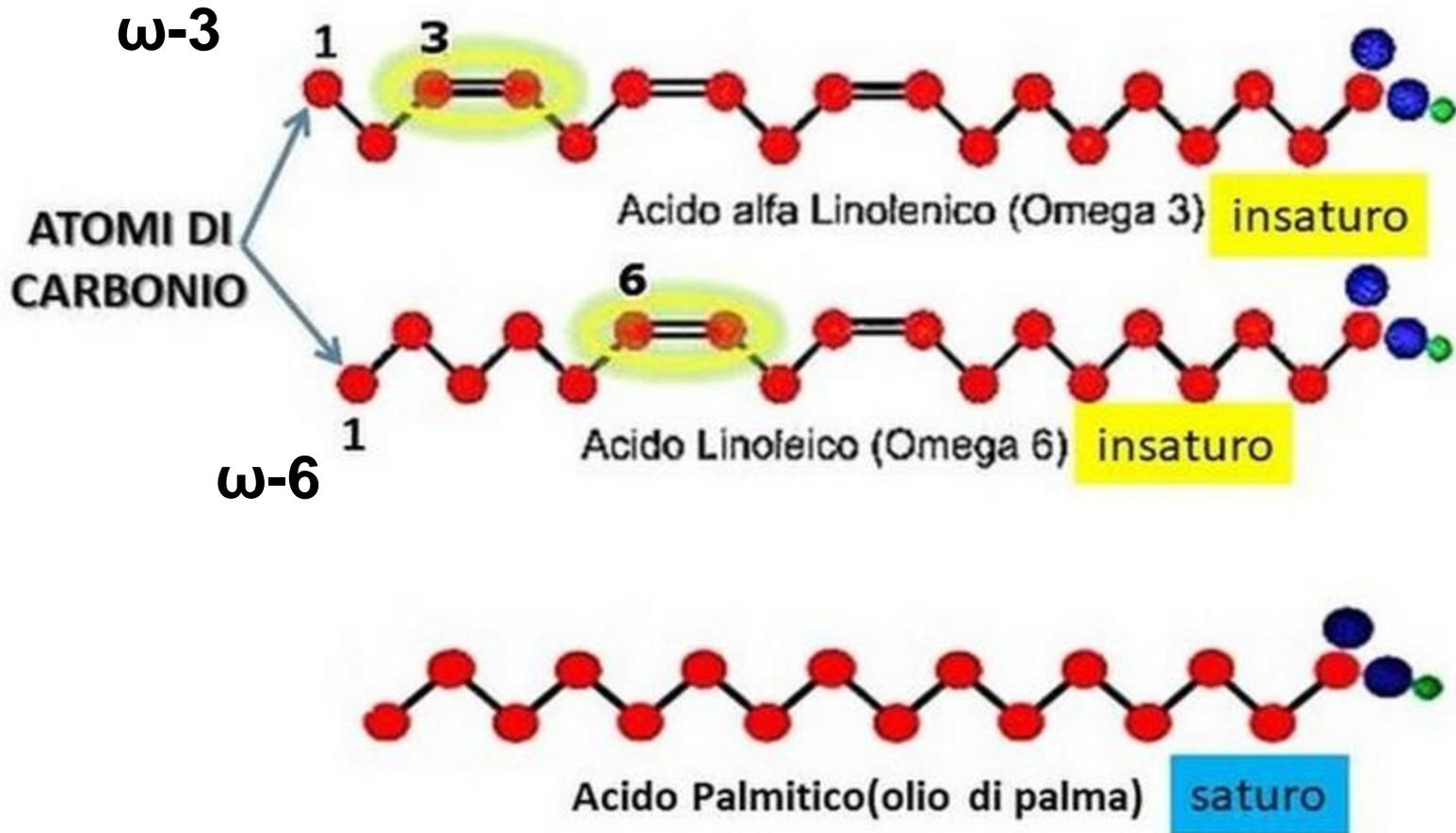
18 indica il numero degli atomi di carbonio

2 indica il numero di doppi legami

9,12 indica la posizione (C) dei doppi legami

ω -6





l'acido α-linolenico presente soprattutto nei vegetali a foglia verde, nei legumi, nella frutta secca, nelle noci, in alcuni oli come quelli di lino e di soia, nell'estratto di colza .

Acidi grassi essenziali

C 18:2 (ω 6)	Acido linoleico
C 18:3 (ω 3)	Acido linolenico
C 20:4 (ω 6)	Acido arachidonico*
C 18:3 (ω 3)	Acido α -linolenico (ALA)
C 20:5 (ω 3)	Acido eicosapentaenoico (EPA)
C 22:5 (ω 3)	Acido docosapentaenoico (DPA)
C 22:6 (ω 3)	Acido docosaesanoico (DHA)

C nn = numero di atomi di carbonio della catena

: nn = numero di doppi legami

(ω nn) = posizione del primo doppio legame a partire dall'atomo di carbonio ω .

Esempio: C 20: 5 (ω 3) = catena formata da 20 atomi di carbonio, con 5 doppi legami in totale

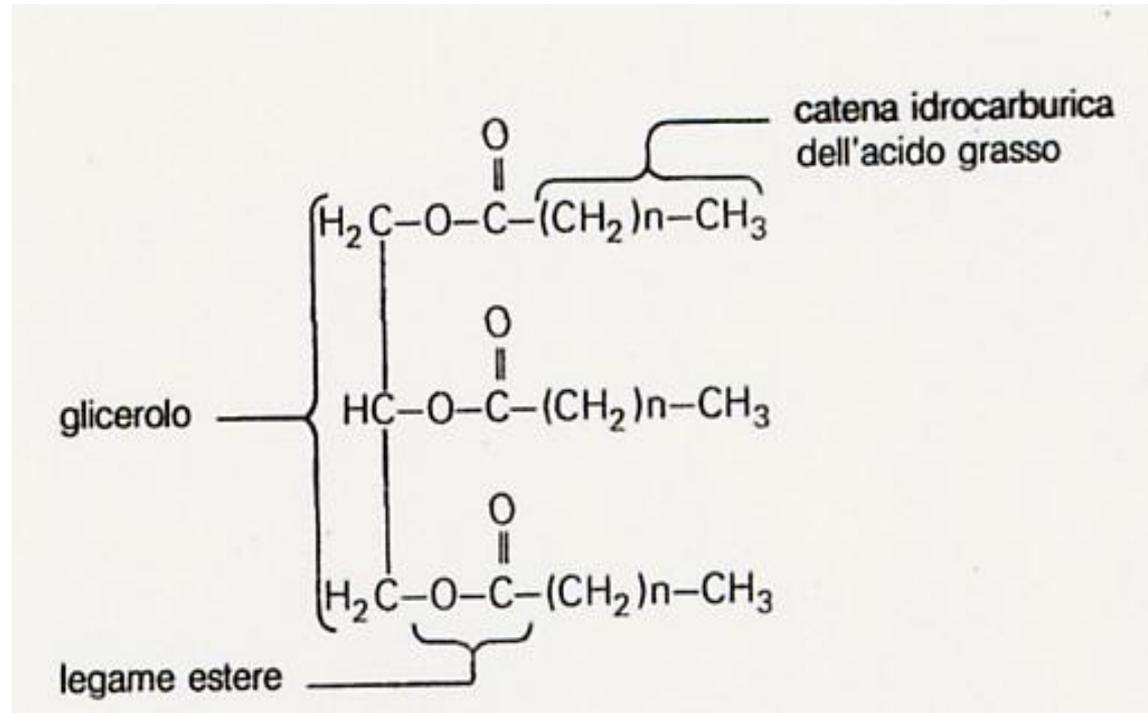
**l'acido arachidonico è essenziale solo per il gatto.*

ACILGLICEROLI costituiti da 1 molecola di GLICEROLO esterificato con ACIDI GRASSI

i TRIGLICERIDI Sono la famiglia di lipidi + rappresentata

Sono costituiti da 1 molecola di GLICEROLO esterificato con 3 molecole di ACIDI GRASSI

Non sono componenti delle membrane cellulari



Grassi = trigliceridi solidi a temperatura ambiente (grassi animali)

Oli = trigliceridi liquidi a temperatura ambiente

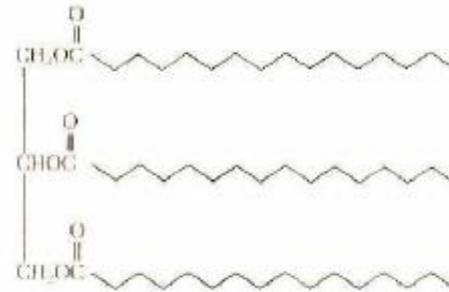
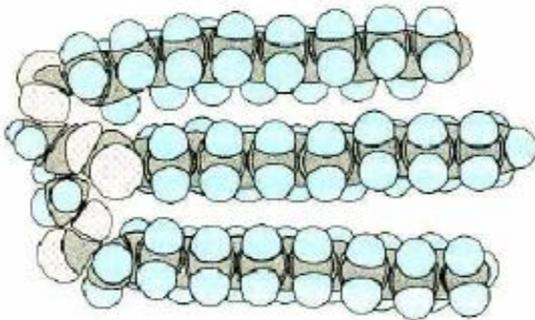
La fluidità dei lipidi contenenti acidi grassi aumenta

con il grado di insaturazione della catena idrocarburica

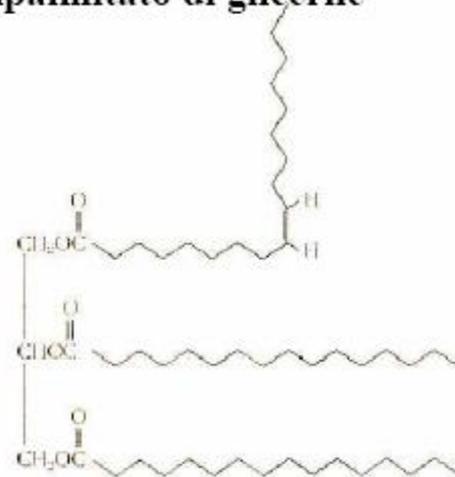
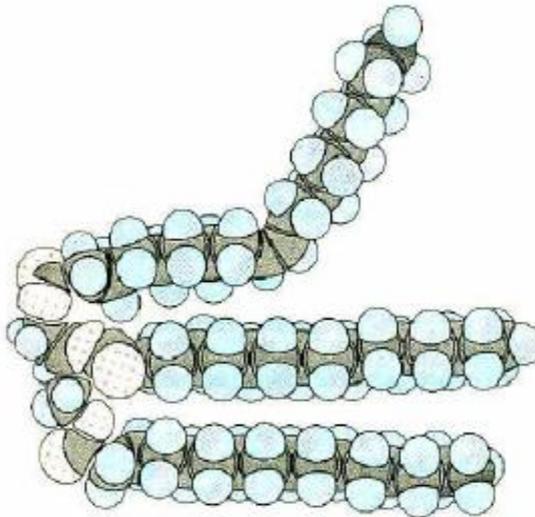
I triesteri del glicerolo: proprietà fisiche

Altamente insolubili in acqua

Punto di fusione in relazione alla natura degli acidi grassi in essi contenuti



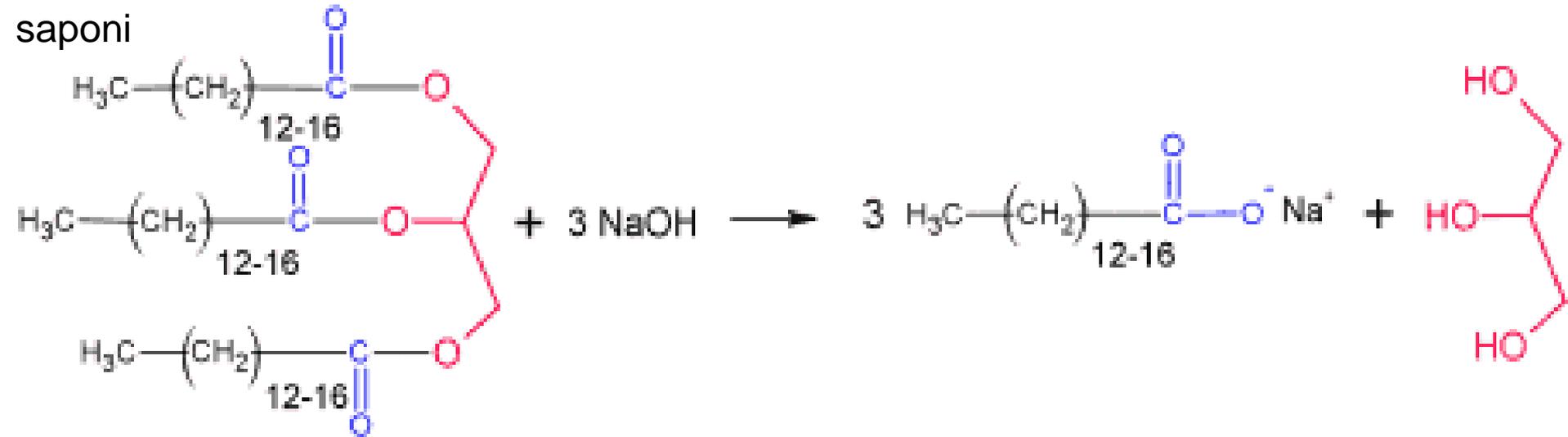
Tripalmitato di glicerile



Dipalmitoleato di glicerile

I trigliceridi reagiscono con le basi, come l'idrossido di sodio (NaOH) e separati in glicerolo e in sali di acidi carbossilici a catena lunga.

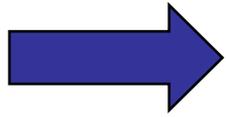
Questa reazione è una idrolisi basica (o alcalina) anche detta **saponificazione**, perchè i sali degli acidi carbossilici che si formano sono i costituenti dei saponi



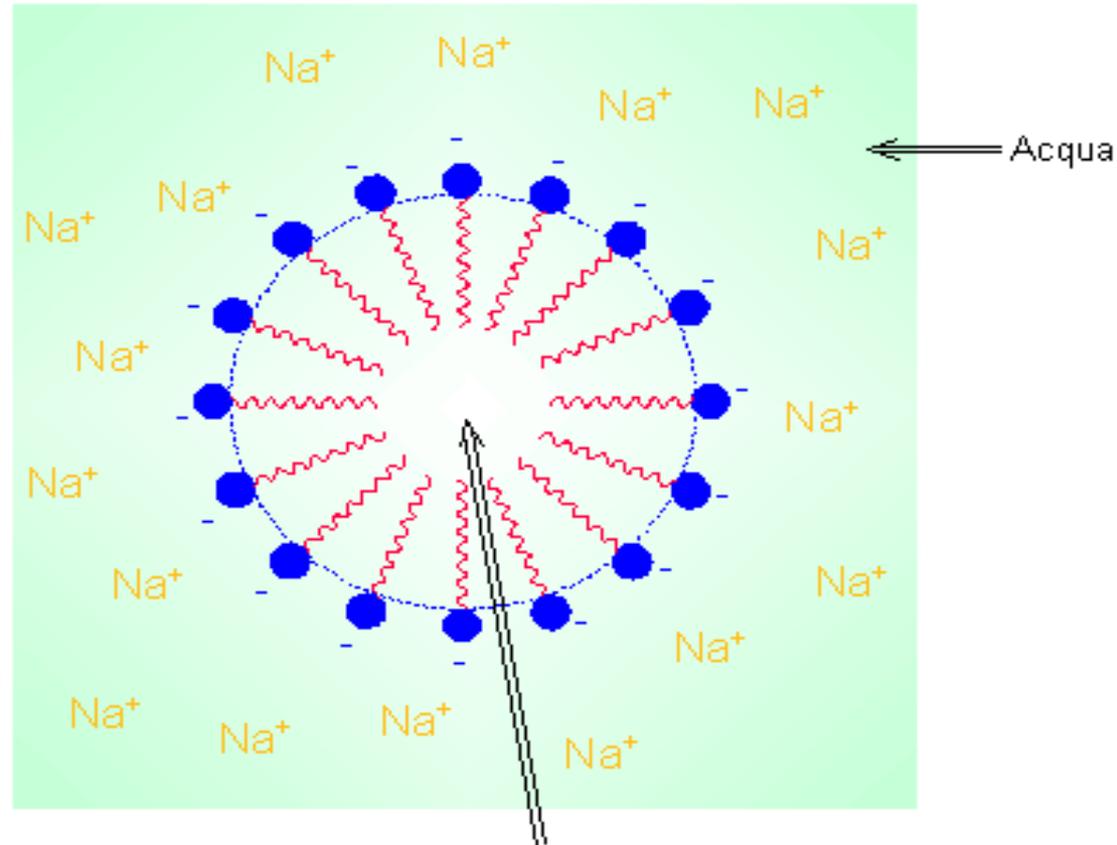
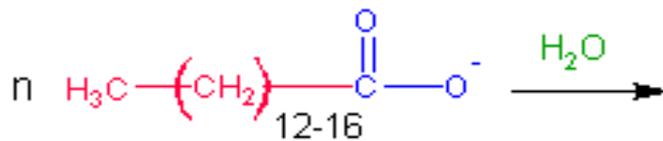
Questi sali presentano due caratteristiche contrastanti:

1. Possiedono le stesse lunghe code di atomi di carbonio che rendono i trigliceridi incapaci di sciogliersi in acqua.
2. A un'estremità di queste code si trova il gruppo carbossilato (-COO-), la cui carica elettrica netta negativa è bilanciata da quella positiva del sodio

i **saponi** presentano una parte della struttura idrofobica (le lunghe catene di atomi di carbonio) e una (la parte ionica) che invece presenta un'elevata affinità verso l'acqua e tende a sciogliersi in essa.



in acqua gli anioni carbossilato si aggregano fra loro formazione di micelle,



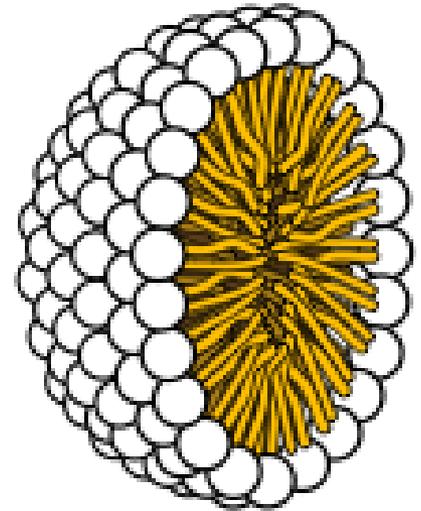
Interno della micella: l'acqua ne è esclusa e costituisce un ambiente adatto a sostanze idrofobiche.

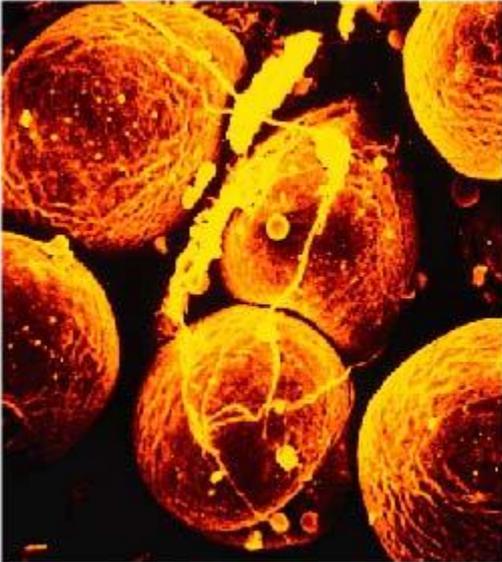
il sapone ha funzione di tensioattivo

I tensioattivi sono sostanze che hanno la proprietà di agevolare la bagnabilità delle superfici o la miscibilità tra liquidi diversi. In genere sono molecole organiche con caratteristiche anfifiliche o anfipatiche.

Le micelle hanno all'esterno gruppi polari idrofilici (la testa della molecola) e all'interno hanno una tasca idrofobica costituita dalle code idrofobiche che disciolgono le sostanze grasse.

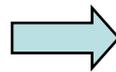
Le micelle si respingono reciprocamente per via della repulsione elettrostatica delle loro "teste" ionizzate, ciò impedisce alle particelle di oli e grassi di riaggregarsi nuovamente mantenendole sospese nell'acqua e consentendone l'allontanamento.





Adipociti = **cellule animali** specializzate per la sintesi e accumulo di trigliceridi
tessuto adiposo : abbondante negli strati sottocutanei e nella cavità addominale.

I trigliceridi costituiscono una fonte energetica molto efficiente rispetto a carboidrati e proteine :



Maggiori quantità di C e H
Minori quantità di O



richiedono + O per essere ossidati completamente
si produce *energia metabolica (ATP) in quantità 6 volte maggiore rispetto ad un uguale peso di carboidrato (glicogeno)*



Essendo apolari sono accumulati sotto forma anidra:
es: Il glicogeno è idratato con una quantità di H₂O pari a 2 volte il suo peso

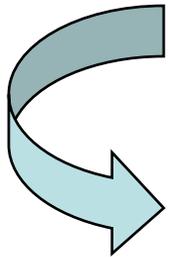
Negli animali acquatici a sangue caldo sono importanti per l'isolamento termico

Nelle piante i grassi sono sempre accumulati in strutture specializzate nel citosol :

OLEOSOMI , corpi lipidici circondati da una membrana costituita da un *singolo strato di fosfolipidi* —————> *monostrato di **membrana*** in cui

- La parte terminale idrofila è esposta verso il citosol
- Le catene idrofobiche verso i grassi accumulati all'interno

I grassi vengono sintetizzati nel *Reticolo endoplasmatico (ER)* ad opera di enzimi situati fra le 2 metà di una membrana unitaria.



Al procedere dell'accumulo dei grassi

Il doppio strato si separa fra i 2 strati

Formazione di un oleosoma definitivo

*Distacco con modalità simili alla **gemmazione***

L'oleosoma è stabilizzato dalla presenza di

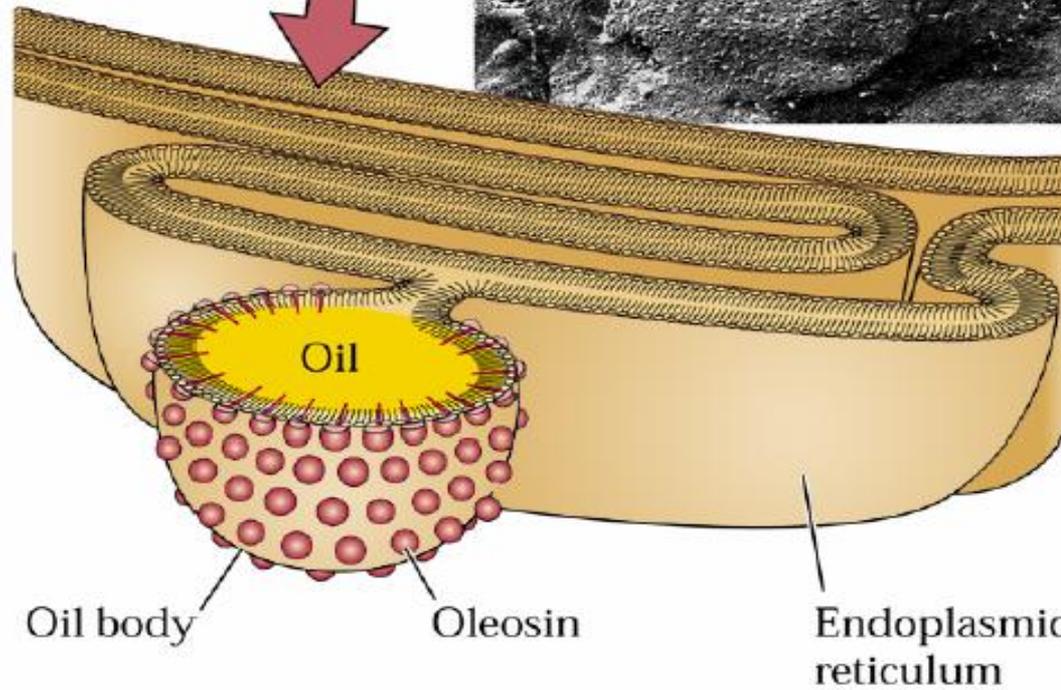
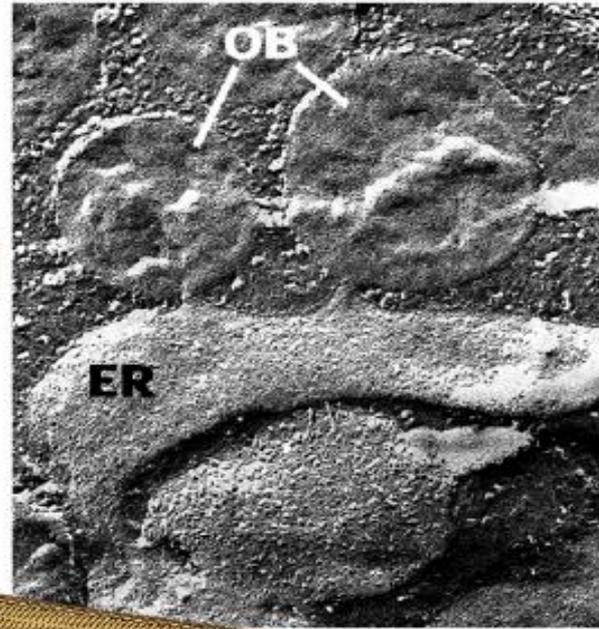
OLEOSINE= proteine specifiche che rivestono la superficie

e impediscono a corpi lipidici adiacenti di entrare in contatto e fondersi

(A)



(B)



OLEOSOMA

I piccoli semi contengono i *grassi* come principale materiale di riserva



Energia sufficiente per la plantula

Il piccolo peso consente la facile dispersione ad opera del vento

Tabella 15.2

Composizione chimica di alcuni semi di interesse economico

I semi grossi

contengono

molto amido e

pochi grassi.

I semi di

conifere e

noci sono

ricche in grassi



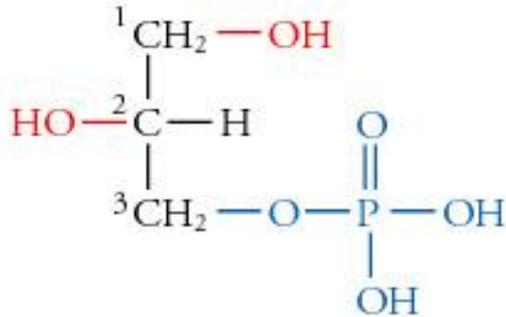
Specie	Famiglia	Principale tessuto di riserva	Contenuto percentuale ^a		
			Carboidrati	Proteine	Lipidi
Mais (<i>Zea mais</i>)	Gramineae	Endosperma	51-74	10	5
Frumento (<i>Triticum aestivum</i>)	Gramineae	Endosperma	60-75	13	2
Pisello (<i>Pisum sativum</i>)	Leguminosae	Cotiledoni	34-46	20	2
Arachide (<i>Arachis hypogaea</i>)	Leguminosae	Cotiledoni	12-33	20-30	40-50
Soia (<i>Glicine</i> sp.)	Leguminosae	Cotiledoni	14	37	17
Noce del Brasile (<i>Bertholletia excelsa</i>)	Lecythidaceae	Ipocotile	4	14	62
Ricino (<i>Ricinus communis</i>)	Euphorbiaceae	Endosperma	0	18	64
Girasole (<i>Helianthus annuus</i>)	Compositae	Cotiledoni	2	25	45-50
Quercia (<i>Quercus robur</i>)	Fagaceae	Cotiledoni	47	3	3
Abete Douglas (<i>Pseudotsuga menziesii</i>)	Pinaceae	Gametofito	2	30	36

^a Le percentuali sono basate sul peso fresco dei semi.

Fonte: da Street e Öpik, 1970. Un elenco più lungo di analisi di semi interi è fornito da Sinclair e de Wit, 1975.

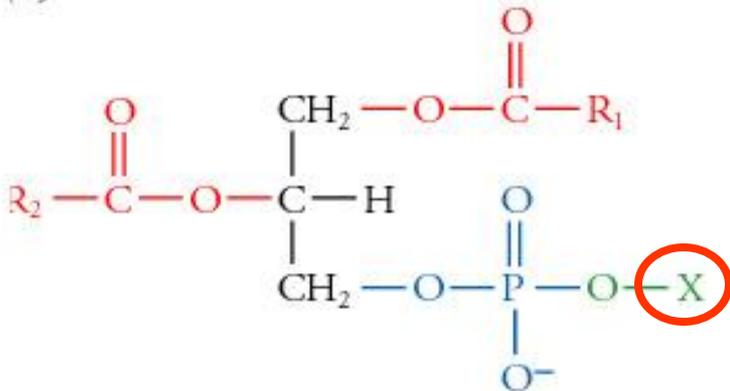
GLICEROFOSFOLIPIDI o FOSFOGLICERIDI

(a)



Glicerolo-3-fosfato

(b)



Glicerofosfolipide

Sono i principali costituenti delle membrane biologiche

- Le posizioni 1 e 2 sono esterificate con acidi grassi
- Il gruppo (P) è legato a un altro gruppo (X)

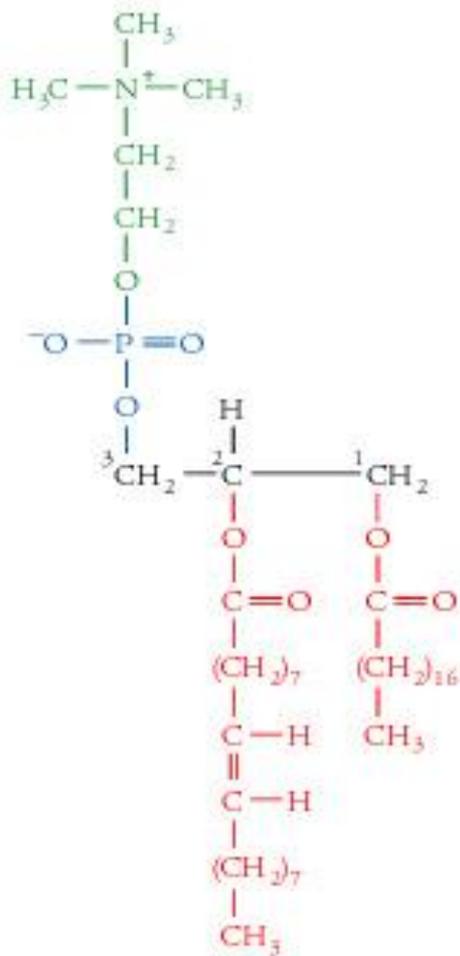
→ *Molecole polari*

Il fosfogliceride + semplice è

L'acido fosfatidico dove X = H

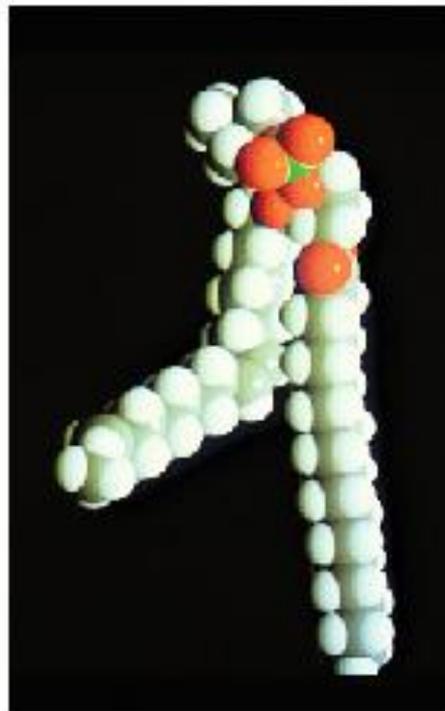
è poco presente nelle molecole biologiche

(a)



1-Steiril-2-oleil-3-fosfatidilcolina

(b)



- **Acidi grassi saturi** C₁₆ o C₁₈ sono di solito legati **al C₁** del glicerolo
- **Acidi grassi insaturi** da C₁₆ a C₂₀ sono in posizione **C₂**
- La **testa polare X** deriva da un alcol polare

LIPIDI SEMPLICI

STEROIDI

Sono derivati dell'idrocarburo tetraciclico saturo

CICLOPENTANO PERIDROFENANTRENE

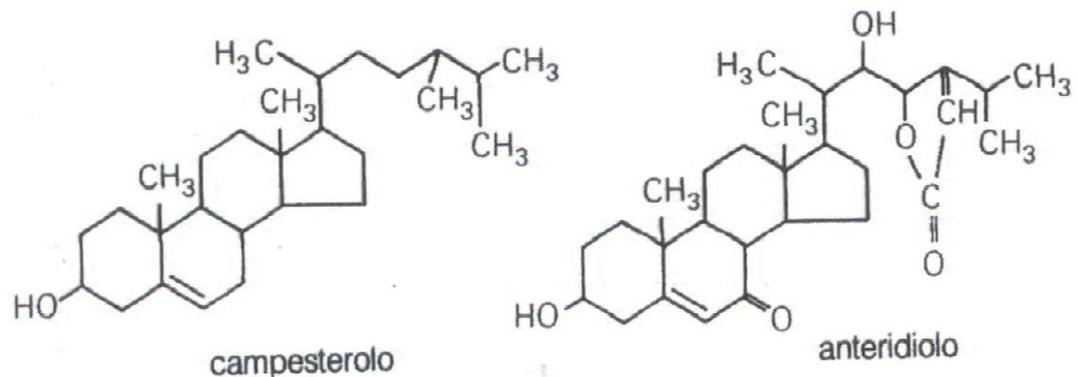
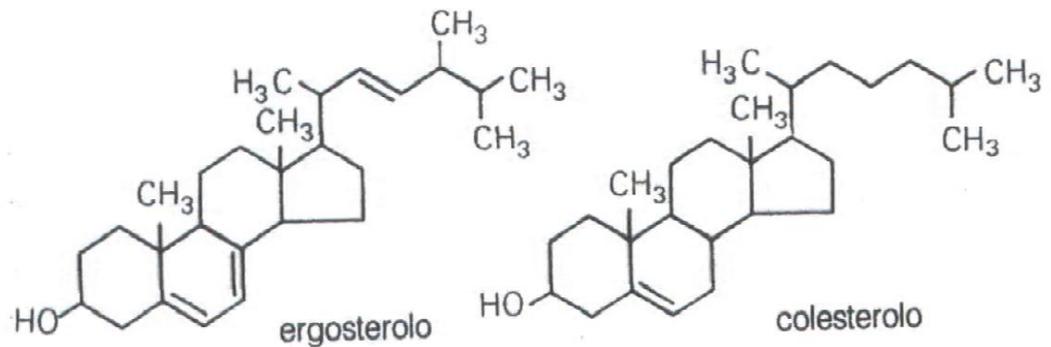
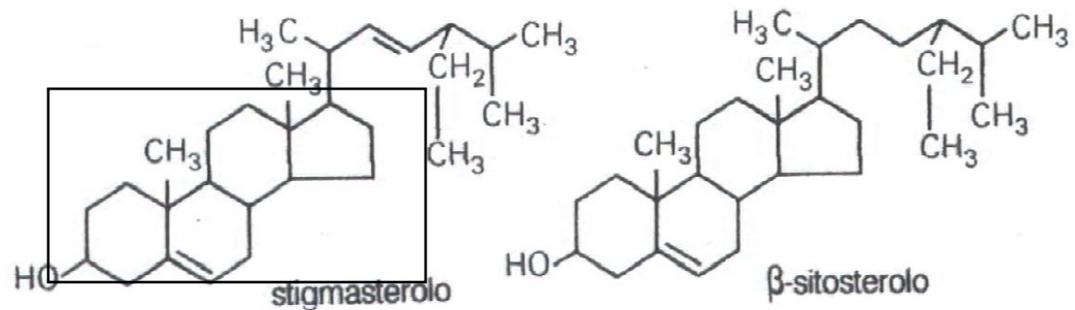
Nelle piante superiori sono detti

Fitosteroli

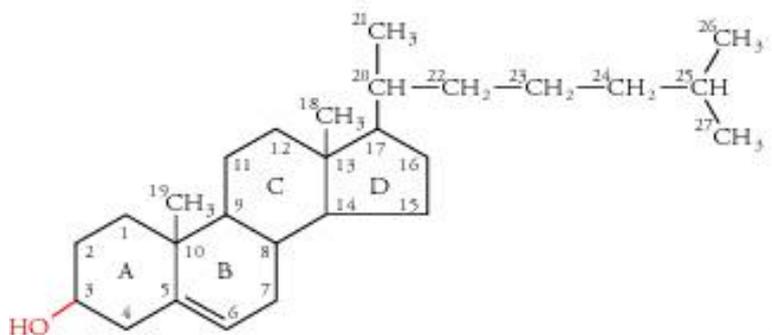
Esistono liberi in tutte le membrane e la loro funzione principale è

*-contribuire alla
stabilità delle
membrane*

- Alcuni steroli hanno attività allelochimica = agiscono su un'altra specie (insetti o animali erbivori)



(a)



Colesterolo

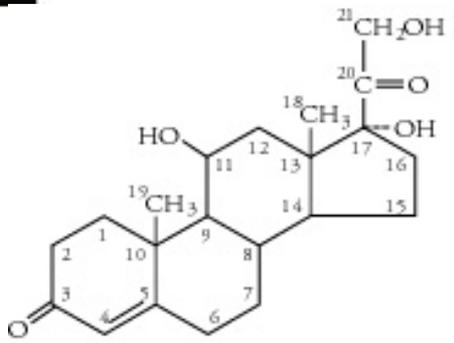


(b)

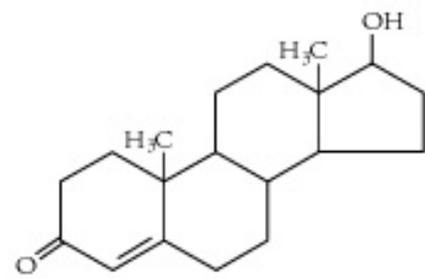
Il colesterolo è lo steroide + abbondante negli animali

- è un costituente della membrana
- è la molecola + rigida fra quelle di membrana
- Il gr.OH conferisce debole carattere polare
- è il precursore nei mammiferi di molti ormoni steroidei

Il cortisolo interviene nelle reazioni infiammatorie e nella resistenza agli stress, influenzando il metabolismo di carboidrati, proteine e lipidi



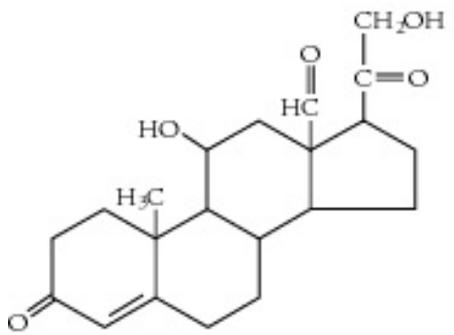
Cortisolo (idrocortisone)
(un glucocorticoide)



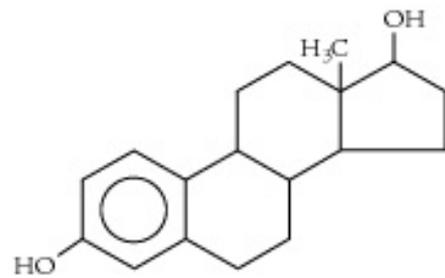
Testosterone
(un androgeno)

Androgeni e estrogeni sono coinvolti nella funzione e sviluppo sessuale

Essendo insolubili in H₂O si legano a proteine per essere trasportati attraverso il sangue ai loro tessuti bersaglio



Aldosterone
(un mineralcorticoide)

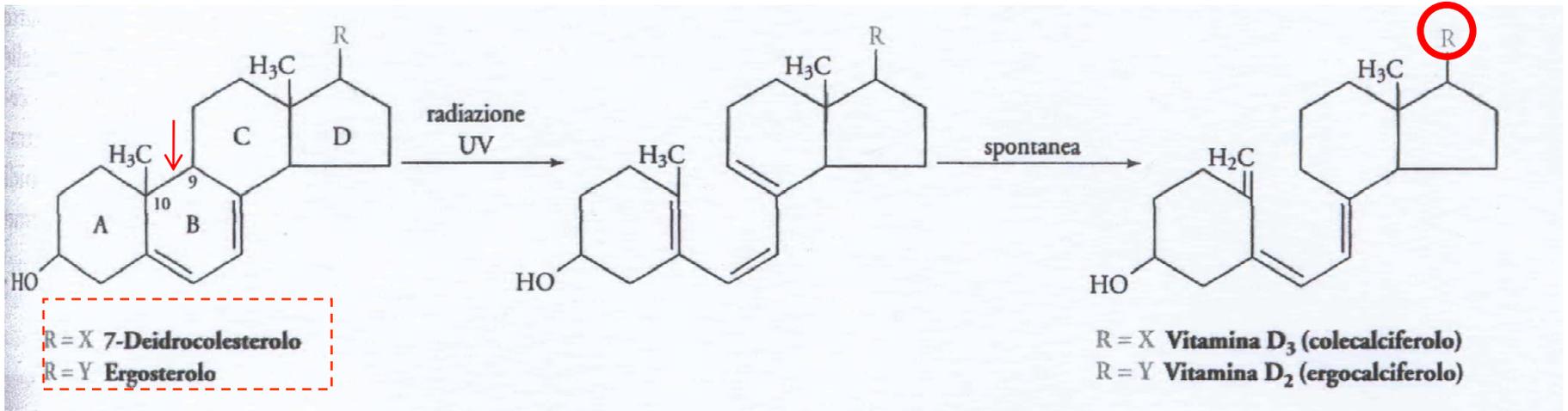


β-Estradiolo
(un estrogeno)

VITAMINA D

Le varie forme di vitamina D sono ormoni e derivano da steroli in cui l'anello B è rotto a livello dei C9 e C10

Le vitamine D2 e D3 sono molto simili e sono prodotte per via non enzimatica, Per azione fotolitica della luce U.V.



Le vitamine D2 e D3 sono inattive

Le forme attive sono prodotte da idrossilazione (aggiunta di OH) enzimatica nel fegato e nel rene

La vitamina D promuove l'assorbimento di Ca dalla dieta :

Carenza \longrightarrow Rachitismo

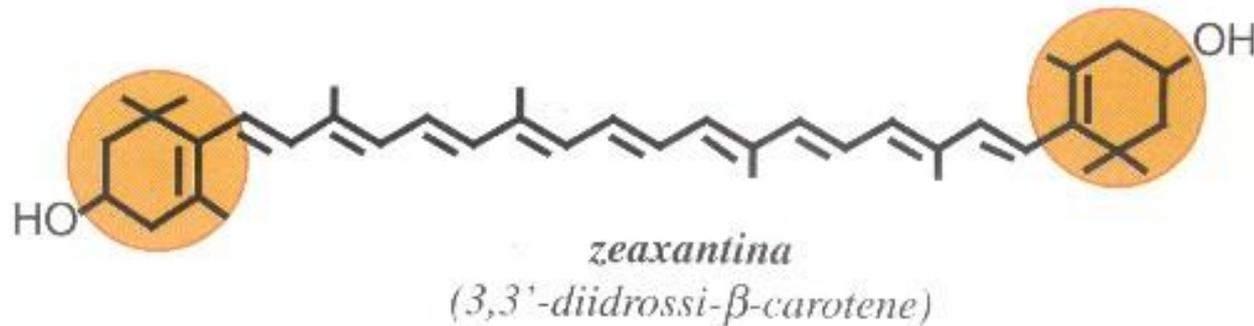
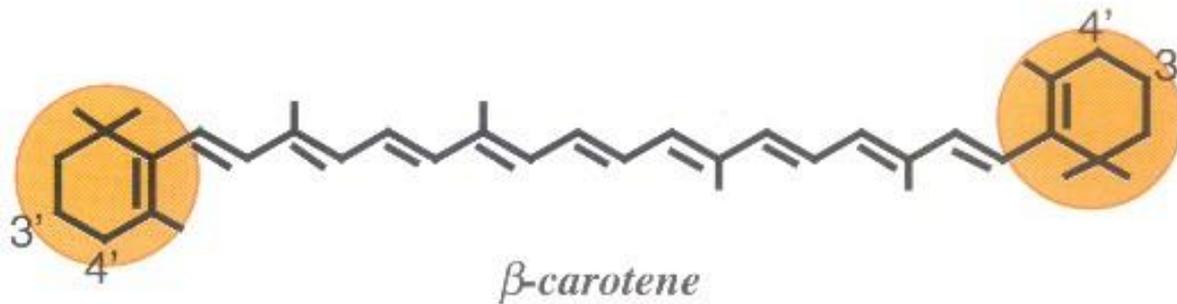
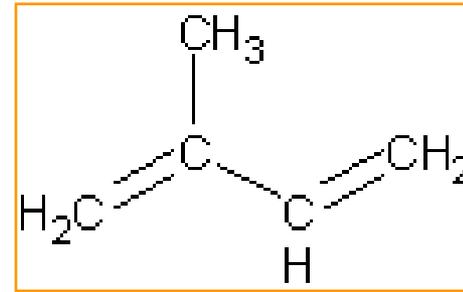
La vitamina D è insolubile in H₂O per cui è trattenuta dall'organismo

TERPENI =

6 unità di **isoprene**

Caroteni

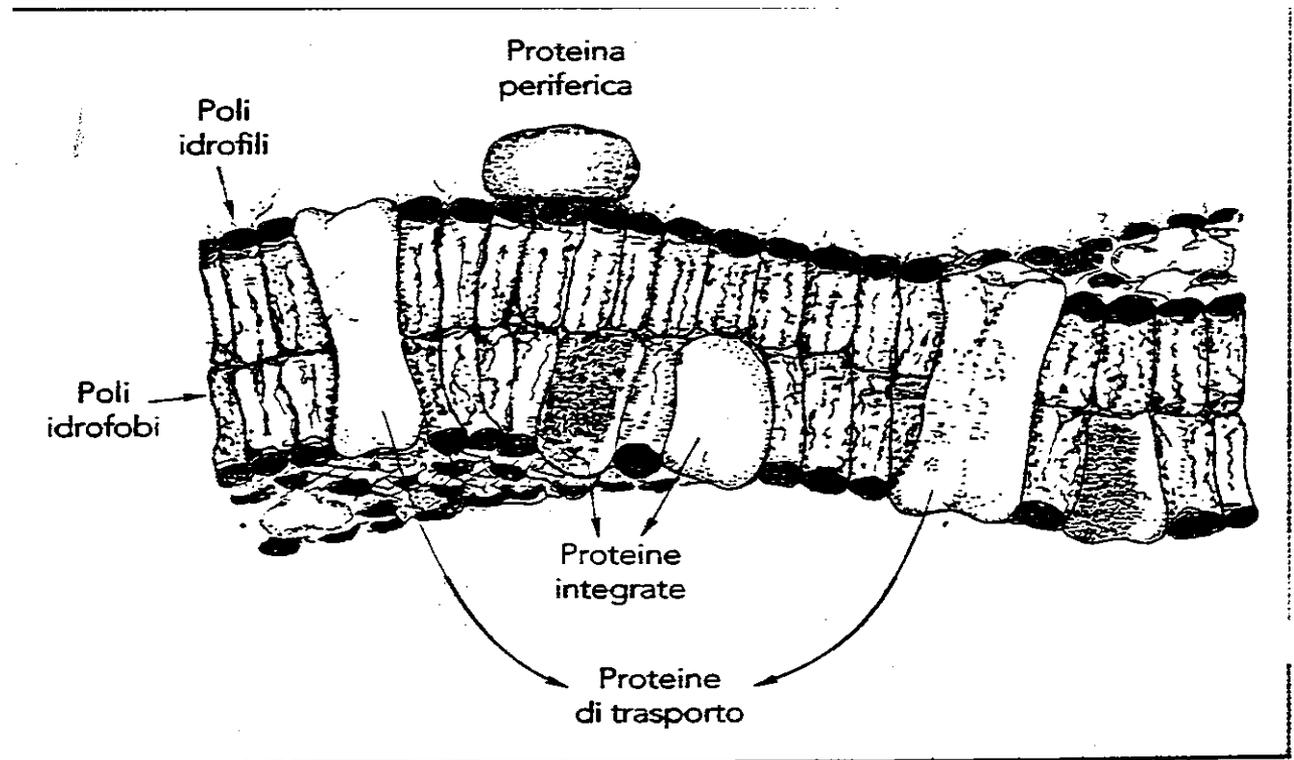
Xantofille



MEMBRANA CELLULARE

- Le membrane regolano i flussi di metaboliti e ioni fuori e dentro i compartimenti cellulari
- Tutte le membrane biologiche hanno la stessa organizzazione molecolare di base:

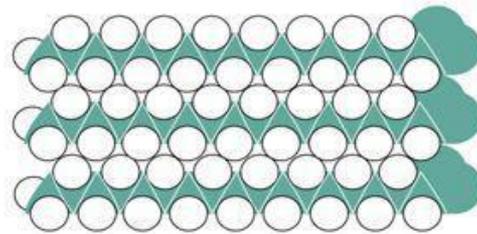
Doppio strato di fosfolipidi nei quali sono incluse le proteine



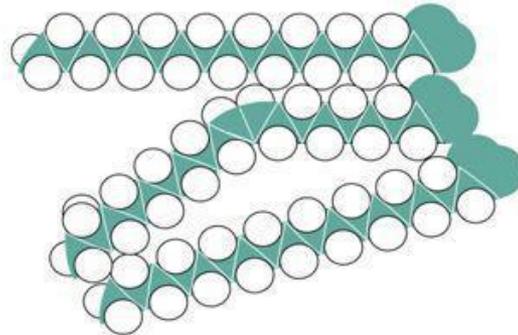
Viscosità delle membrane cellulari

- I lipidi delle membrane cellulari sono in uno stato semi-ordinato (né altamente fluido né cristallino) e cambiano la loro fluidità, in funzione della temperatura, in modo discontinuo.

assumere la giusta fluidità alle temperature dei habitat (fenomeno dell' **omeoviscosità**)



Solo lipidi saturi



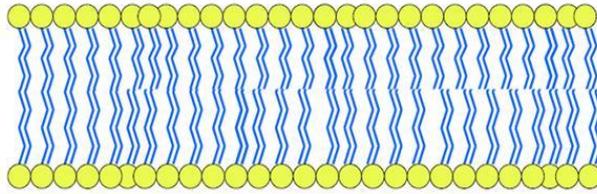
Un lipide con un doppio legame

La presenza di grassi insaturi rende più fluida la membrana

Ripiegamento della catena :
Struttura più aperta , minore
interazione fra le catene, notevole
libertà di movimento

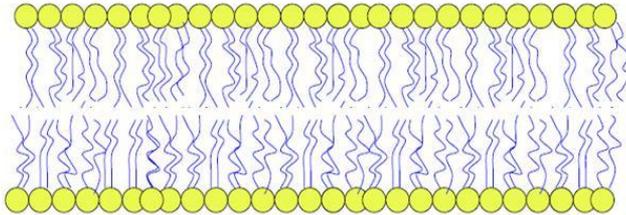
2 Stati fisici:

Gel semi cristallino



FASE CRISTALLINA o LIQUIDO-ORDINATA (I_o)

Fluido



FASE LIQUIDO-CRISTALLINA

Temperatura di transizione

Temperatura specifica per ogni lipide per il **passaggio di fase**.

Al di sotto della temp di transizione il doppio strato si trova allo stato di gel

- Il passaggio allo stato di gel determina una stasi della maggior parte delle attività di membrana

Nella fase fluida c'è maggiore mobilità nel doppio strato.

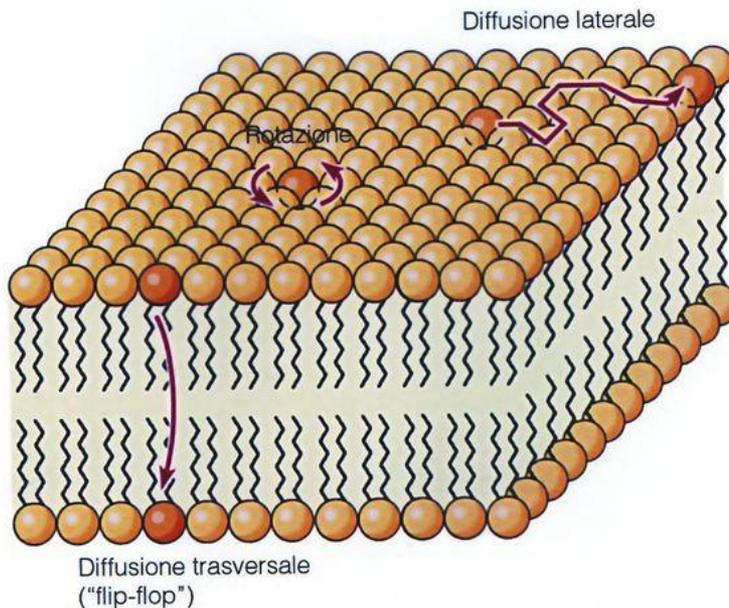
Allo stato cristallino le catene idrocarboniose presentano una disposizione rigida, parallela alla perpendicolare della superficie della membrana.

Nelle membrane tilacoidali del cloroplasto e creste mitocondriali c'è un'alta proporzione di acidi grassi insaturi nel doppio strato che consente il movimento laterali di particolari molecole (chinoni) essenziali per lo svolgimento della fotosintesi e respirazione

DINAMICA dei fosfolipidi di membrana

- **Diffusione laterale** è un movimento rapido

- **Diffusione trasversale** è un movimento lento



- ✚ Il **movimento da un foglietto all'altro** («flip-flop») è difficoltato dal carattere anfipatico del lipide e quindi ha bassa probabilità di avvenire.
- ✚ Può essere facilitato da appositi enzimi («flippasi»)

L'ASSORBIMENTO TRANS-MEMBRANA

è caratterizzato da:

- **Selettività** → alcuni el minerali sono assorbiti di preferenza
- **Accumulo** → conc interna > conc esterna
- **Genotipo** → differenze fra le specie nell'assorbimento ionico

*La membrana cellulare rappresenta la barriera alla diffusione e scambio di ioni e dove si esprime la **selettività***

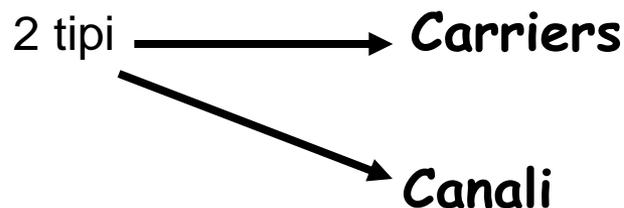
I processi di trasporto ionico possono avvenire in 2 modi:

1. **Trasporto non mediato** = diffusione semplice

- Molecole non polari, O₂, CO₂, H₂O
- la forza trainante è il gradiente di potenziale chimico

2. **Trasporto mediato**

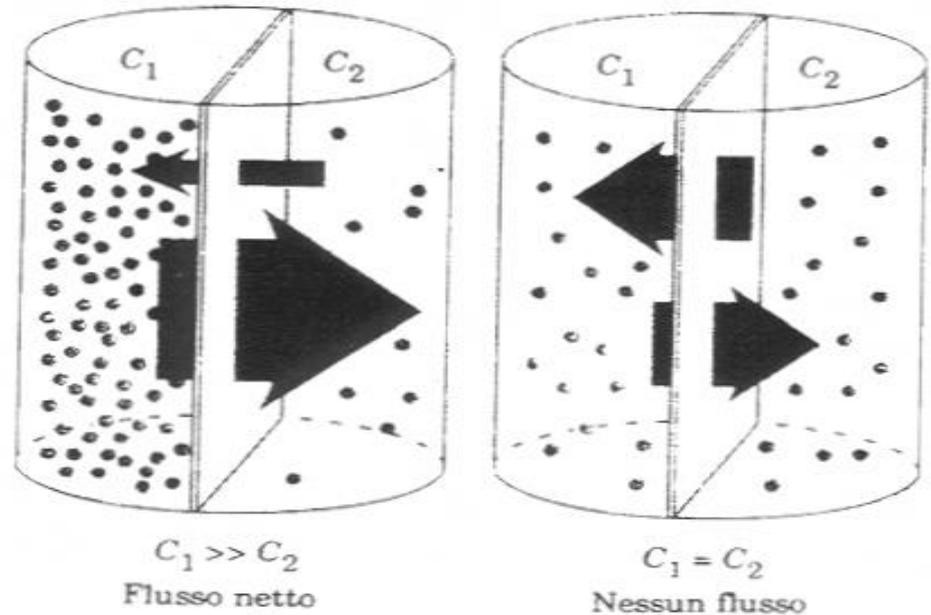
Le molecole polari o troppo grandi vengono trasportate tramite molecole proteiche dette trasportatori.



Attraverso una semplice membrana semipermeabile il flusso avviene come **processo spontaneo** che tende a stabilire l'**equilibrio** nei 2 comparti.



DIFFUSIONE



Nel caso di **molecole neutre** il flusso avviene secondo gradiente chimico o di concentrazione da C_1 a C_2 dove $C_1 > C_2$.

Nel caso di **ioni**, oltre la concentrazione si considera la carica elettrica .

Il flusso avviene secondo gradiente elettrochimico

Forze agenti sugli ioni

- Gradiente di Concentrazione
- Campo Elettrico

Energia chimica

è l'energia contenuta in un gradiente di concentrazione

Energia elettrica

è l'energia dovuta alle cariche in un campo elettrico

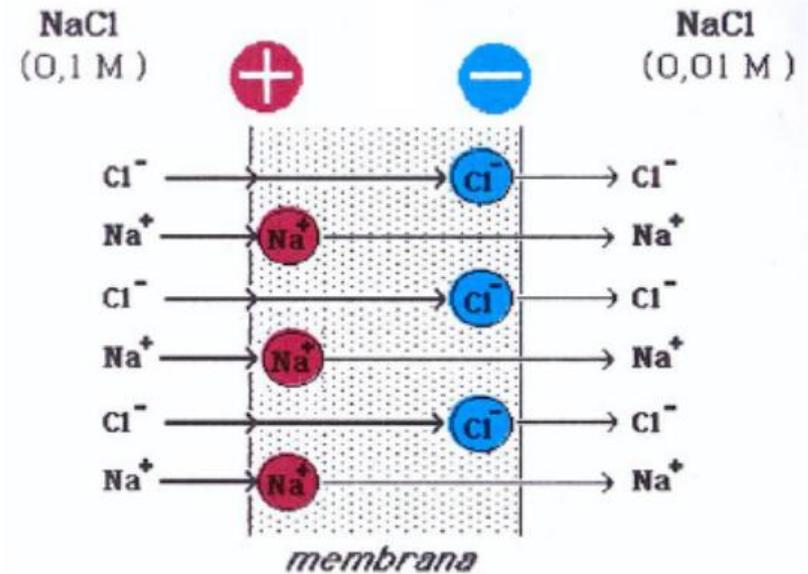
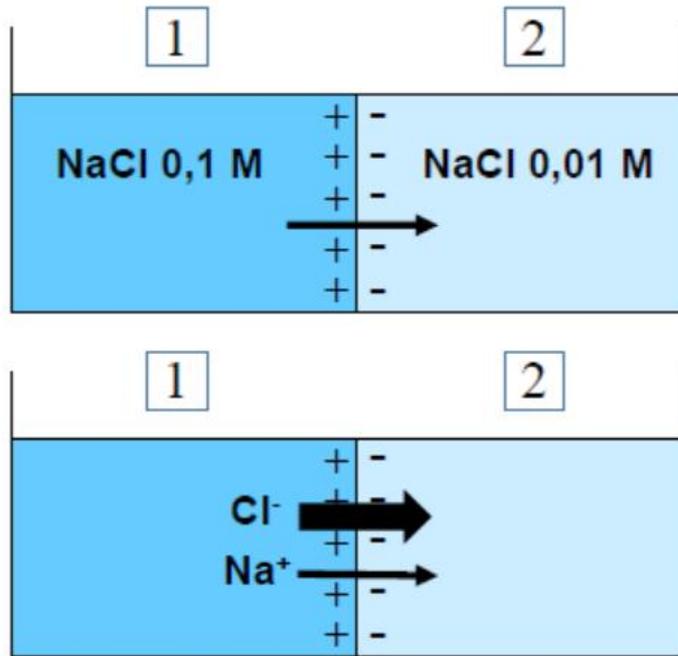
Fenomeni elettrici di membrana

Potenziale di diffusione

Il potenziale di diffusione è quella differenza di potenziale che si genera a cavallo di una membrana come conseguenza

- della ineguale distribuzione di ioni sui due versanti della membrana, quindi dai gradienti di concentrazione tra i due ambienti separati alla membrana
- della diseguale permeabilità agli ioni da parte della membrana stessa

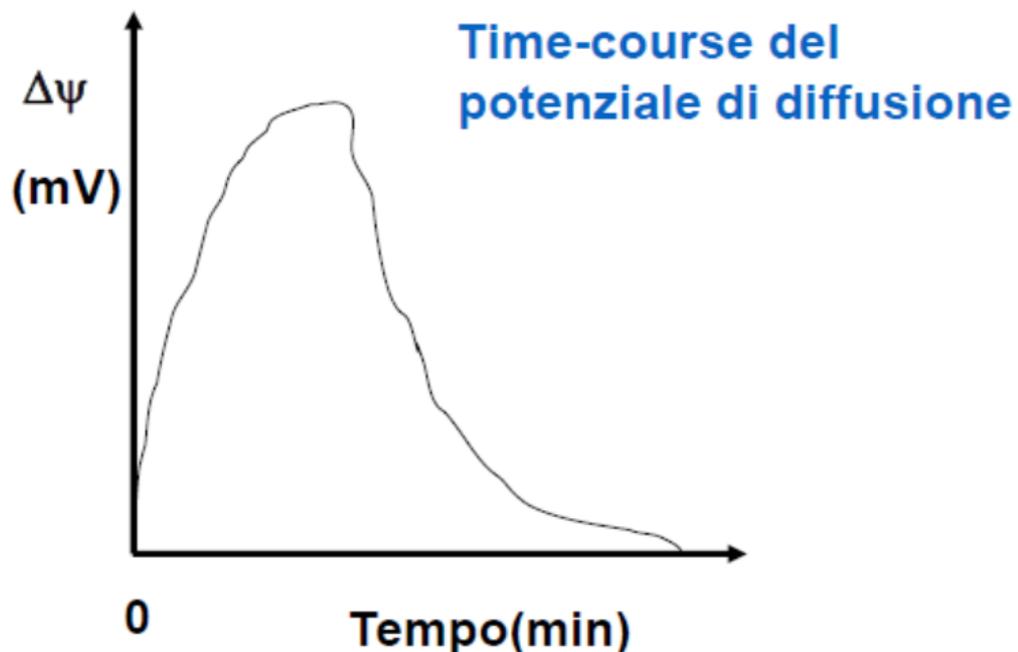
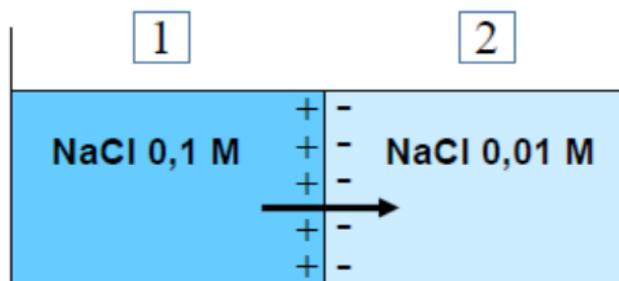
La membrana è permeabile sia al Na^+ che al Cl^- ma $P_{\text{Cl}^-} > P_{\text{Na}^+}$.



Gli ioni Cl^- e Na^+ sono spinti da un uguale gradiente di concentrazione ad entrare in membrana, ma procedono, nel suo spessore, a velocità diverse. Infatti, lo ione avente permeabilità maggiore attraverso la membrana tende a passare prima attraverso di essa. Ciò crea separazione di cariche e quindi un potenziale di diffusione tra i due versanti della membrana, ossia una differenza di potenziale conseguente alla diffusione di ioni a diversa permeabilità

- *La differenza di potenziale accelera il flusso del Na^+ e rallenta quello del Cl^-*
 - *gli effetti delle diverse permeabilità degli ioni vengono compensate*
- I due flussi netti di Na^+ e Cl^- dal compartimento 1 al compartimento 2 sono uguali.*

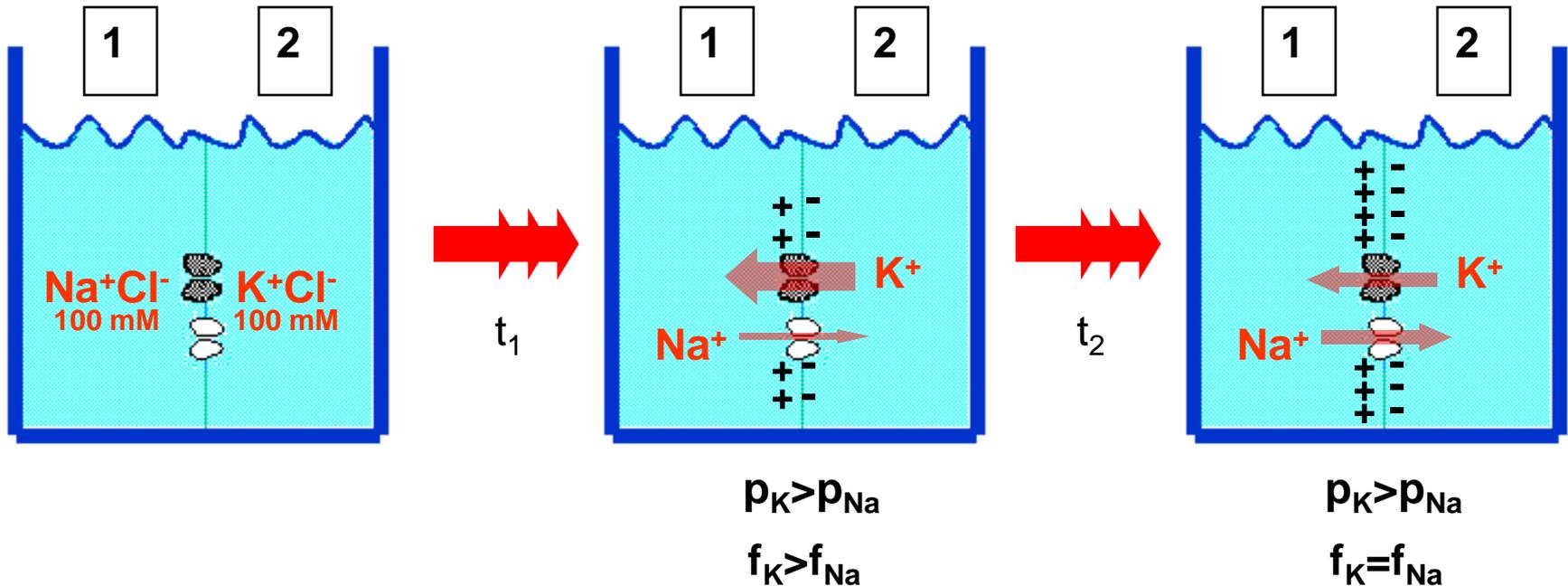
Potenziale di diffusione



Nel tempo con il procedere della diffusione di NaCl dal compartimento 1 al compartimento 2, il gradiente di concentrazione si dissipa ed il potenziale di diffusione che da esso dipende si azzera.

GENESI DI UN POTENZIALE DI DIFFUSIONE

Si genera quando la membrana è permeabile in misura diversa alle varie specie ioniche



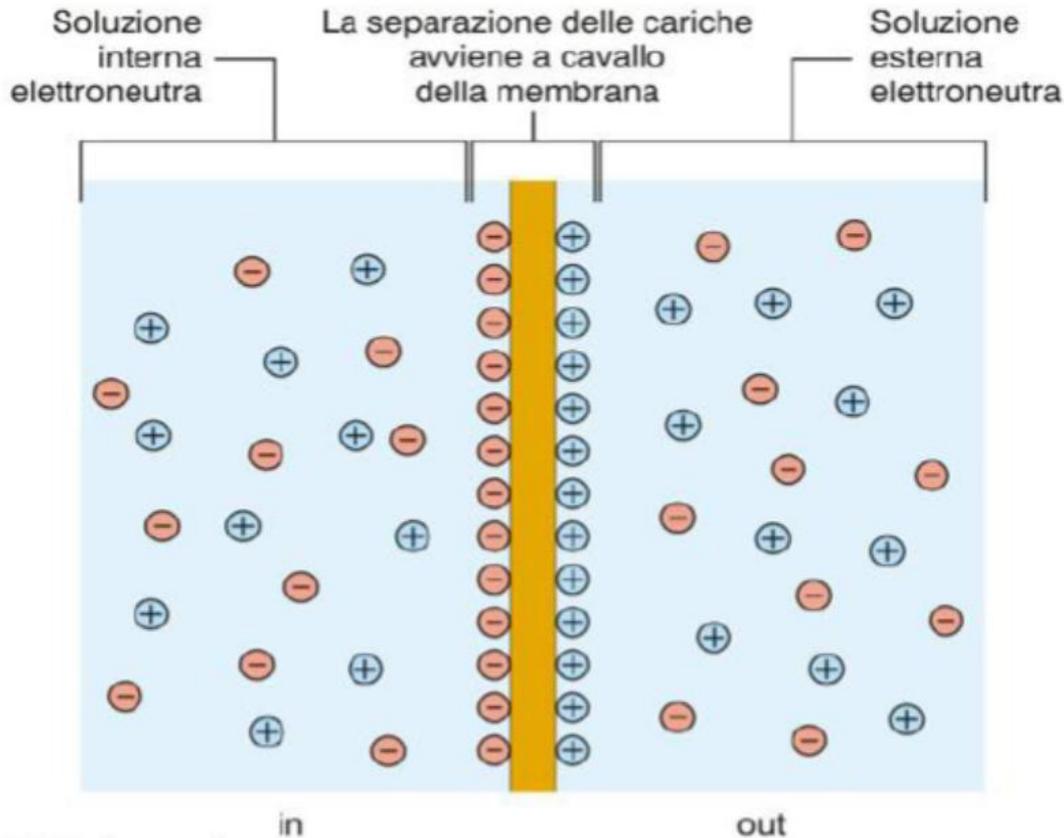
Il suo raggiungimento comporta:

Equilibrio elettrico ma squilibrio elettrochimico

Flusso netto non nullo delle varie specie ioniche

Un potenziale di diffusione non si mantiene indefinitivamente

Potenziale di diffusione



© 2006 edi.ermes milano

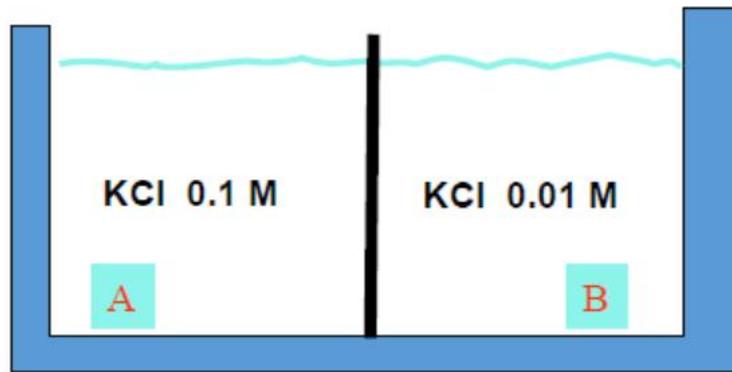
Occorre tenere ben presente che:

la separazione di cariche avviene solo a cavallo della membrana mentre la soluzione esterna alla membrana contenuta nel compartimento 1 e nel compartimento 2 è elettroneutra.

Diversa permeabilità delle varie specie ioniche

Potenziale di equilibrio

Se attraverso la membrana la specie ionica permeante è soltanto una, allora la differenza di potenziale ai due lati della membrana è un potenziale di equilibrio.



La membrana è permeabile solo a K^+

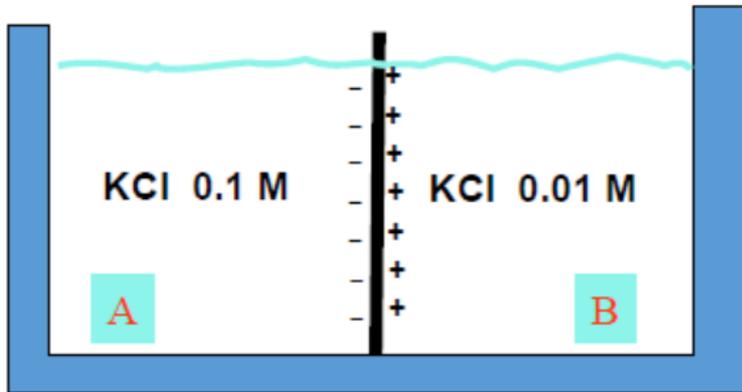
Consideriamo un sistema a due compartimenti separati da una membrana.

- K^+ tende a passare dal compartimento A al compartimento B
- avviene una separazione di cariche
- che ostacola l'ulteriore diffusione di ioni K^+ da A a B

Si genera una differenza di potenziale elettrico detto



potenziale di equilibrio di Nerst
per gli K^+ a cavallo della membrana.



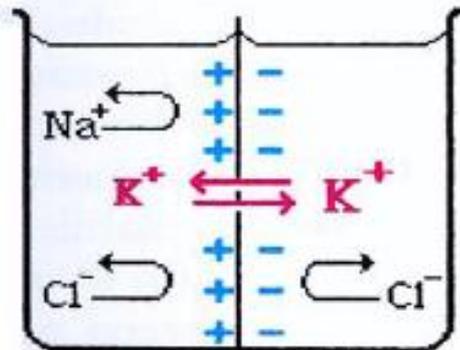
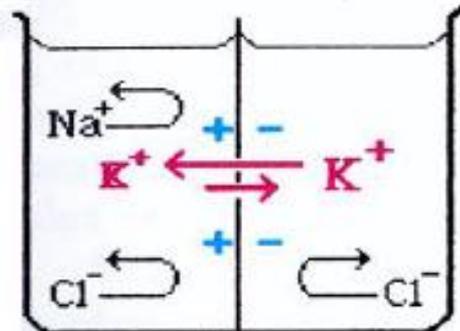
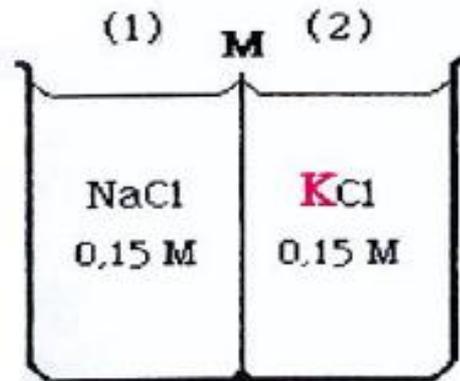
La membrana è permeabile solo a K^+

Il potenziale di equilibrio si genera quando la membrana è selettivamente ad una sola specie ionica.

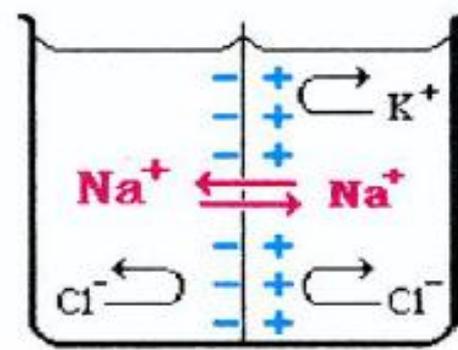
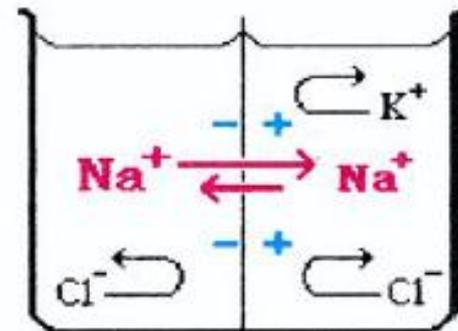
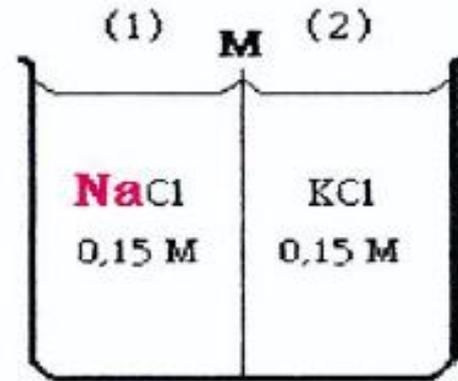
Lo ione mobile permea non seguito da un controione, con ciò creando una massima separazione di cariche e una differenza di potenziale che si oppone alla diffusione. Più elevata è la differenza di concentrazione dello ione mobile ai due lati della membrana maggiore è la differenza di potenziale.

Due esempi di potenziale di equilibrio

membrana permeabile solo al K^+

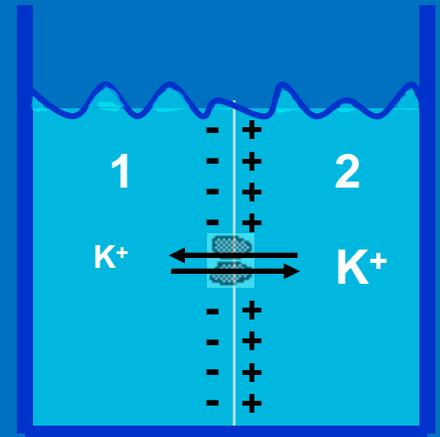


membrana permeabile solo al Na^+



Il potenziale di equilibrio può essere calcolato dall'Equazione di Nernst

$$E = \frac{RT}{zF} \times \ln\left(\frac{[C]_1}{[C]_2}\right)$$



R = 8.3 J/mol °K = 1.98 cal/mol °K (cost. dei gas)

T = 293 °K (20 °C)

z = +1 (per Na+, K+, H+ etc)

z = -1 (per Cl-)

z = +2 (per Ca²⁺ etc)

F = 96,500 coulomb (costante di Faraday)

$$E = 58mV \times \text{Log}_{10}\left(\frac{[C]_1}{[C]_2}\right)$$

Potenziale di equilibrio

Equazione di Nerst

$$\Delta\psi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[C]_1}{[C]_2} \quad \text{Equazione di Nerst}$$

Il potenziale di equilibrio di uno ione è quella differenza di potenziale elettrico necessaria a mantenere in equilibrio concentrazioni differenti della specie ionica considerata.



L'equazione di Nerst permette di calcolare il potenziale di equilibrio di uno ione a partire dalle sue concentrazioni.



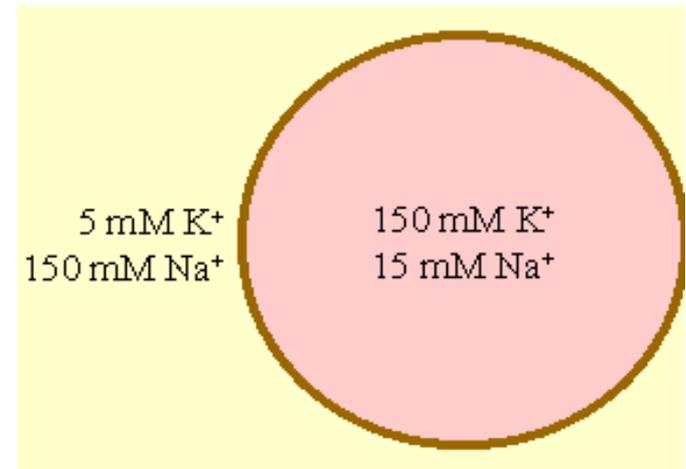
L'equazione di Nerst si applica singolarmente a ciascuna specie ionica.

Un esempio pratico

Supponendo che la membrana di una cellula sia permeabile solo al K^+ , calcolare il potenziale di membrana

$$E = 58mV \times \text{Log}_{10} \left(\frac{[C]_{est}}{[C]_{int}} \right)$$

una cellula



$$E = \frac{58}{1} \cdot \log \frac{5}{150} = 58 \cdot (-1.48) = -86 mV$$

Confronto tra potenziale d'equilibrio e di diffusione

Potenziale di equilibrio:

Le specie ioniche diffusibili sono all'equilibrio elettrochimico (vale l'equazione di Nernst)

Il potenziale di membrana coincide con il potenziale di equilibrio di ciascuna specie ionica diffusibile ($V_m = E_i$)

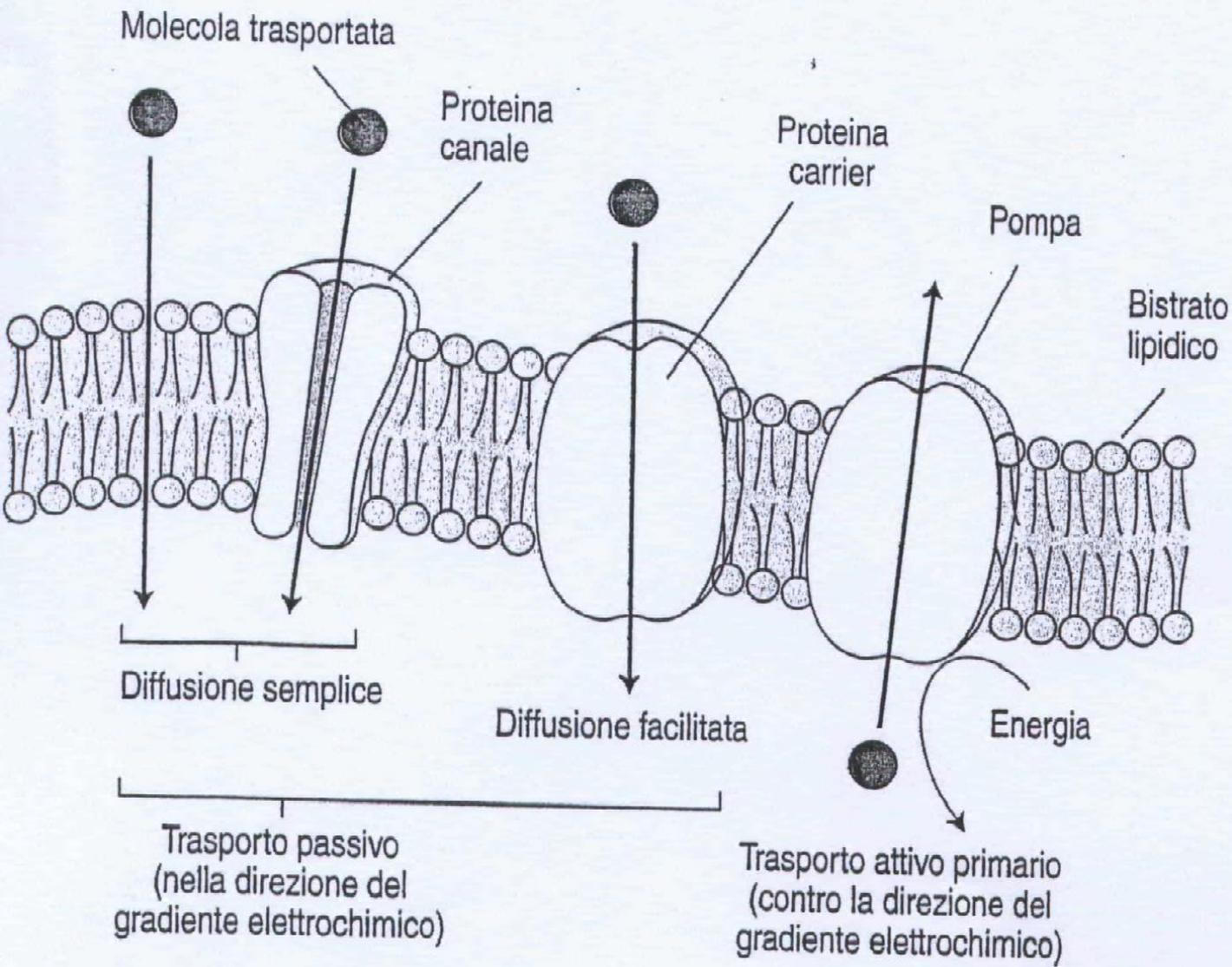
Il potenziale di equilibrio si mantiene indefinitamente

Potenziale di diffusione:

Le specie ioniche diffusibili **non** sono all'equilibrio elettrochimico (non vale l'equazione di Nernst)

Il potenziale di membrana **non** coincide con il potenziale di equilibrio di alcuna delle specie ioniche diffusibili ($V_m \neq E_i$)

Il potenziale di diffusione non si mantiene indefinitamente

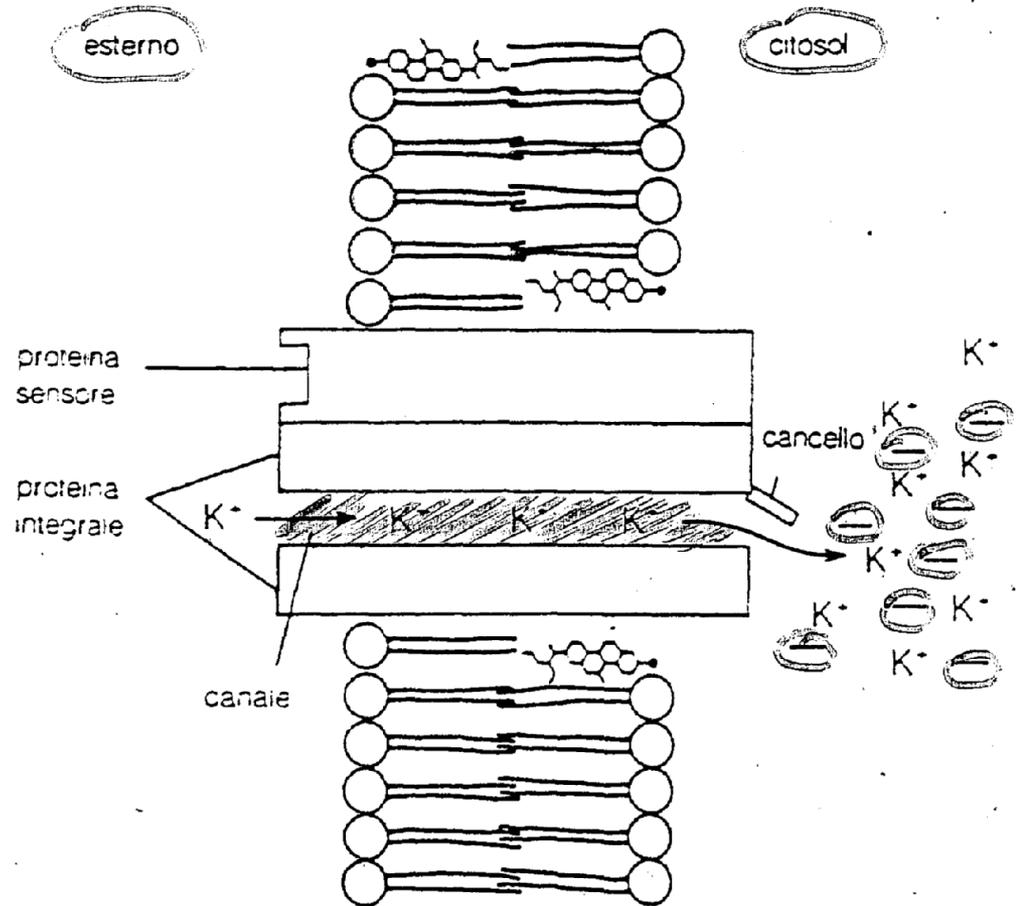


TRASPORTO MEDIATO

1. I canali ionici sono
proteine
transmembrana che
fungono
da pori *selettivi*.

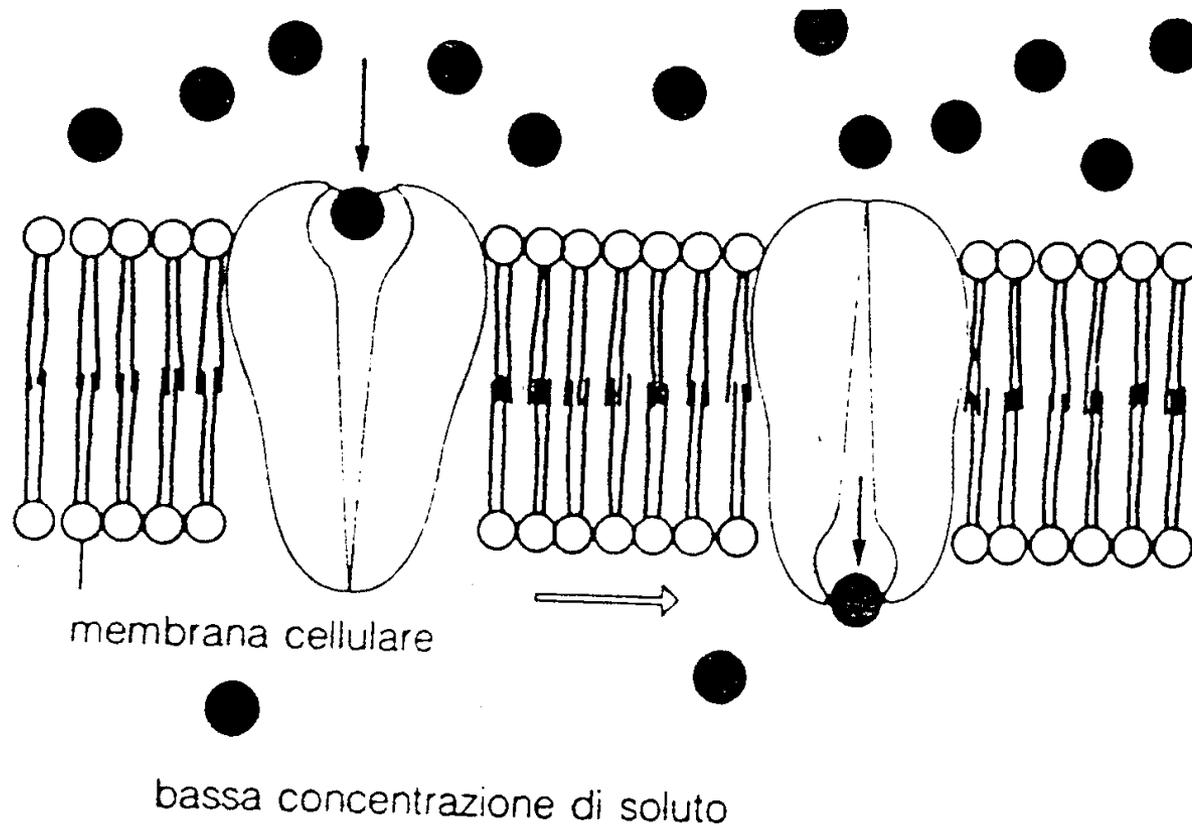
La specificità del trasporto
dipende da:

- Ampiezza del poro
- Densità di cariche
di superficie allineate
all'interno



Sono importanti nei processi in cui è richiesto un
rapido trasporto di soluti a basso p.m.

2. La teoria del trasporto mediato da **carriers** si basa sulla possibilità di **modificazioni strutturali** delle molecole proteiche inserite nella membrana.



E' un trasporto passivo,

termodinamicamente

favorito ma la

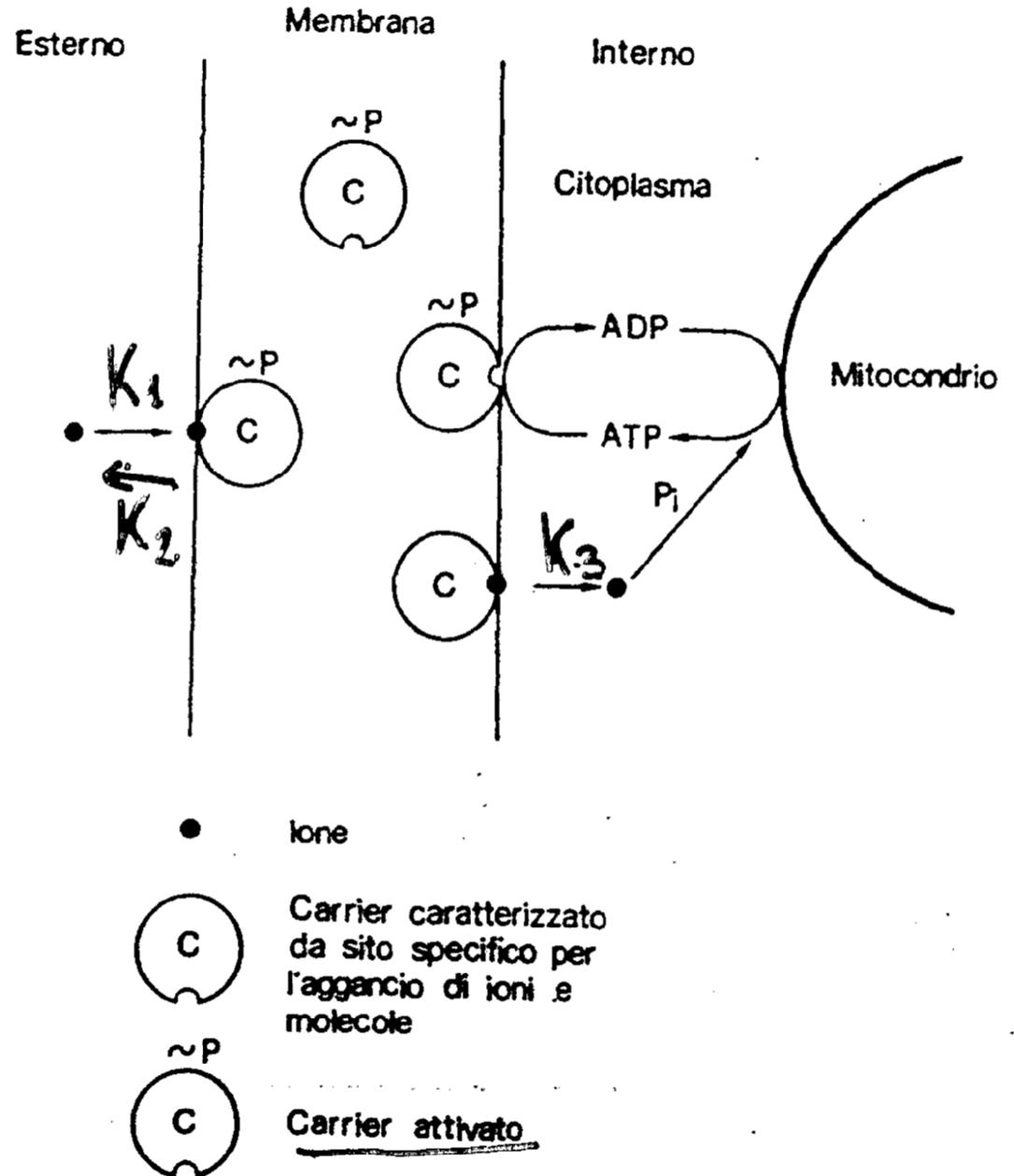
complessazione selettiva

di uno ione con il suo

carrier specifico è

collegata alla

disponibilità di energia.



Il TRASPORTO ATTIVO

- avviene contro gradiente elettrochimico e deve essere associato all'idrolisi di ATP

Il rilascio di energia dall'ATP guida un processo meccanico:

Trasporto di ioni H^+ verso l'esterno

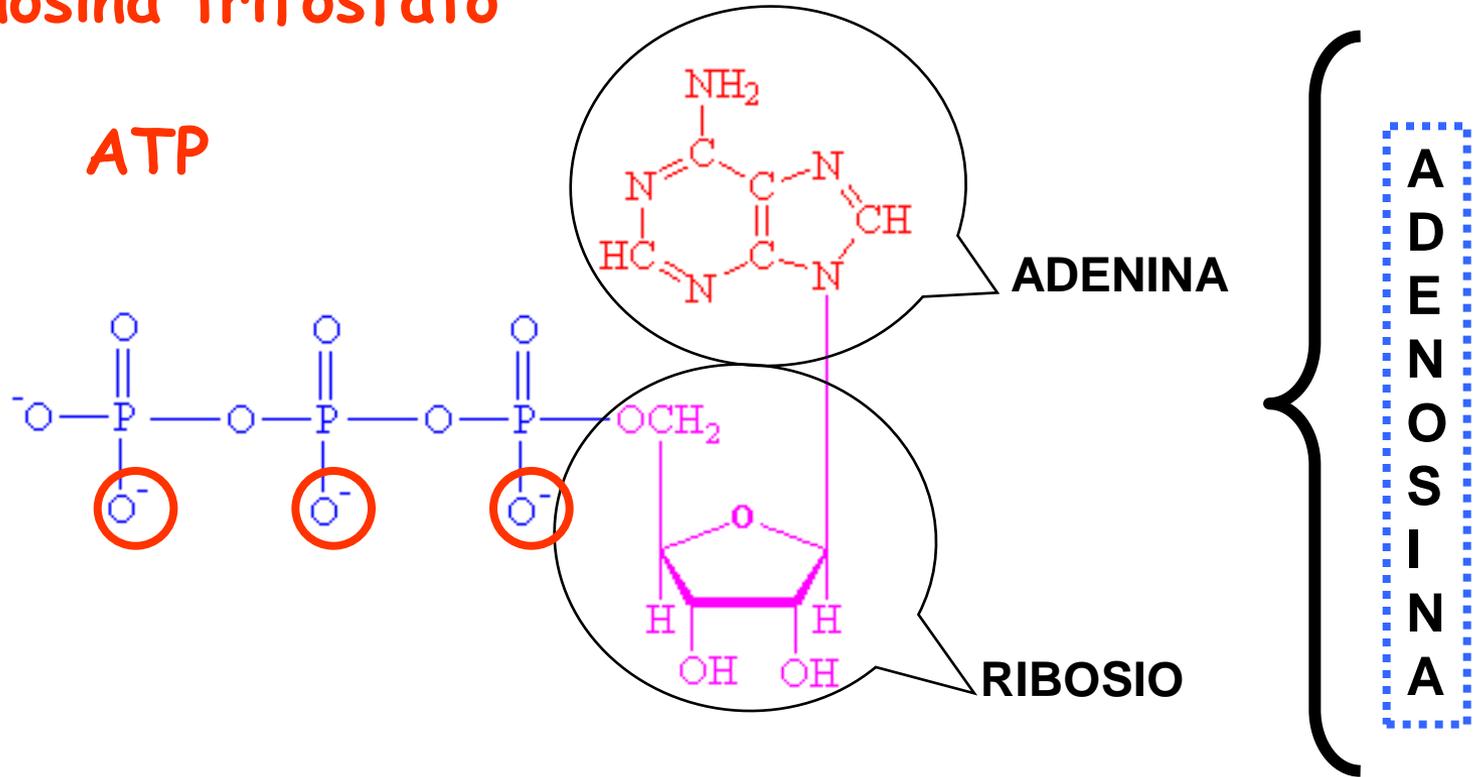
L'**ATPasi** è l'enzima che idrolizza l'ATP, trasferendo gli H^+ all'esterno è definita **pompa protonica**.

- Gli H^+ derivano dall' H_2O
- Il flusso di H^+ genera:

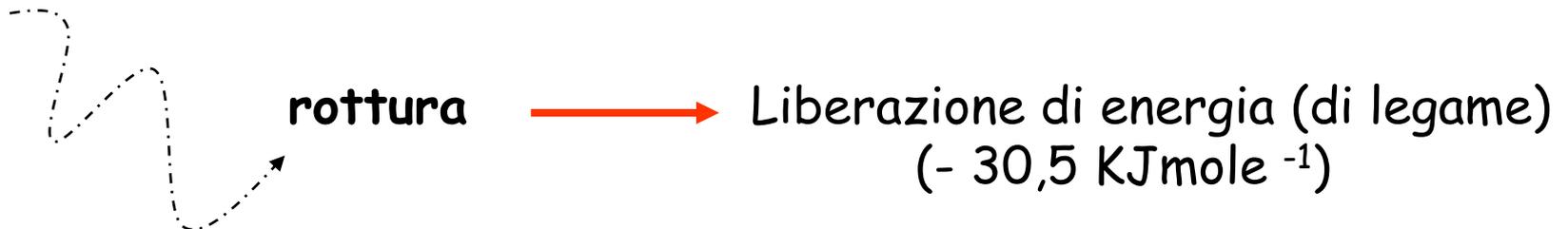


1. Separazione di cariche elettriche: H^+ e OH^-
2. Gradiente di pH \longrightarrow l'esterno è + acido
l'interno è + basico

Adenosina trifosfato



Molecola altamente instabile per la presenza di 3 cariche – ravvicinate



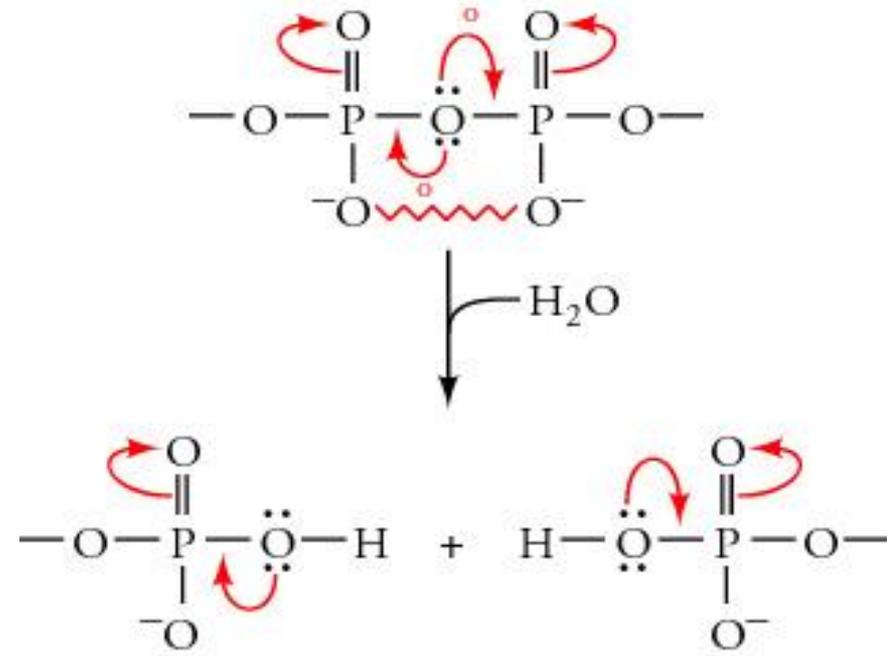
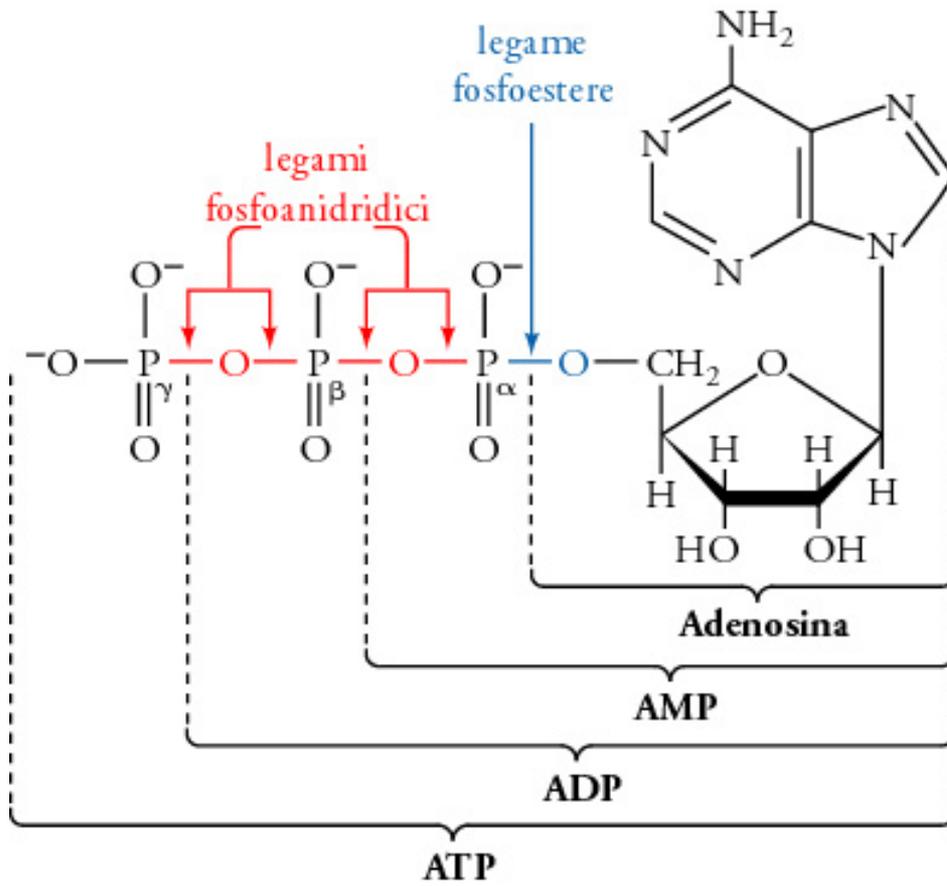
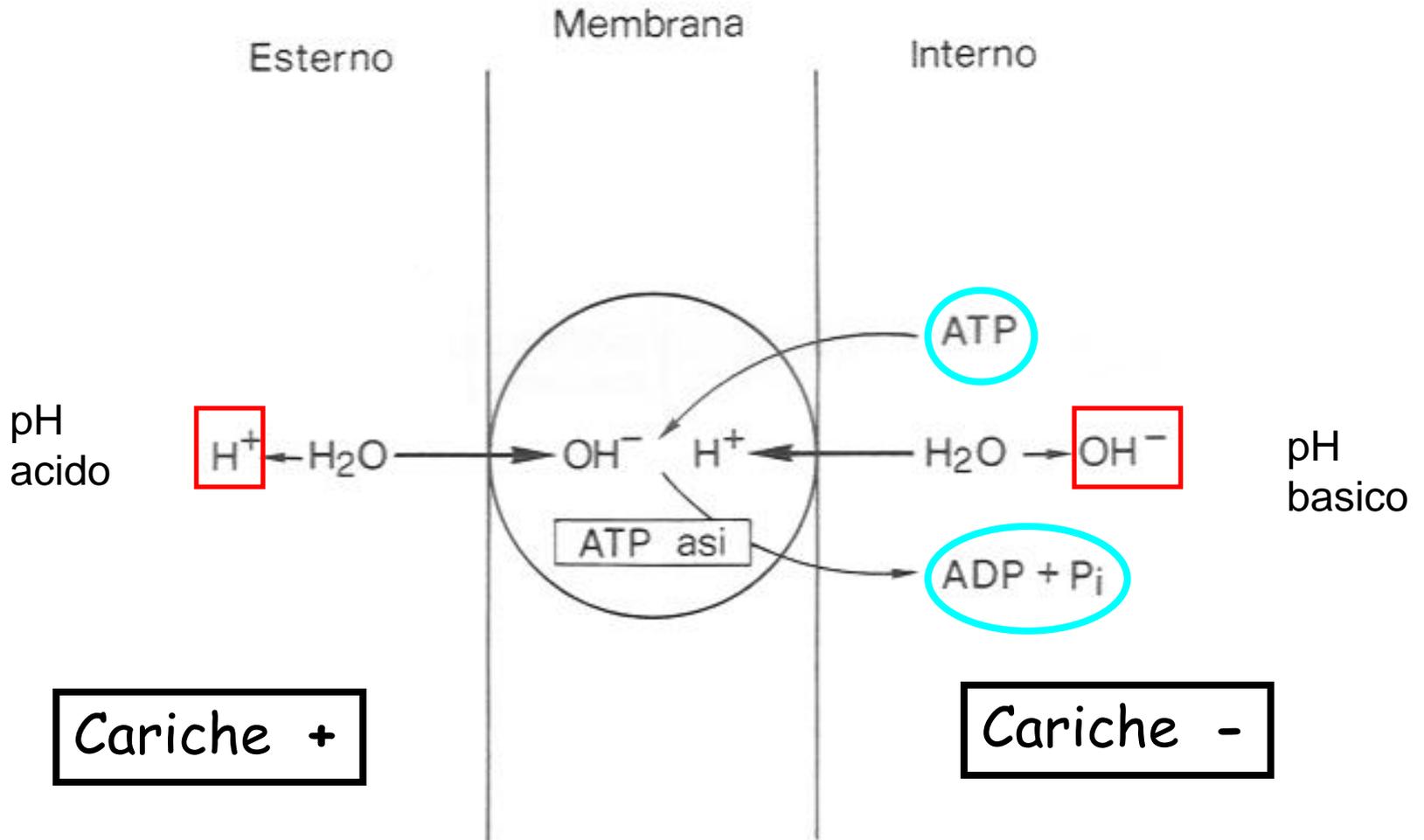


Figura 13.4

I legami anidride dell'ATP sono ad alta energia
 La loro rottura porta a forti riduzioni di en.libera
 del sistema con un

$$\underline{\Delta G \text{ di idrolisi}} = - 30,5 \text{ kJ/mole o} \\ - 7,4 \text{ Kcal/mole}$$

Le **risonanze** in competizione e le **repulsioni elettriche** fra i gruppi fosforici diminuiscono la stabilità della fosfoanidride rispetto ai suoi prodotti di idrolisi



La separazione di cariche e l'alterazione del pH citoplasmatico può essere solo una situazione transitoria:



Viene favorito l'**ingresso di cationi**: Cariche +
per compensare l'efflusso di H^+



Gli **anioni** entrano sfruttando il gradiente di pH

- Scambio con OH^- presenti all'interno:

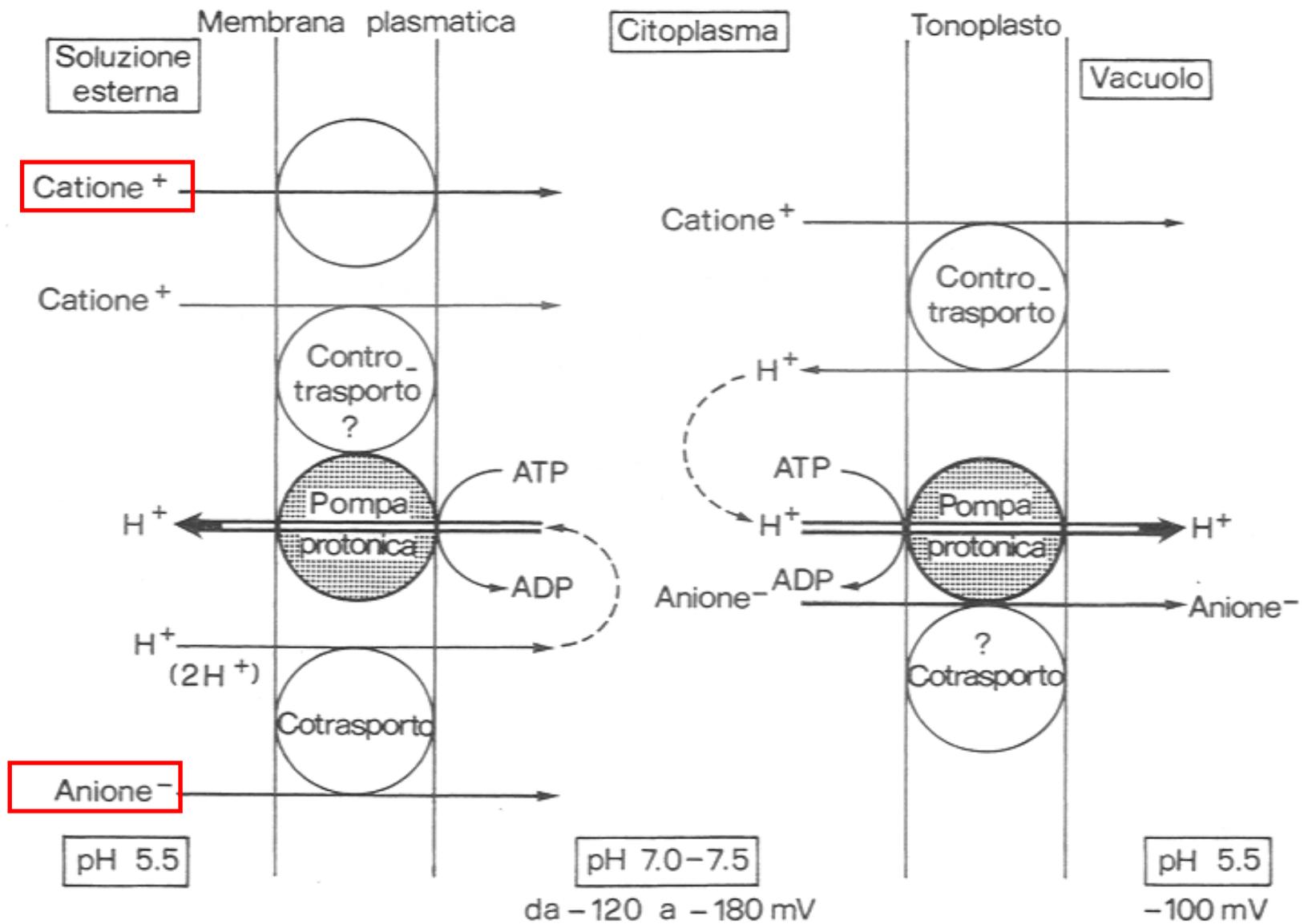
Antiporto *Anione / OH^-*

- Accompagnandosi a H^+ che tendono a rientrare:

Simporto *Anione / H^+*

- La presenza di carriers regola la selettività e la velocità del trasporto

- Il **trasporto attivo degli H^+** verso l'esterno è detto **I^{ario}** perché dipende direttamente dall'idrolisi dell'ATP Il **trasporto ionico è attivo II^{ario}**



Direzione opposta della pompa protonica fra citoplasma e tonoplasto

ASPETTO CINETICO del trasporto RADICALE

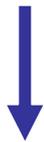
I trasportatori sono assimilabili alla classe degli enzimi

presentano un effetto di saturazione:

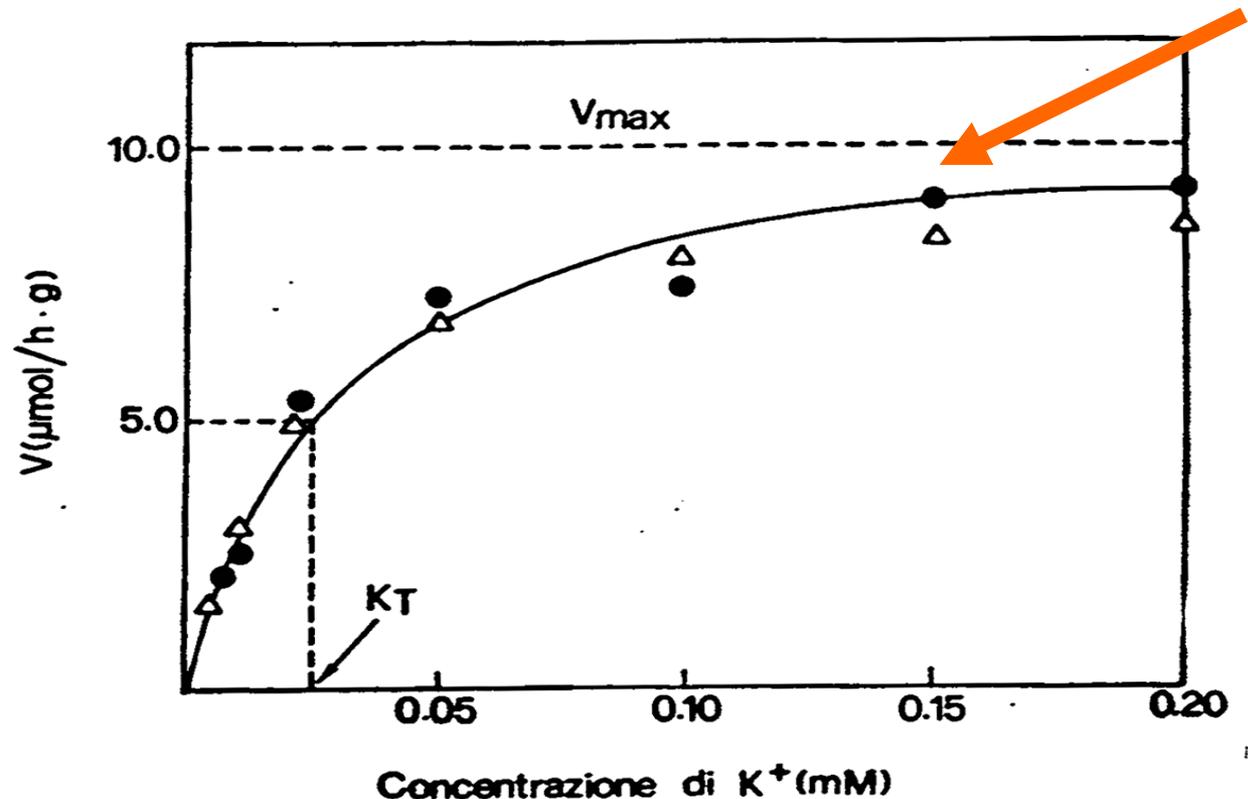
l'assorbimento aumenta in modo esponenziale fino a un massimo:

velocità massima di assorbimento.

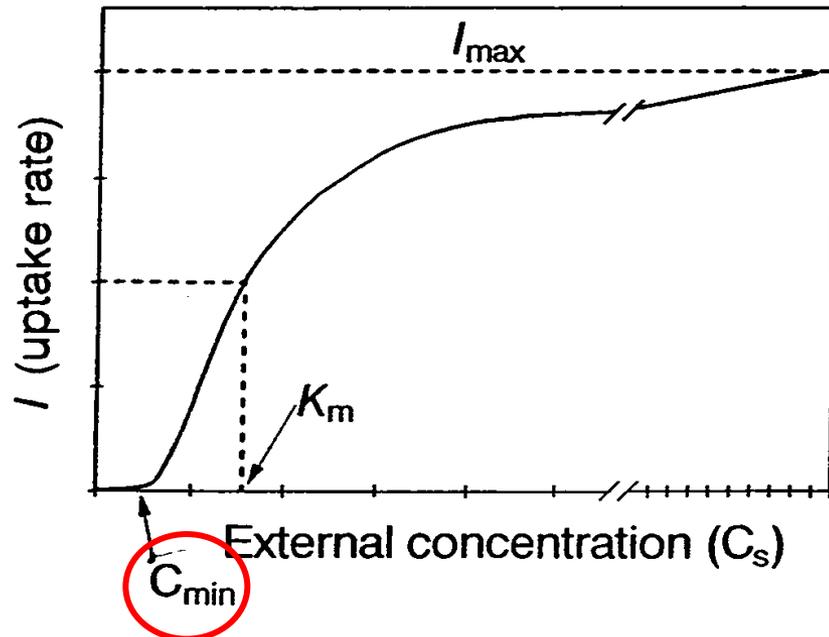
Non si assiste poi a un ulteriore aumento di velocità del trasporto:



i siti dei carriers per l'aggancio degli ioni sono saturati.



Barber ha considerato che l'**assorbimento netto radicale** delle specie ioniche è il risultato di un **Influsso e un Efflusso** e introduce il concetto di **C_{min} = concentrazione minima** necessaria di un elemento all'esterno affinché ci sia assorbimento.



$$I = \frac{I_{max} (C_s - C_{min})}{K_m + (C_s - C_{min})}$$

C_{min} = conc più bassa della soluzione del suolo alla quale le radici possono ancora assorbire nutrienti - definisce i gradienti di diffusione nella rizosfera

In genere **C_{min} < 5 μM** e dipende

condizioni metaboliche
tipo di nutriente

I valori di **C min** sono importanti ai fini della nutrizione radicale:

Nel caso di	MAIS	ORZO
per	C min (μM)	C min (μM)
K⁺	2	1
PO₄²⁻	0.2	0.1

**L'orzo è
meno esigente**

Le cinetiche di Michaelis-Menten e Barber non sono valide nel caso di
elevate concentrazioni ioniche all'esterno

La cinetica di assorbimento è fortemente influenzata dallo **stato nutrizionale** della pianta

K Content ($\mu\text{mol g}^{-1}$ fresh wt)	K ⁺ Influx ($\mu\text{mol g}^{-1}$ fresh wt h ⁻¹)
20.9	3.05
32.1	2.72
47.9	2.16
57.8	1.61

“From Glass and Dunlop (1979).”

All'**umentare** della concentrazione interna di K⁺



diminuzione dell'influsso di K⁺

*La regolazione tramite **feed-back** è essenziale per coordinare l'assorbimento dei nutrienti con la reale esigenza nutrizionale*

Plants grown at P concentration (μM)	P content (% dry wt)		I_{max} ($\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1} \times 10^{-14}$)	K_m (μM)
	Shoot	Root		
0.03 < C_{min}	0.22	0.23	17.6	1.6
0.3	0.34	0.30	16.9	1.7
3.0	0.59	0.56	6.5	1.2
30.0	0.66	0.90	3.7	1.0

^aBased on Jungk *et al.* (1990).

All'aumentare della conc di P :

***I max** decresce velocemente*

***Km** decresce lentamente nella pianta*

Regolazione con retroinibizione (feed-back):

- non c'è variazione di affinità per i siti dei carriers
- c'è variazione nel numero dei siti e
nella velocità di turnover dei carriers

Meccanismi che regolano l'assorbimento ionico radicale:

1) *Entità di Influsso* : numero dei siti di legame, affinità, vel di uptake

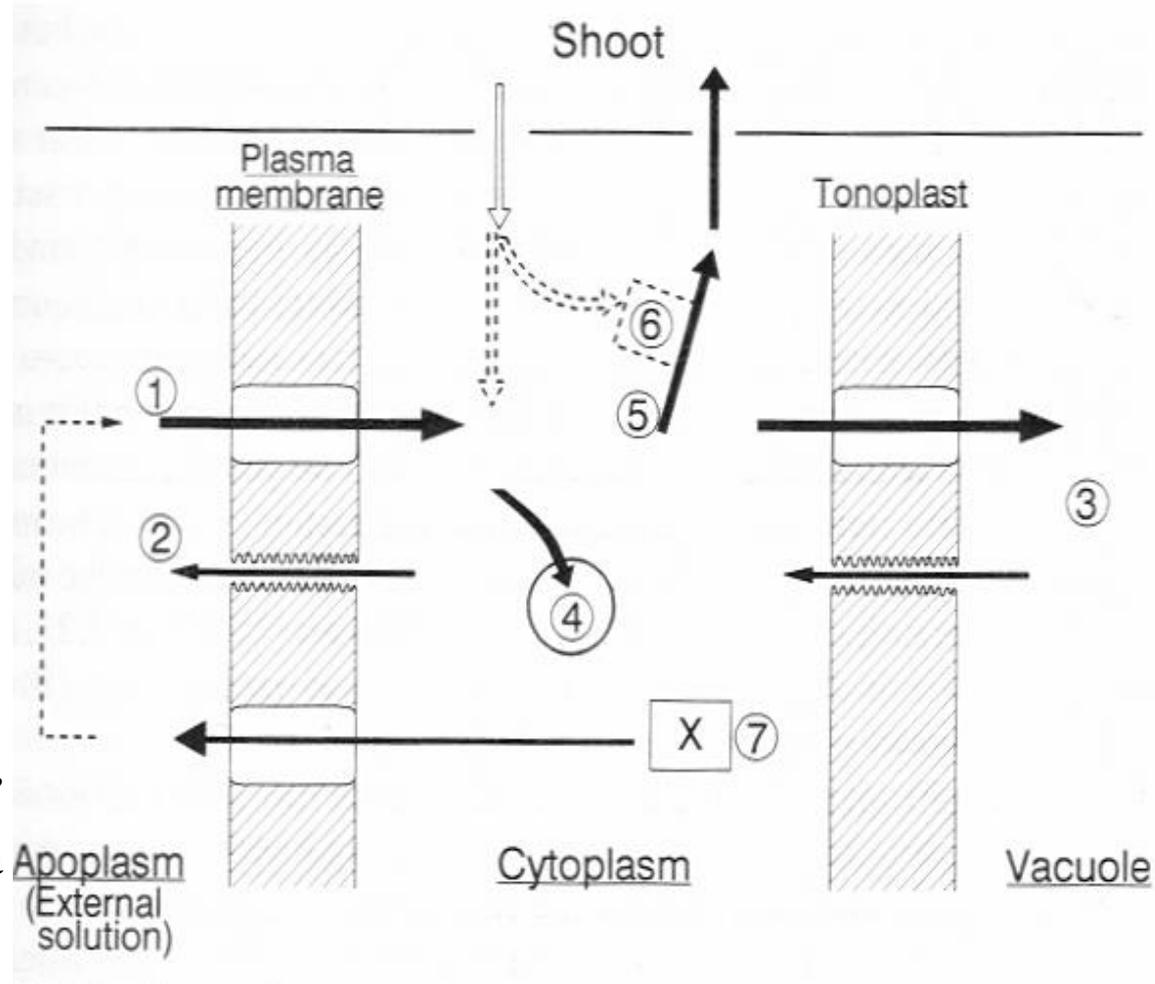
2) *Entità di Efflusso* :
conc. nel citosol , ioni e metaboliti

3) *Concentrazione vacuolare*

4) *Trasformazione e incorporazione*
del nutriente *in molecole organiche*
→ diminuzione conc citoplasmatica

5) *Trasporto xilematico alle foglie*

6) *Regolazione delle foglie tramite feed-back*



7) Escrezione di composti organici in seguito a carenze nutrizionali: ac organici, siderofori

Il rapporto tra **velocità di influsso e concentrazione interna** di un nutriente non dipende solo dal contenuto nelle radici.

Il controllo esercitato dalle foglie tramite feed-back positivo o negativo può influenzare notevolmente l'assorbimento radicale :

- un diverso rifornimento di zuccheri alle radici
- velocità diverse di caricamento dello xilema e conseguente esportazione radicale di nutrienti
- ritraslocazione di nutrienti dalle foglie alle radici:



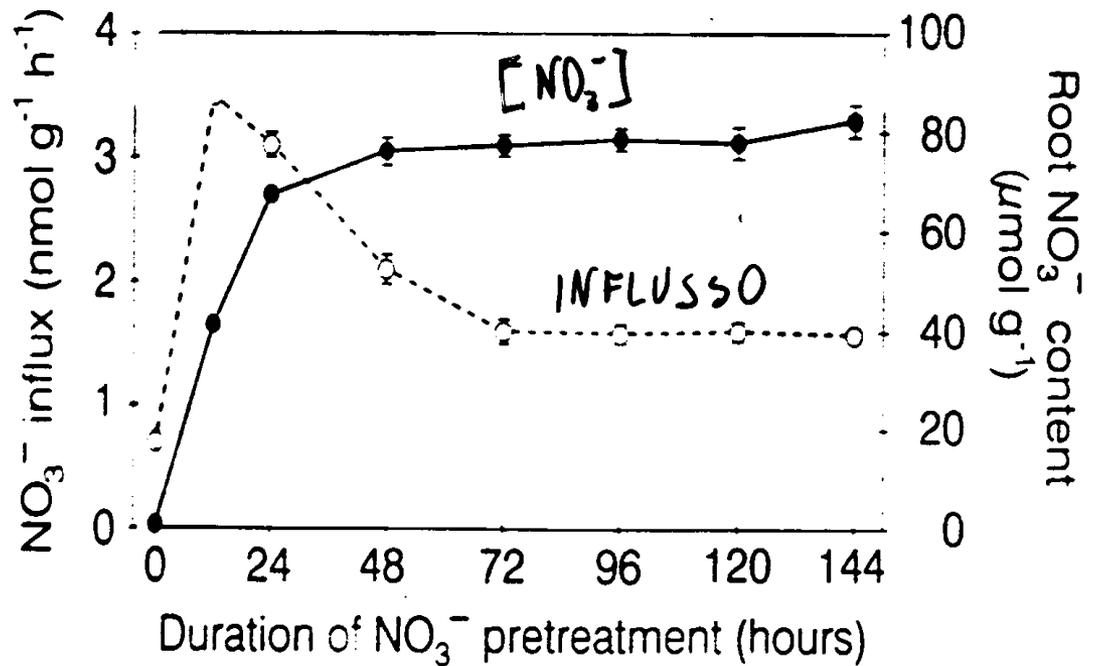
K e P in eccesso vengono ri inviati dalle foglie alle radici e costituiscono un **segnale di informazione** alle radici sullo stato nutrizionale delle foglie

L'uptake di NO_3^- è strettamente dipendente dal contenuto di N interno:

piante NO_3^- carenti



l'esposizione a NO_3^- → rapido aumento dell'influsso
aumento del contenuto di NO_3^- nelle radici →



FEED - BACK NEGATIVO

dovuto agli alti livelli di N ridotto (a.a., NH_4^+)

