

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
CERE

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 → libertà di rotazione

→ Numerose conformazioni

La *conformazione* + stabile è quella completamente *estesa*

→ sono ridotte al minimo le interferenze steriche per dimensione di gruppi

Acidi grassi insaturi

I = legami sono in CIS → Angolo rigido di 30°

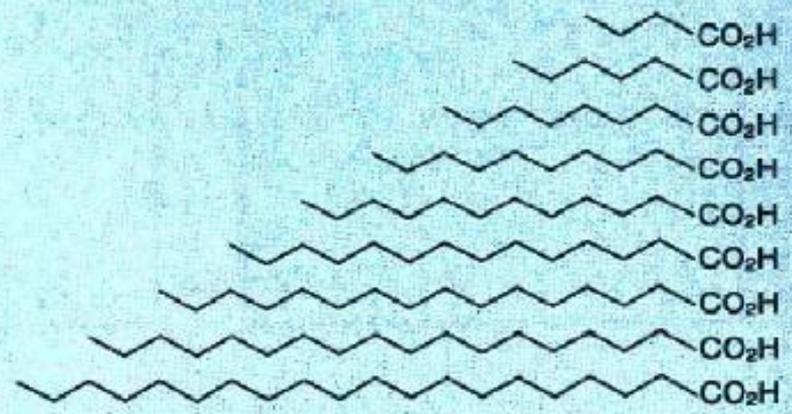
→ Minore libertà di rotazione

- *I + abbondanti hanno numero pari 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
- i mammiferi non sono in grado di sintetizzarli, mentre nei vegetali sono molto presenti.

Nome sistematico	Nome d'uso	Abbreviazione	Struttura
------------------	------------	---------------	-----------

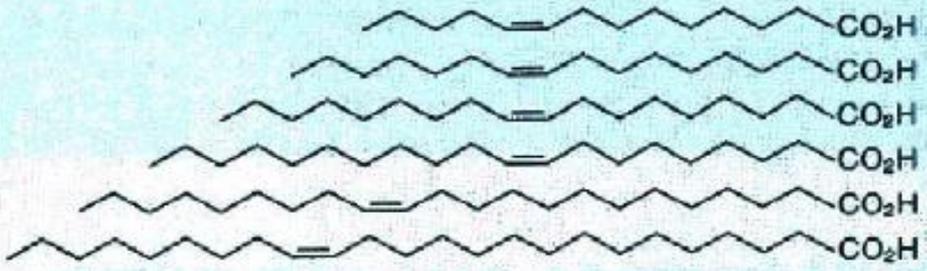
Acidi saturi
 $C_nH_{2n+1}COOH$

butanoico	butirrico	$C_4 : 0$
esanoico	capronico	$C_6 : 0$
ottanoico	caprilico	$C_8 : 0$
decanoico	caprico	$C_{10} : 0$
dodecanoico	laurico	$C_{12} : 0$
tetradecanoico	miristico	$C_{14} : 0$
esadecanoico	palmitico	$C_{16} : 0$
ottadecanoico	stearico	$C_{18} : 0$
eicosanoico	arachico	$C_{20} : 0$



Acidi monoinsaturi
 $C_nH_{2n-1}COOH$

9-tetradecenoico	miristoleico	$C_{14} : 1^9$
9-esadecenoico	palmitoleico	$C_{16} : 1^9$
9-ottadecenoico	oleico	$C_{18} : 1^9$
9-icosenoico	gadoleico	$C_{20} : 1^9$
13-docosenoico	erucico	$C_{22} : 1^{13}$
15-tetracosenoico	nervonico	$C_{24} : 1^{15}$



Acidi diinsaturi
 $C_nH_{2n-3}COOH$

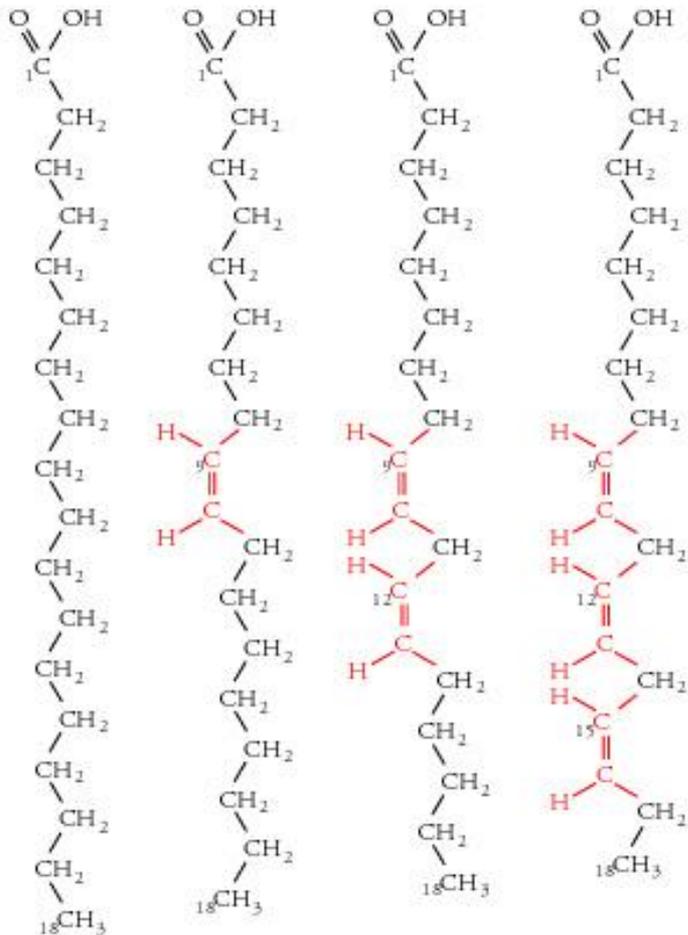
9,12-ottadecadienoico	linoleico	$C_{18} : 2^{9,12}$
-----------------------	-----------	---------------------



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	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{10}{\text{C}}=\underset{9}{\text{C}}(\text{H})-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	16,3
Linoleico	18:2 tra C-9 e 10; 12 e 13	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\underset{13}{\text{C}}=\underset{12}{\text{C}}(\text{H})-\text{CH}_2-\underset{10}{\text{C}}=\underset{9}{\text{C}}(\text{H})-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	-5
Linolenico	18:3 tra C-9 e 10; 12 e 13; 15 e 16	$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{15}{\text{C}}=\underset{14}{\text{C}}(\text{H})-\text{CH}_2-\underset{12}{\text{C}}=\underset{11}{\text{C}}(\text{H})-\text{CH}_2-\underset{9}{\text{C}}=\underset{8}{\text{C}}(\text{H})-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	-11,3

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



*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



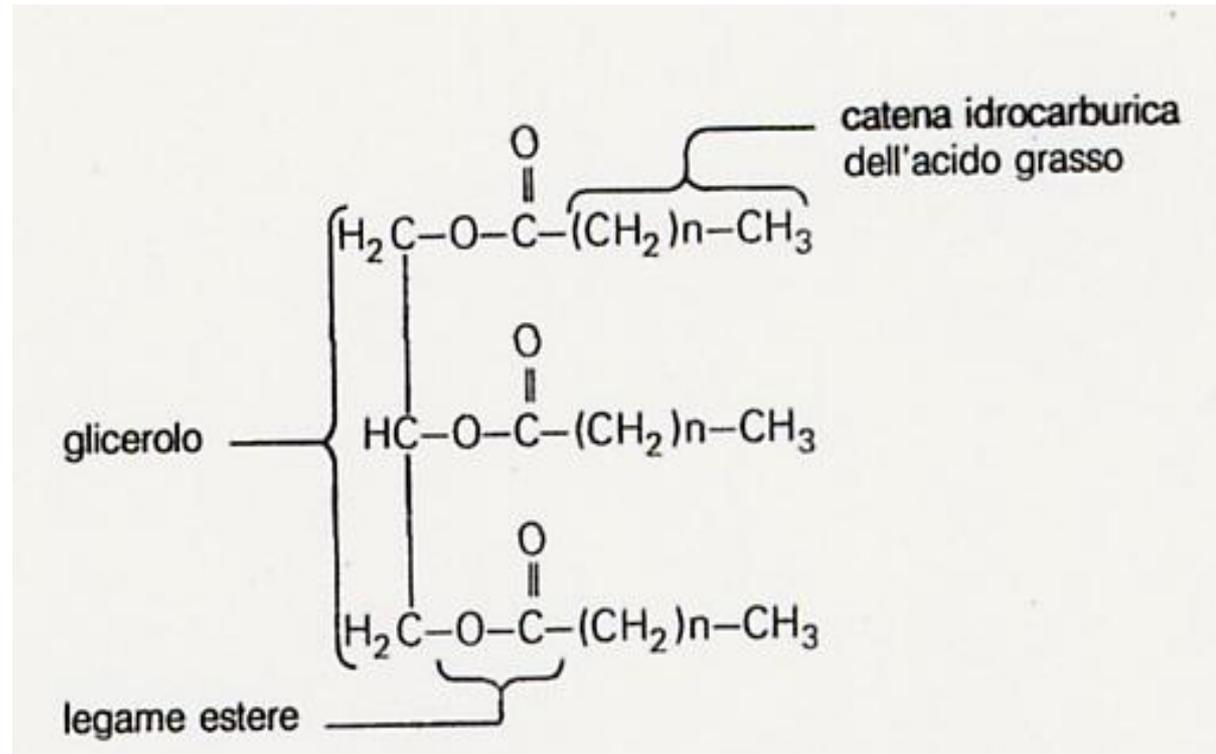
Acido stearico Acido oleico Acido linoleico Acido α-linolenico

ACILGLICEROLI o GLICERIDI 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

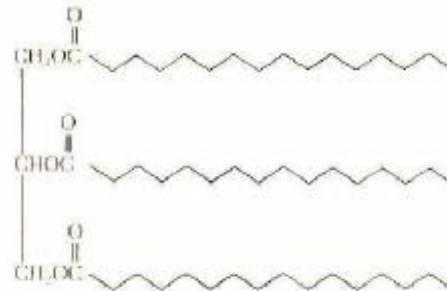
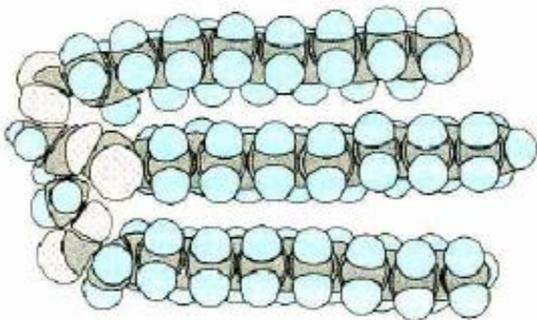
La fluidità dei lipidi contenenti acidi grassi aumenta

con il grado di insaturazione della catena idrocarburica

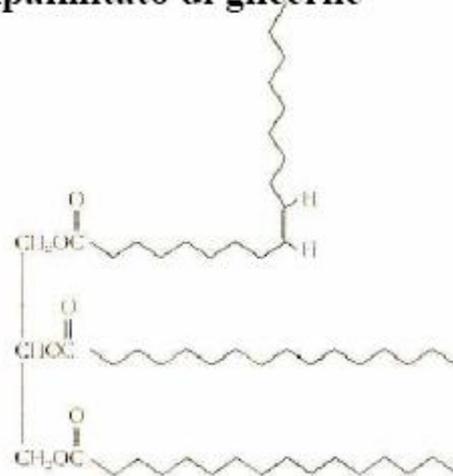
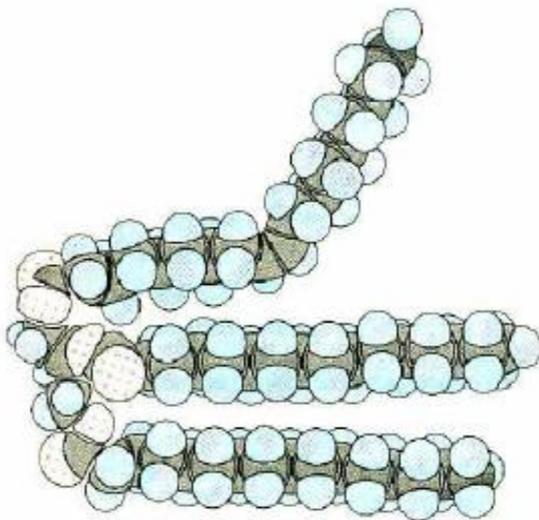
I triesteri del glicerolo: proprietà fisiche

Altamente insolubili in acqua

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



Tripalmitato di glicerile

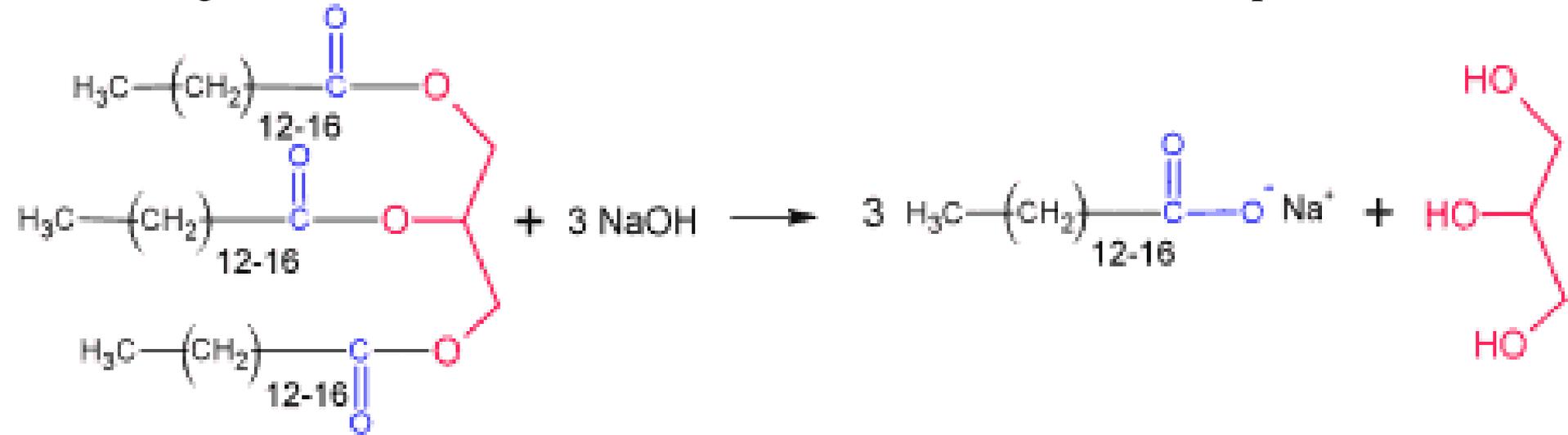


Dipalmitoleato di glicerile

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**:

i sali degli acidi carbossilici che si formano sono i costituenti dei saponi



La saponificazione del burro porta prevalentemente alla formazione di:

miristato, palmitato e stearato di sodio

i saponi presentano

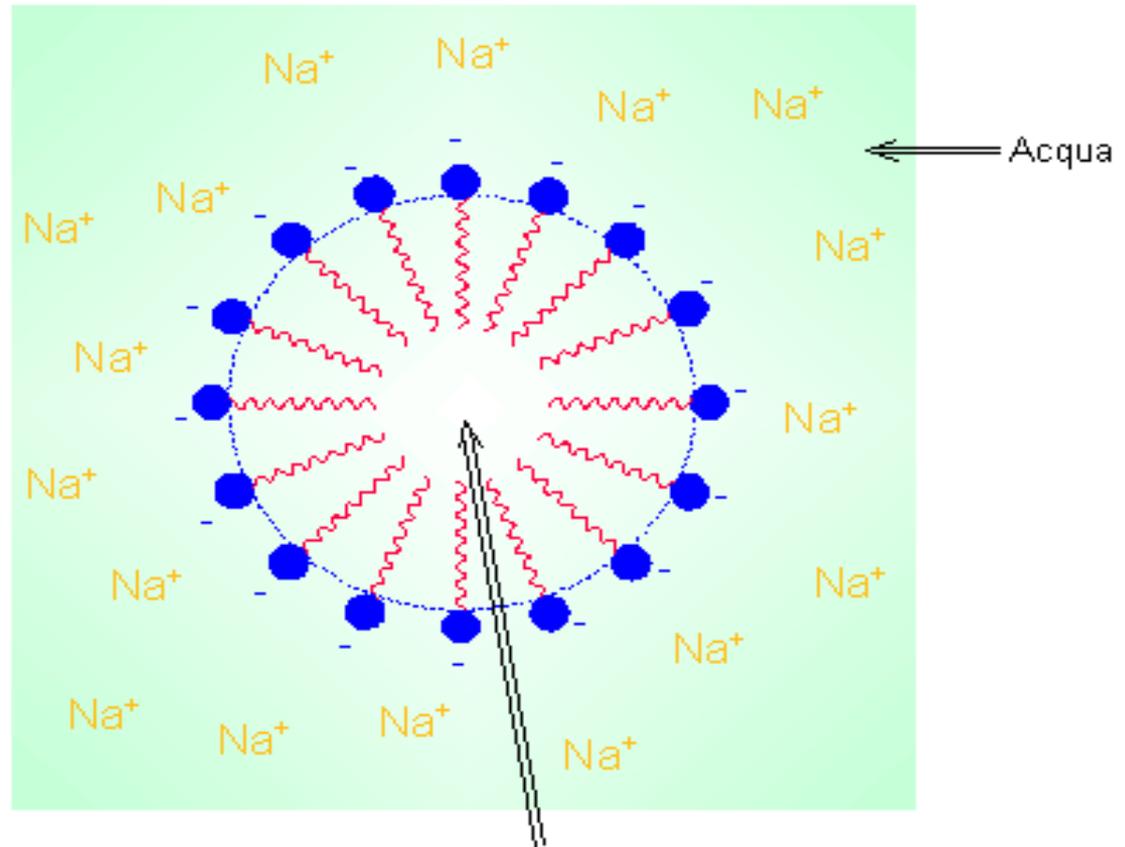
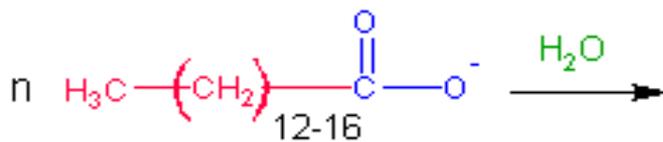
1. una parte della struttura idrofobica (le lunghe catene di atomi di carbonio) e
2. una parte ionica con elevata affinità verso l'acqua e che tende a sciogliersi in essa

in acqua gli anioni carbossilato si aggregano fra loro

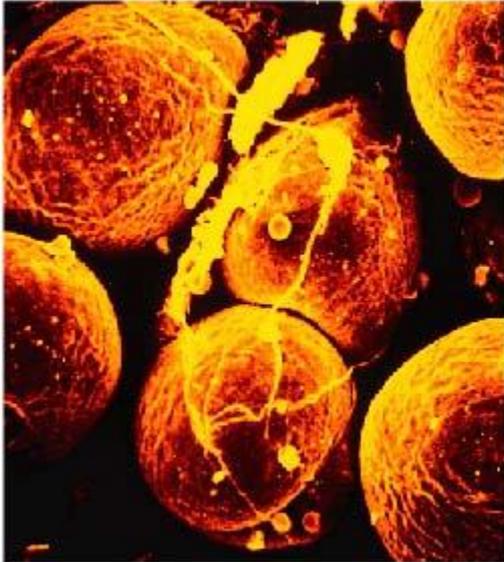


formazione di micelle, non visibili a occhio nudo, di forma

approssimativamente sferica



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



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 e 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 glicogeno*

➡️ Essendo apolari sono accumulati sotto forma anidra:
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

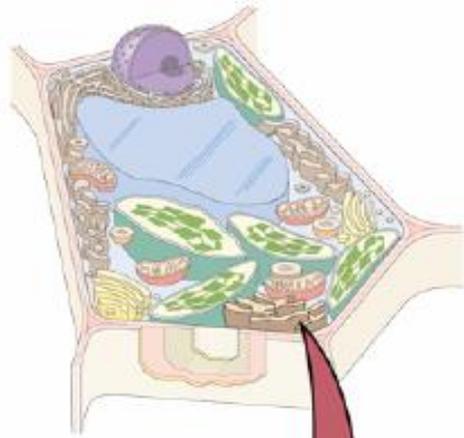
Formazione di un oleosoma definitivo

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

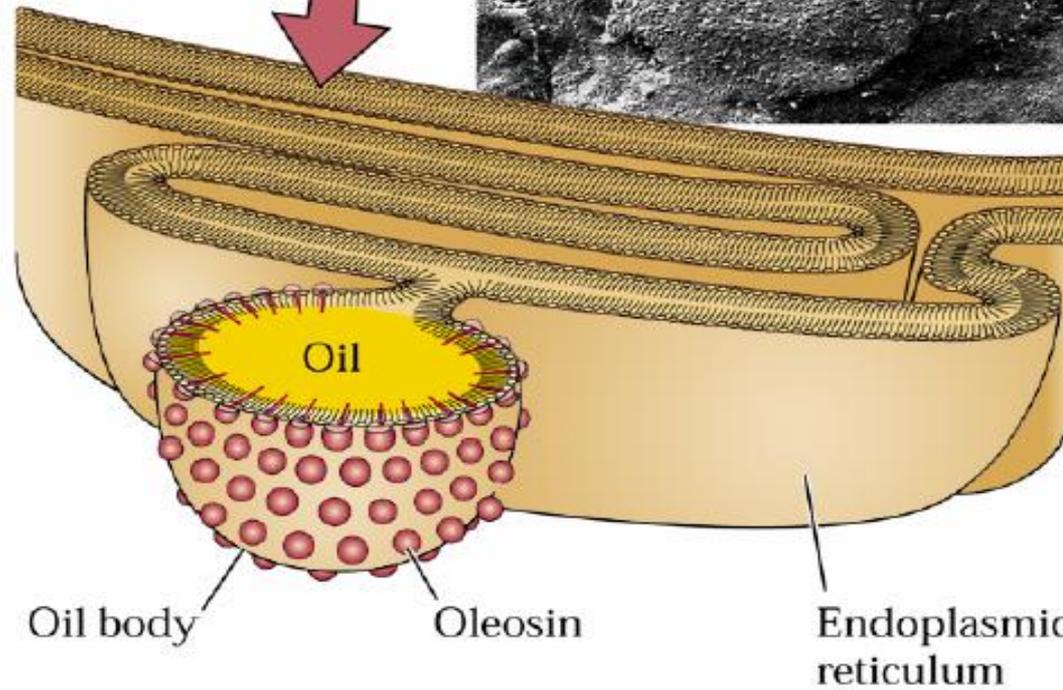
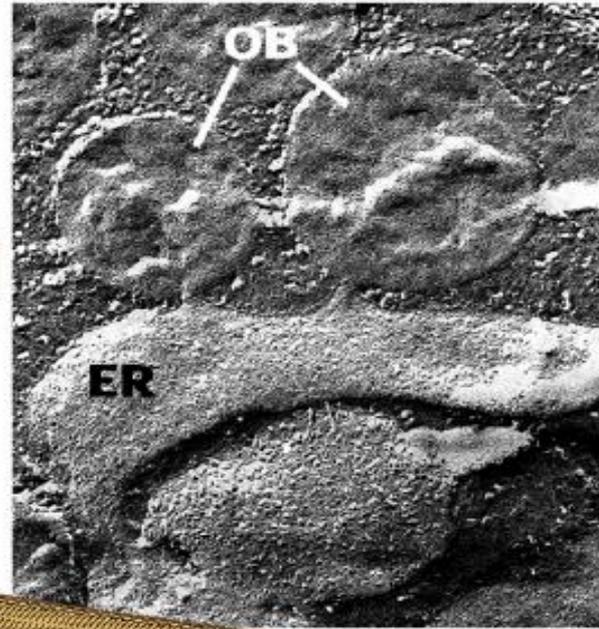
L'oleosoma è stabilizzato dalla presenza di

OLEOSINE= proteine specifiche che rivestono la superficie e impediscono a corpi lipidici adiacenti di entrare in contatto e fondersi

(A)



(B)



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

I semi grossi

contengono

molto amido e

pochi grassi.

I semi di

conifere e

noci sono

ricche in grassi

Tabella 15.2

Composizione chimica di alcuni semi di interesse economico

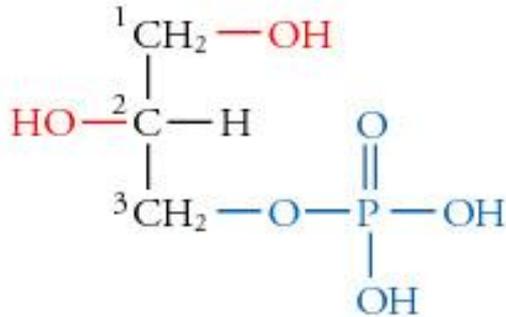
Specie	Famiglia	Principale tessuto di riserva	Contenuto percentuale ^a		
			Carboidrati	Proteine	Lipidi
Mais (<i>Zea mais</i>)	Gramineae	Endosperma	51-74	10	5
Frumento (<i>Triticum aestivum</i>)	Gramineae	Endosperma	60-75	13	2
Pisello (<i>Pisum sativum</i>)	Leguminosae	Cotiledoni	34-46	20	2
Arachide (<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.

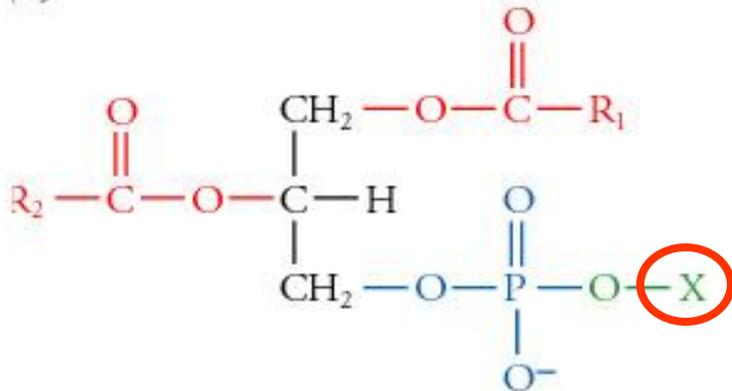
GLICEROFOSFOLIPIDI o FOSFOGLICERIDI

(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)

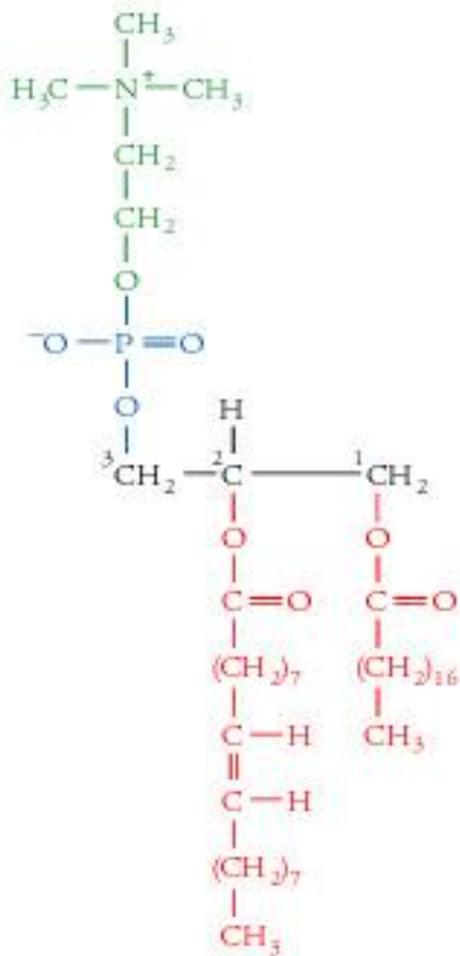
→ *Molecole polari*

Il fosfogliceride + semplice è

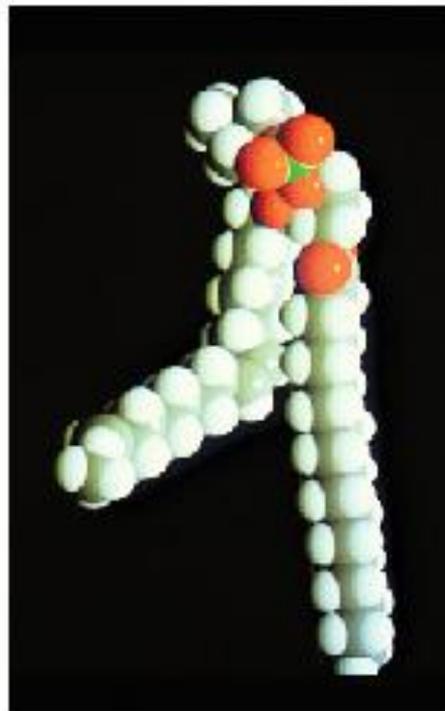
L'acido fosfatidico dove X = H

è poco presente nelle molecole biologiche

(a)



(b)

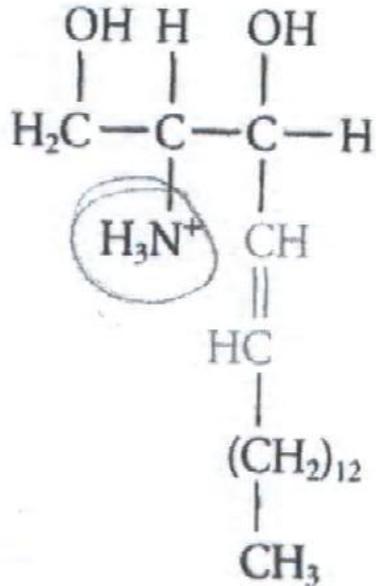


1-Steiril-2-oleil-3-fosfatidilcolina

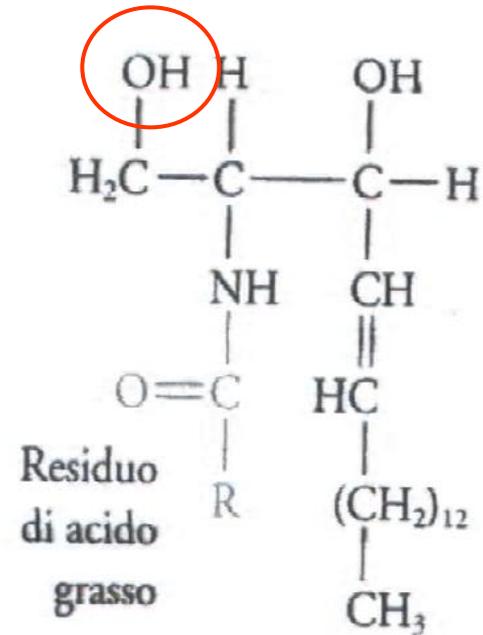
- **Acidi grassi *saturi*** C₁₆ o C₁₈ sono di solito legati al C₁ del glicerolo
- **Acidi grassi *insaturi*** da C₁₆ a C₂₀ sono in posizione C₂
- **La testa polare X** deriva da un alcol polare

SFINGOLIPIDI

Lipidi di membrana
derivano da un
amminoalcol a 18 C



Sfingosina



Un ceramide

La SFINGOSINA

con un = TRANS

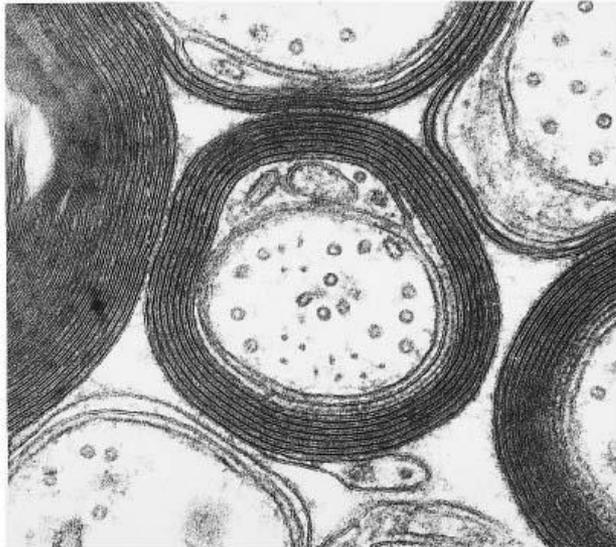


+ Acido
grasso

CERAMIDE

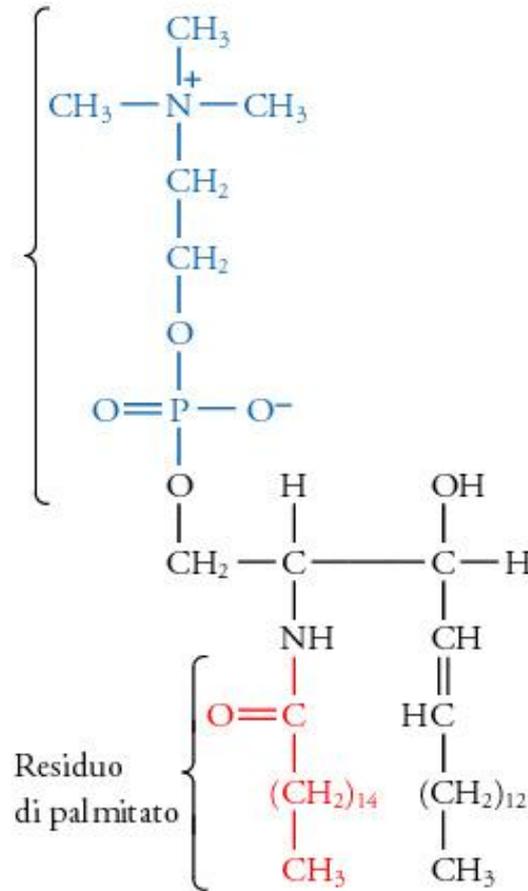
- SFINGOMIELINE hanno una testa polare
- CEREBROSIDI + 1 zucchero sono glicosfingolipidi
I + comuni sono: glucocerebrosidi e galattocerebrosidi
Mancano del gruppo **P** e non contengono gruppi ionizzabili
- GANGLIOSIDI + oligosaccaride
sono glicosfingolipidi complessi

Le **sfingomieline** +
comuni hanno come
testa polare una
fosfocolina



(a)

Fosfocolina,
testa polare



Residuo
di palmitato

Una sfingomielina

(b)



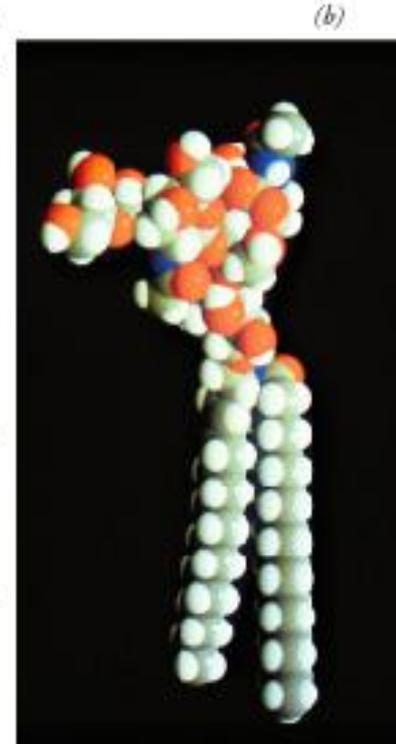
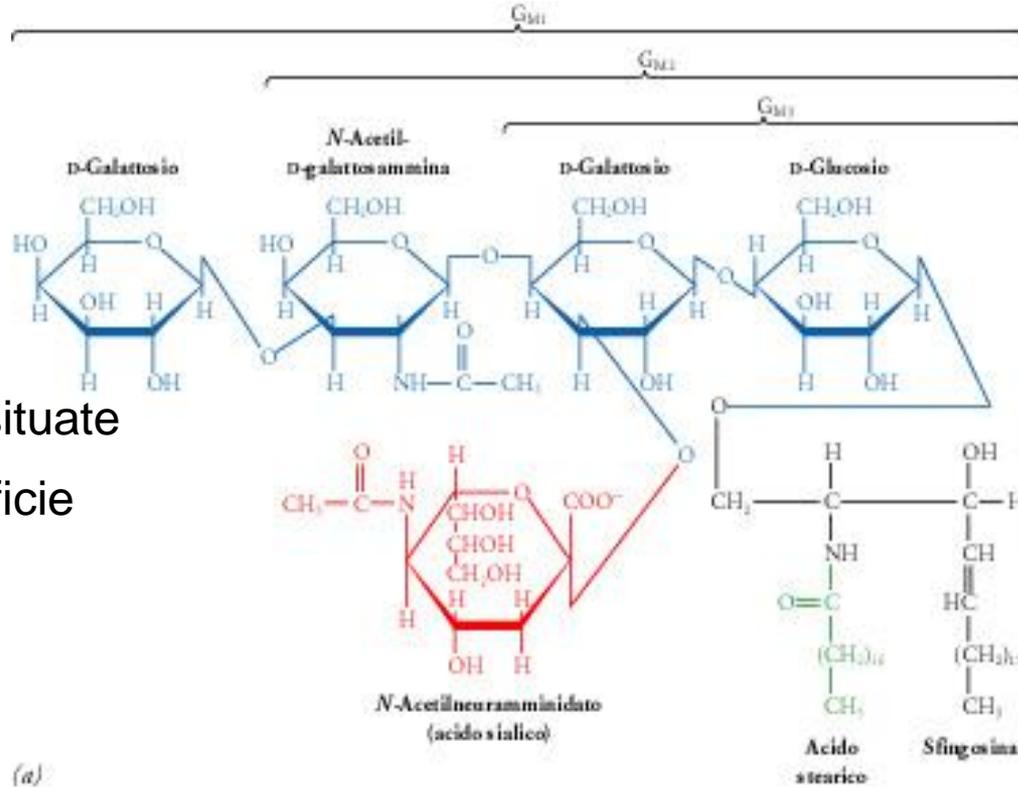
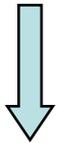
I rivestimenti membranosi di mielina che rivestono e isolano elettricamente molti assoni di cellule nervose sono ricchi di sfingomieline

GANGLIOSIDI

al ceramide è unito un oligosaccaride

Costituiscono il 6% dei lipidi del cervello

Le teste polari sono situate al di fuori della superficie della cellula



Recettori specifici per ormoni
Recettori di tossine batteriche

Importanti nei processi di riconoscimento fra cellula e cellula

situati sui globuli rossi



specificità del gruppo sanguigno

STERIODI

Sono derivati dell'idrocarburo tetraciclico saturo

CICLOPENTANO PERIDROFENANTRENE

Nelle piante superiori sono

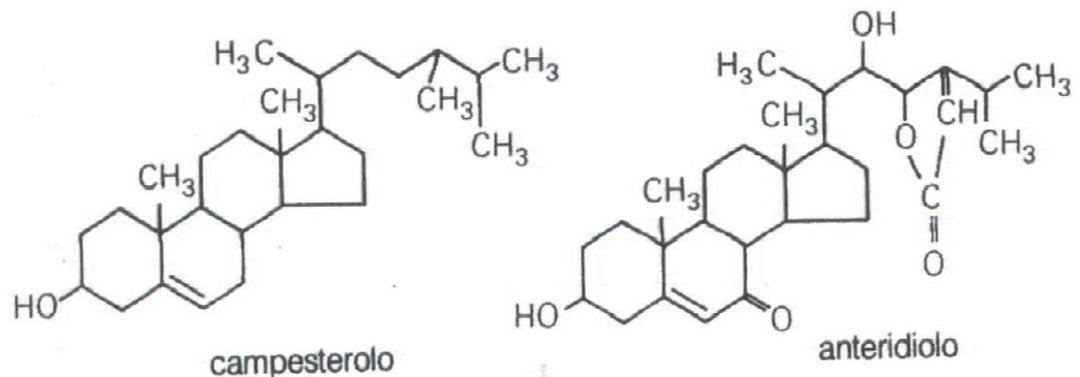
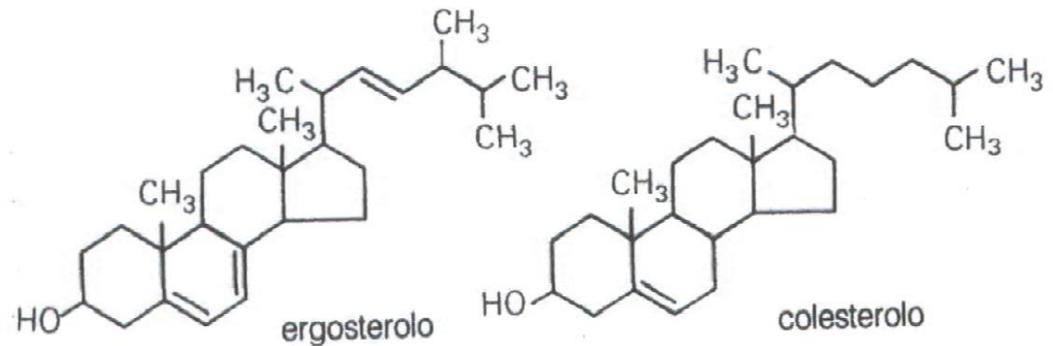
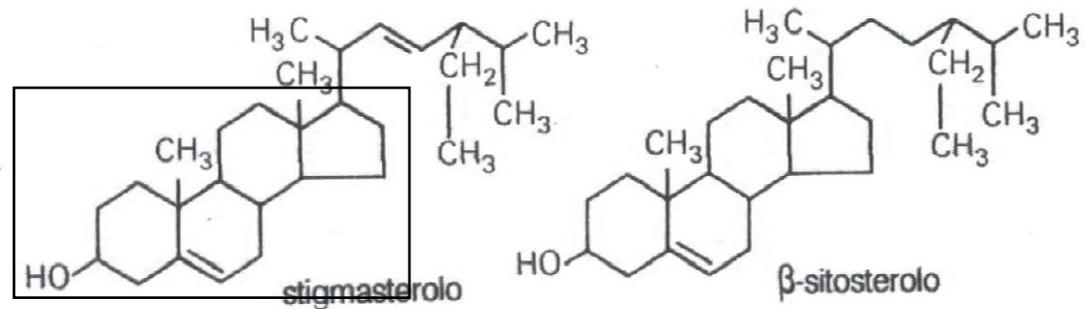
Fitosteroli

Esistono liberi in tutte le membrane e la loro funzione

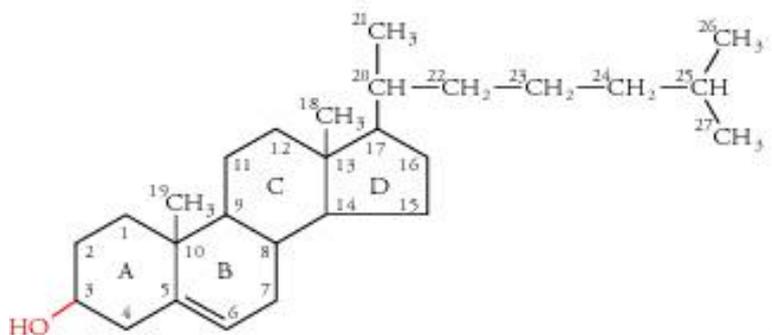
principale è

- *contribuire alla stabilità delle membrane*

- Alcuni steroli hanno *attività allelochimica* = agiscono su un'altra specie



(a)



Colesterolo



(b)

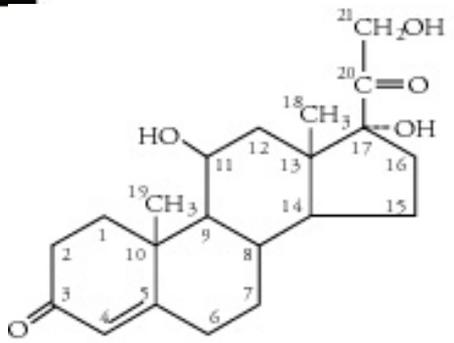
Il colesterolo è lo steroide + abbondante negli animali

- 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

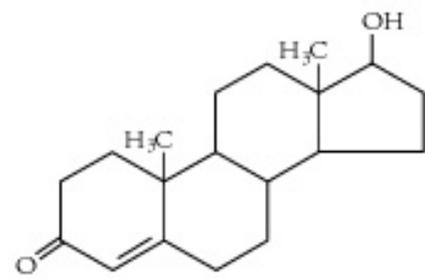
Il cortisolo interviene nelle reazioni infiammatorie e nella resistenza agli stress, influenzando il metabolismo di carboidrati, proteine e lipidi

Androgeni e estrogeni sono coinvolti nella funzione e sviluppo sessuale

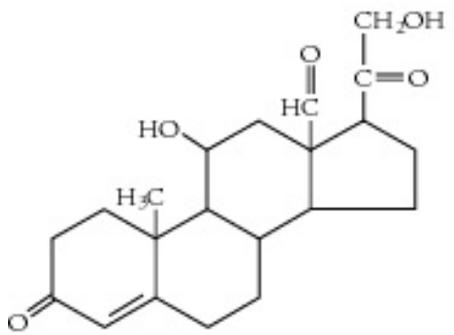
Essendo insolubili in H₂O si legano a proteine per essere trasportati attraverso il sangue ai loro tessuti bersaglio



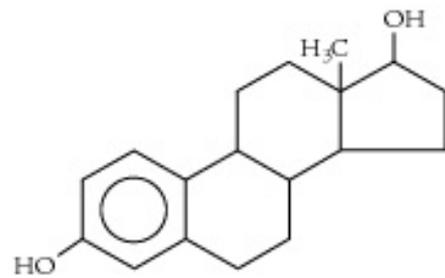
Cortisolo (idrocortisone)
(un glucocorticoide)



Testosterone
(un androgeno)



Aldosterone
(un mineralcorticoide)



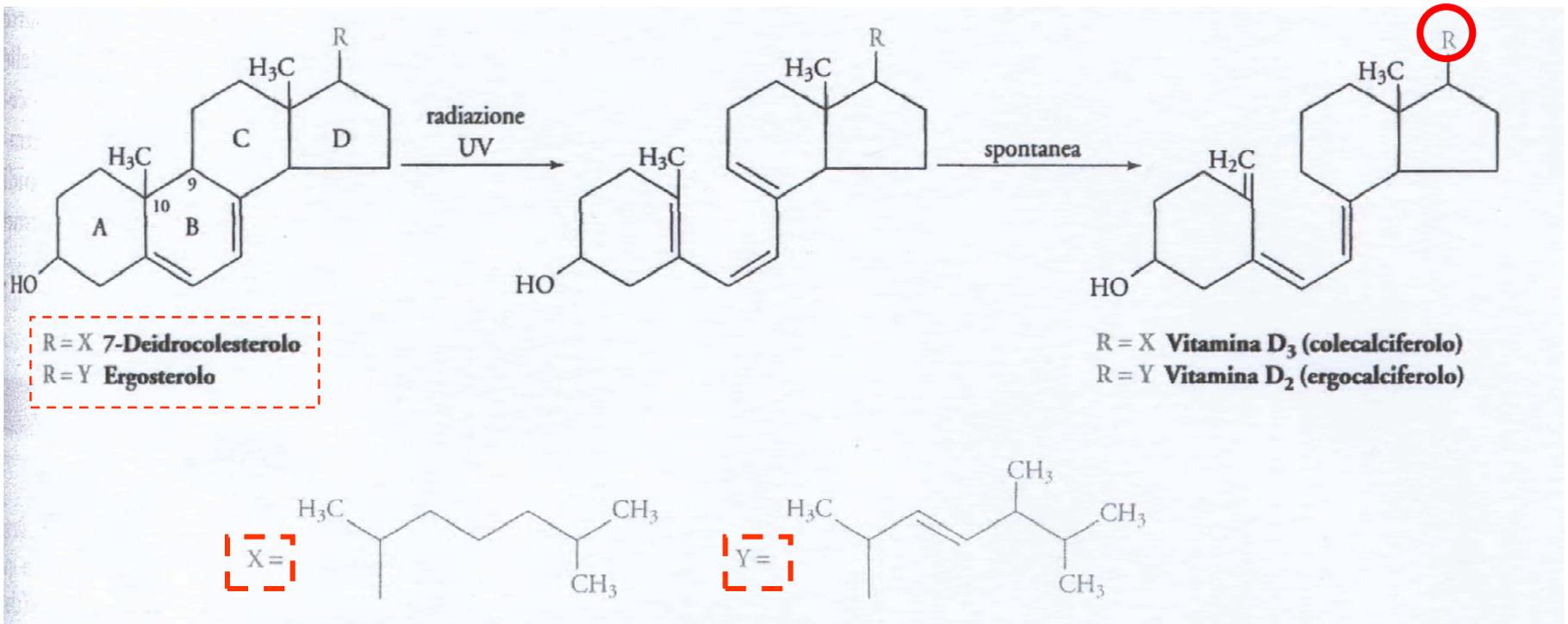
β-Estradiolo
(un estrogeno)

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., nella pelle degli animali a partire

- Dall'ergosterolo, sterolo delle piante \longrightarrow D2
- Dal deidrocolesterolo \longrightarrow D3



Le vitamine D2 e D3 sono inattive

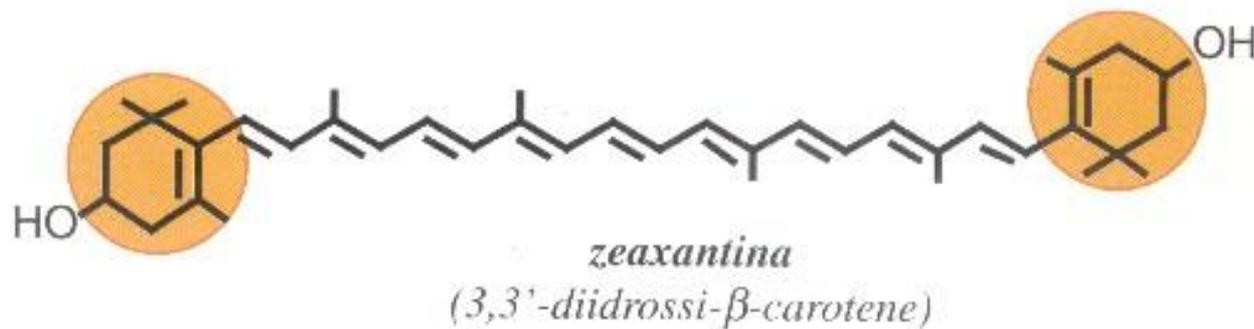
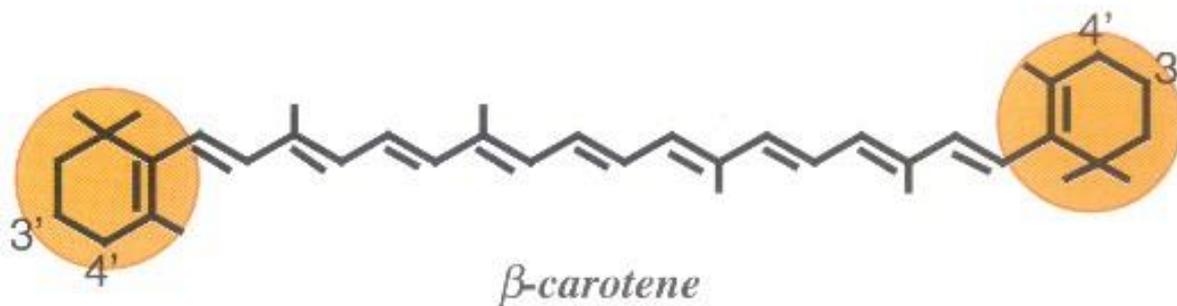
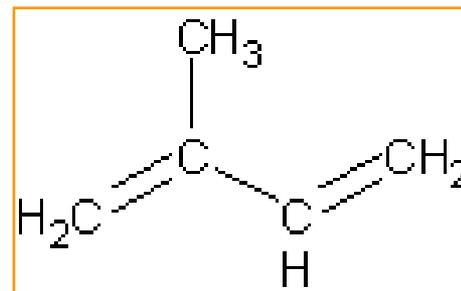
Le forme attive sono prodotte da idrossilazione (aggiunta di OH) enzimatica nel fegato e nel rene

TERPENI =

6 unità di **isoprene**

Caroteni

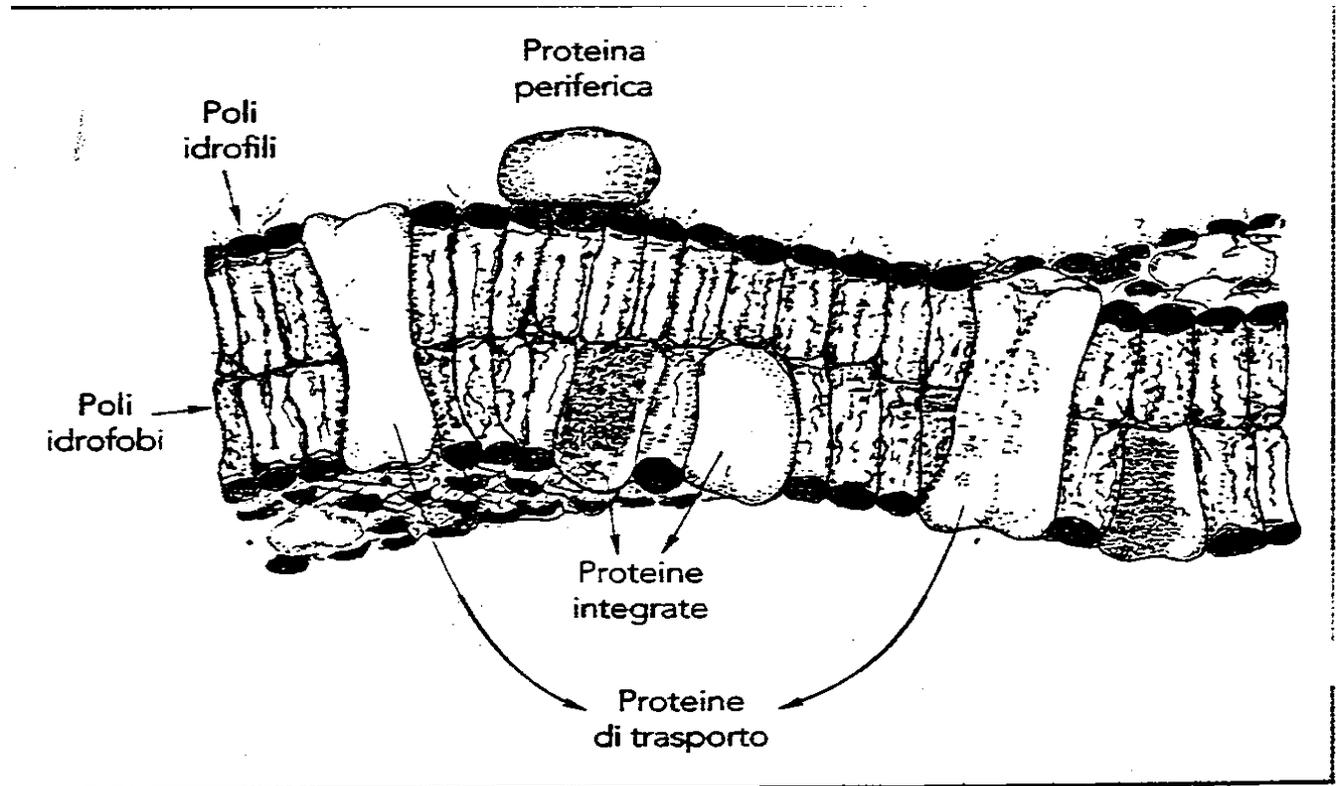
Xantofille



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



L'ASSORBIMENTO IONICO

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***

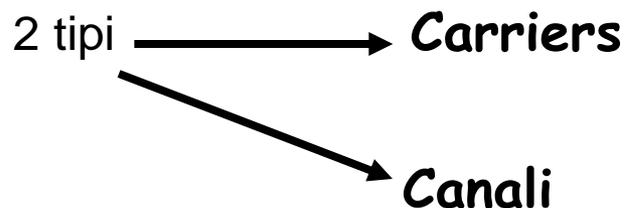
I processi di trasporto ionico possono avvenire in 2 modi:

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

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

2. **Trasporto mediato**

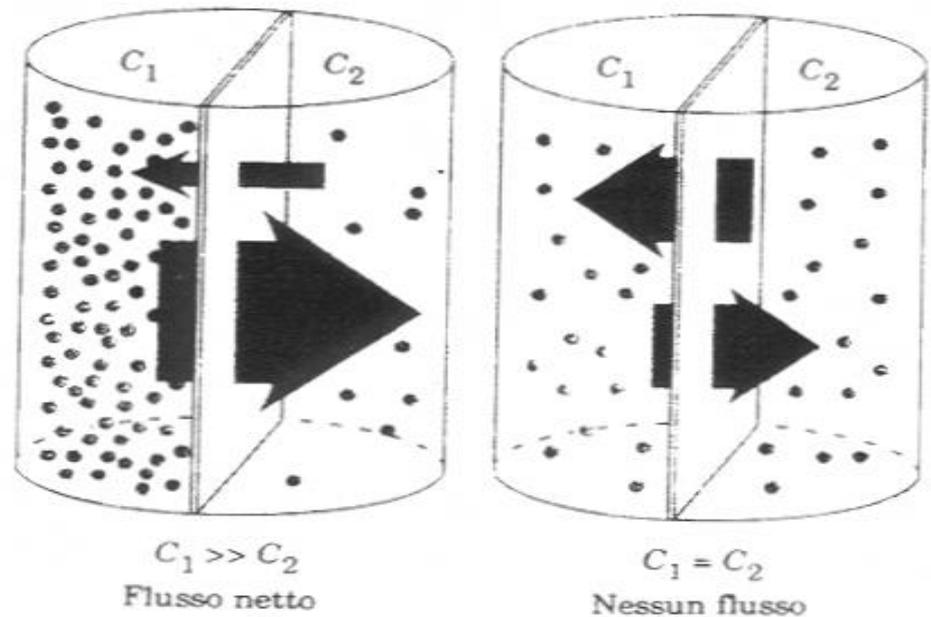
Le molecole polari o troppo grandi vengono trasportate tramite molecole proteiche dette trasportatori.



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



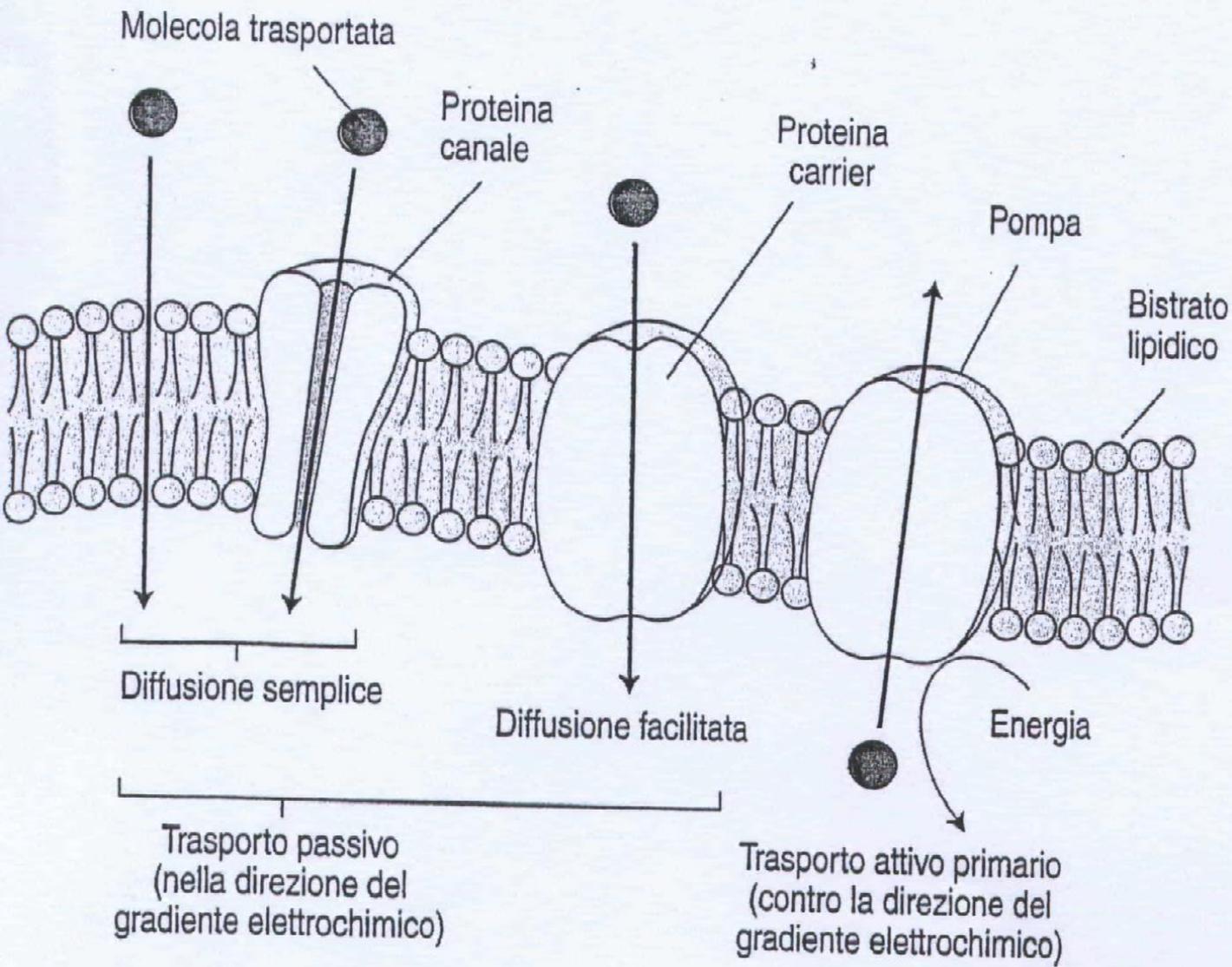
DIFFUSIONE



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

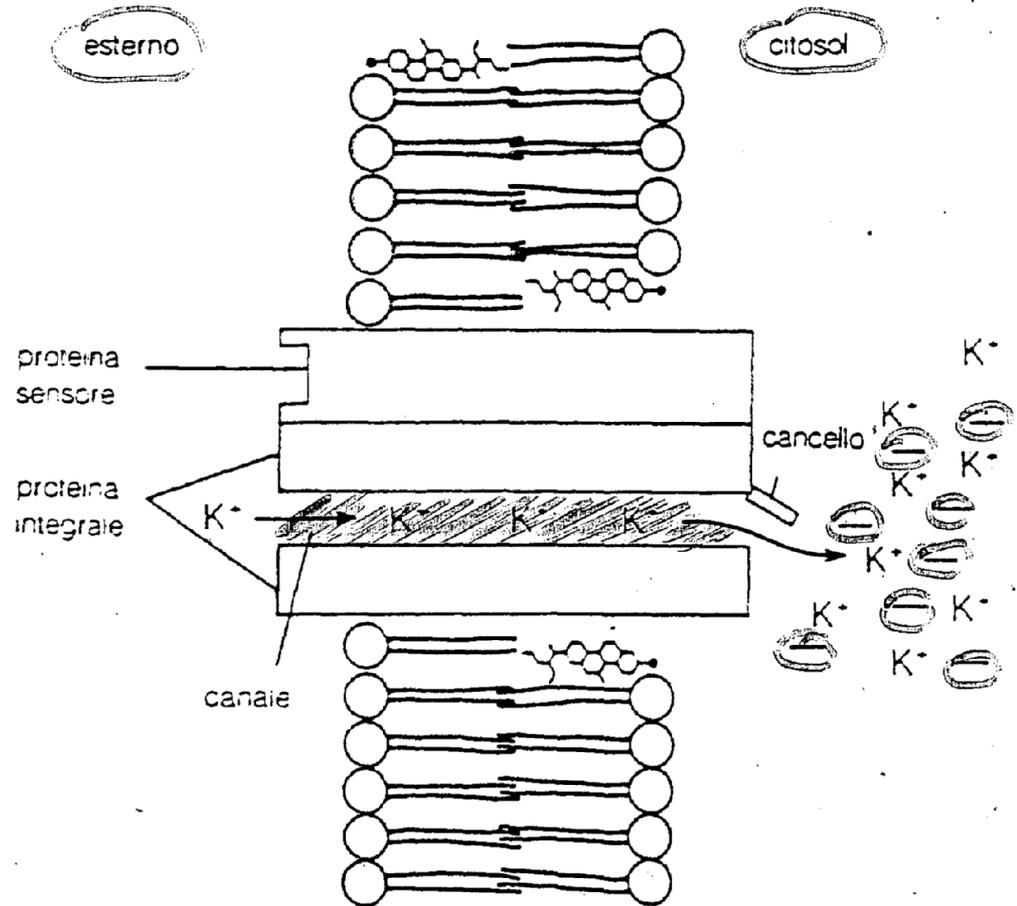


TRASPORTO MEDIATO

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

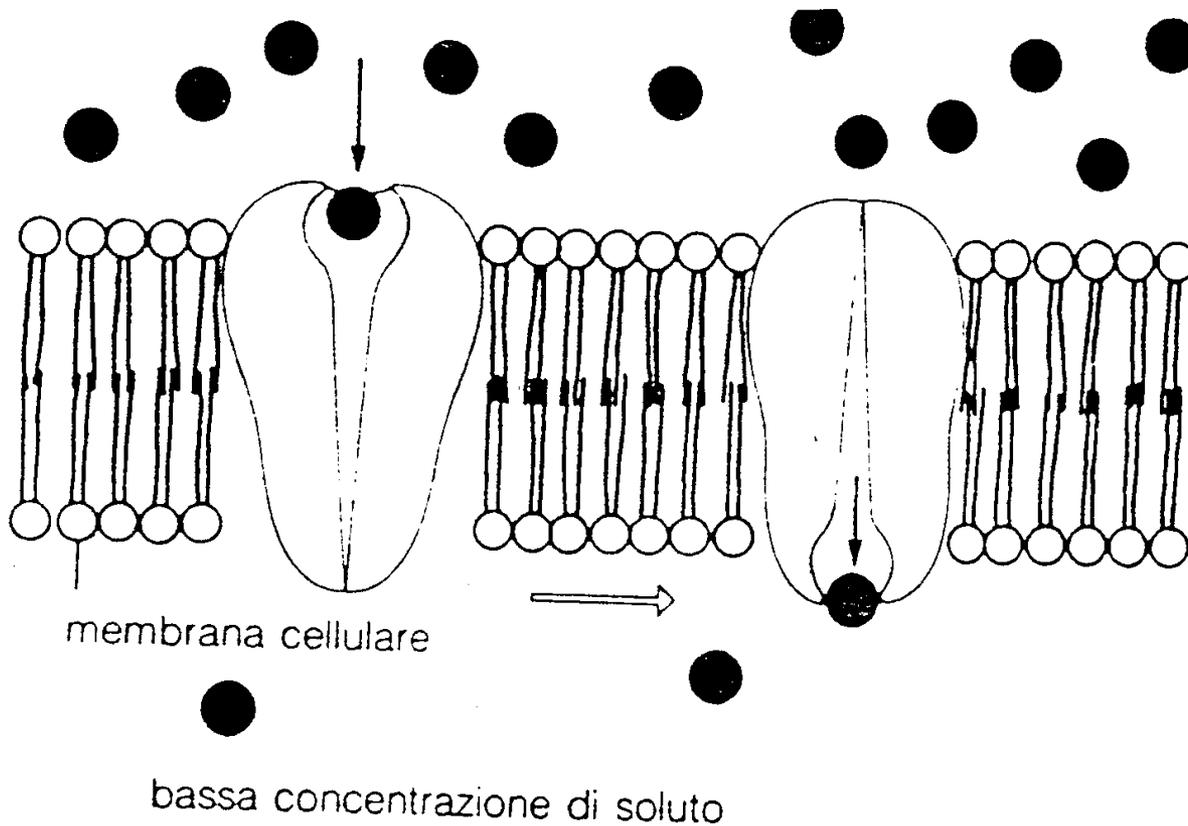
La specificità del trasporto
dipende da:

- 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

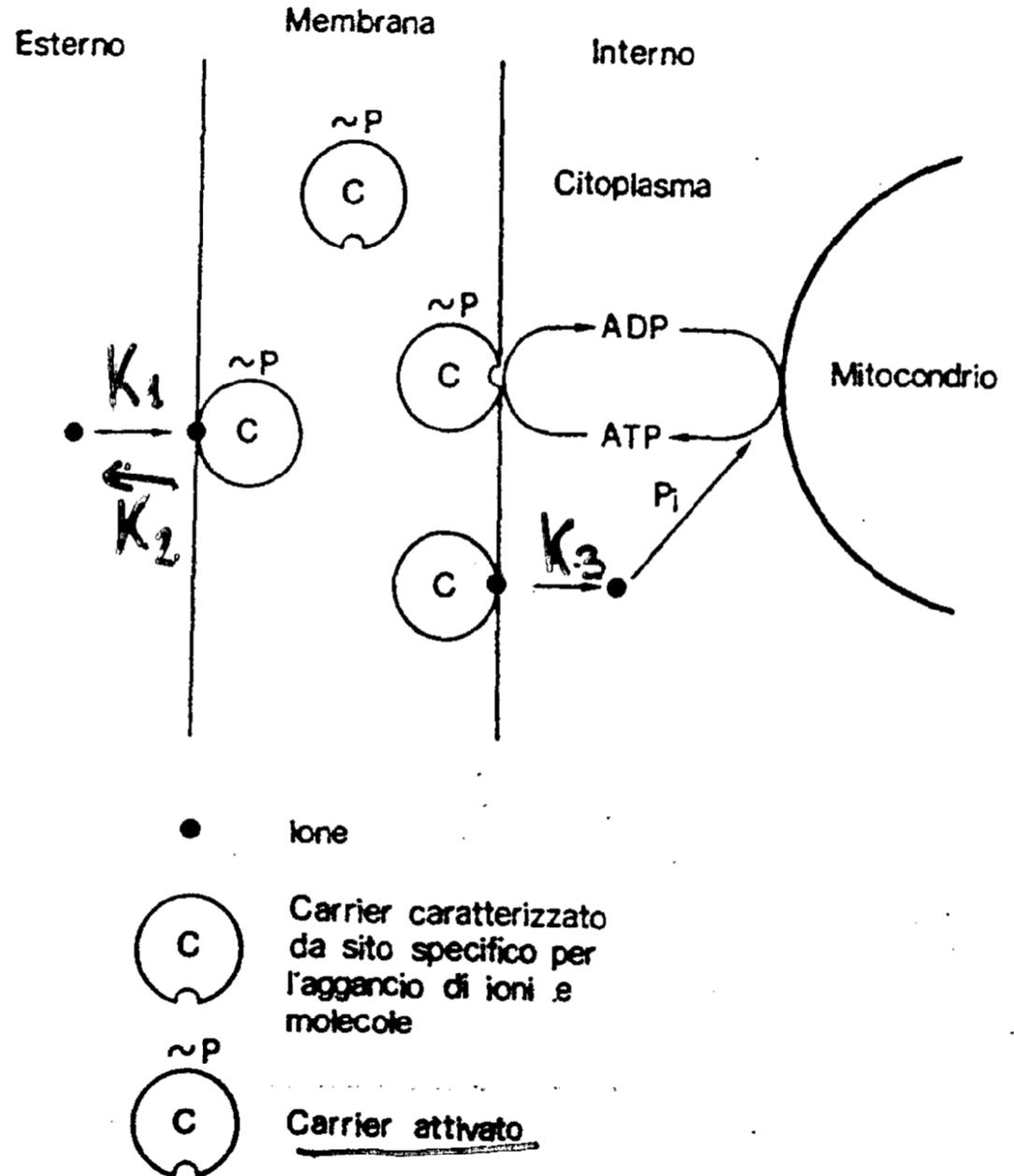
complessazione selettiva

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

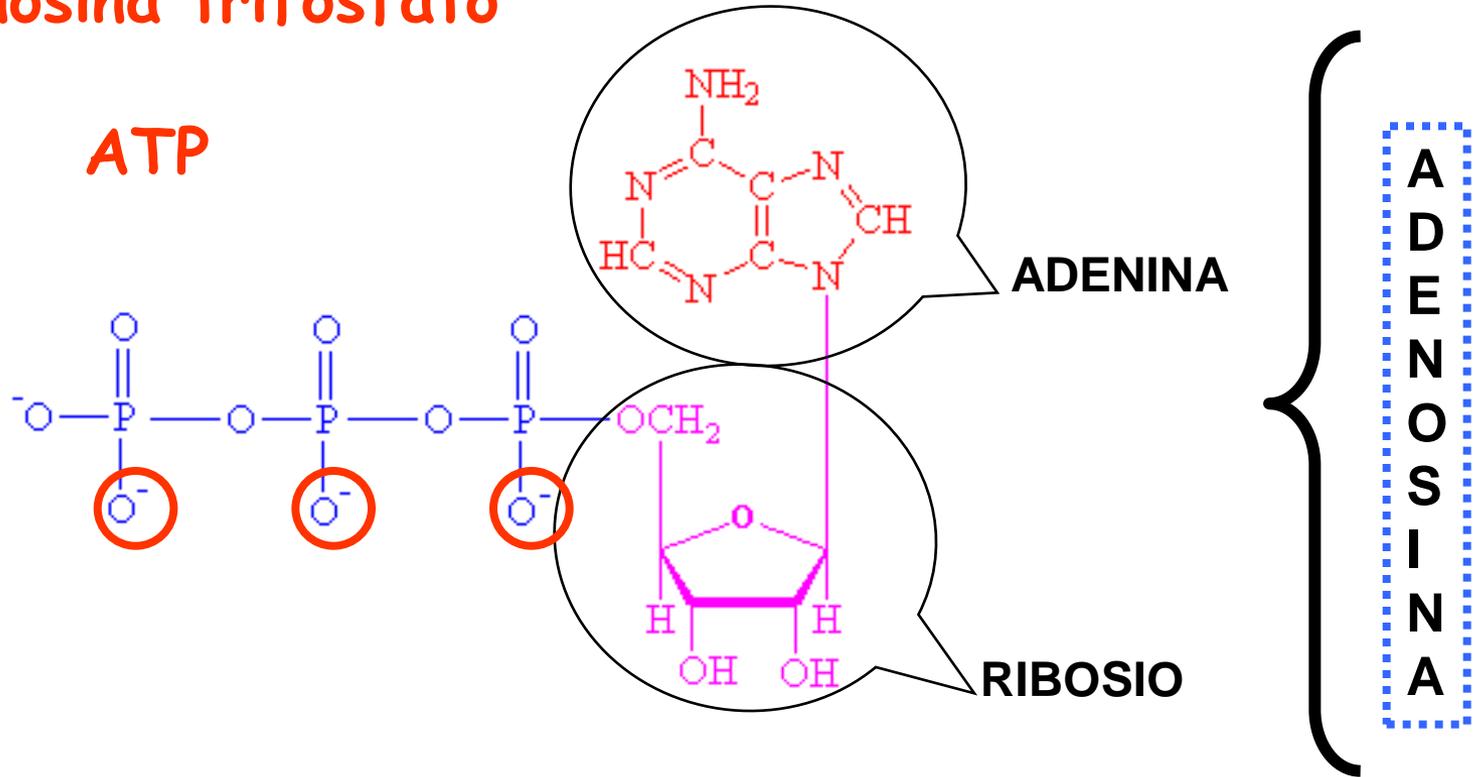
L'**ATPasi** è l'enzima che idrolizza l'ATP, trasferendo gli H^+ all'esterno è definita **pompa protonica**.

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

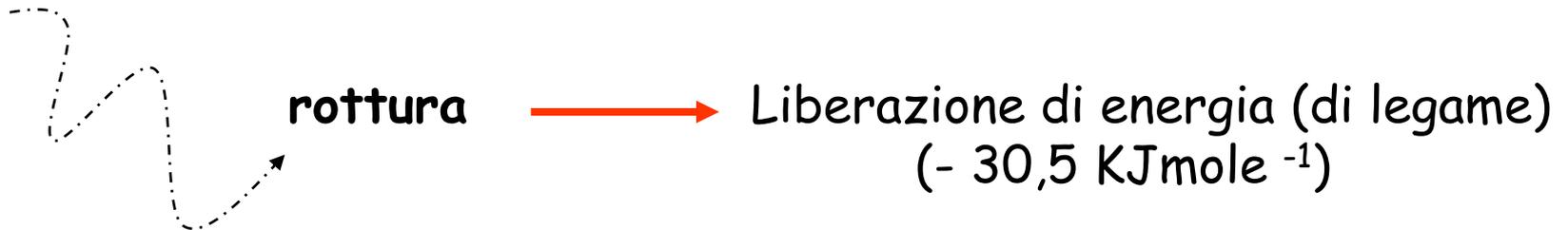


1. Separazione di cariche elettriche: H^+ e OH^-
2. Gradiente di pH \longrightarrow l'esterno è + acido
l'interno è + basico

Adenosina trifosfato



Molecola altamente instabile per la presenza di 3 cariche – ravvicinate



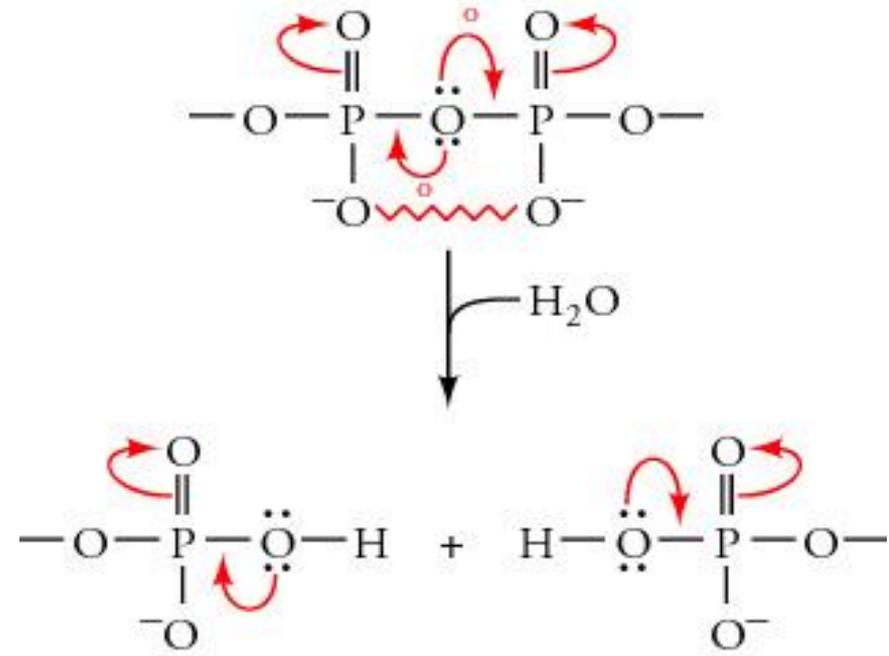
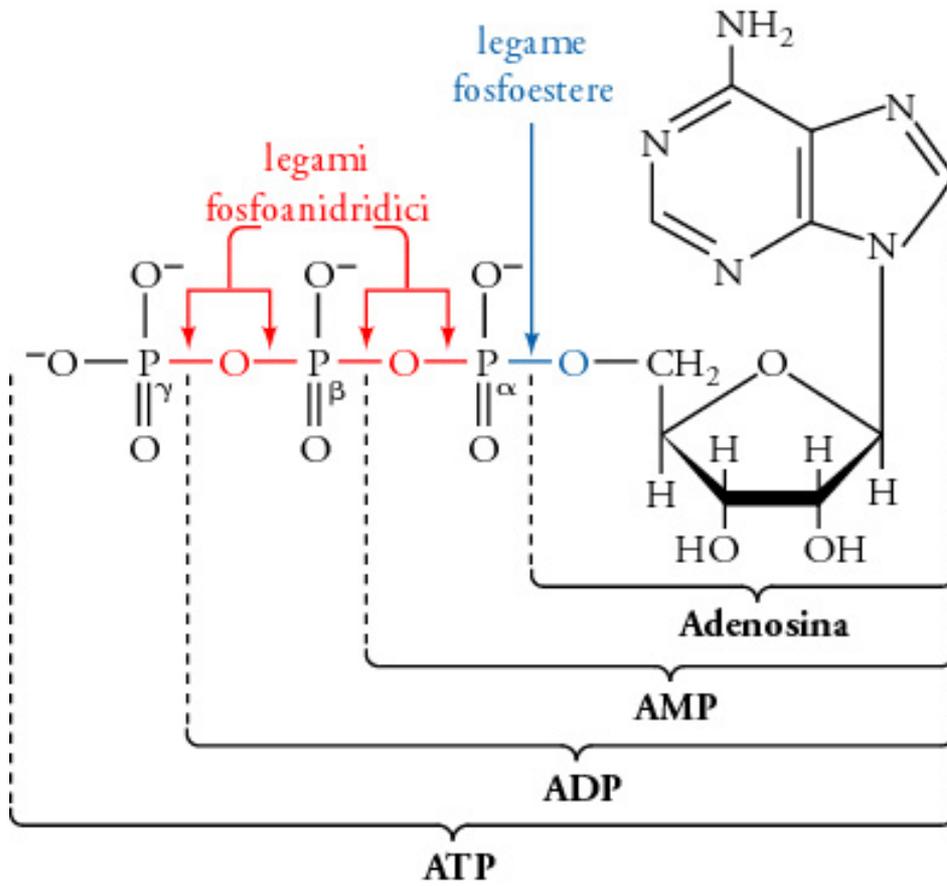
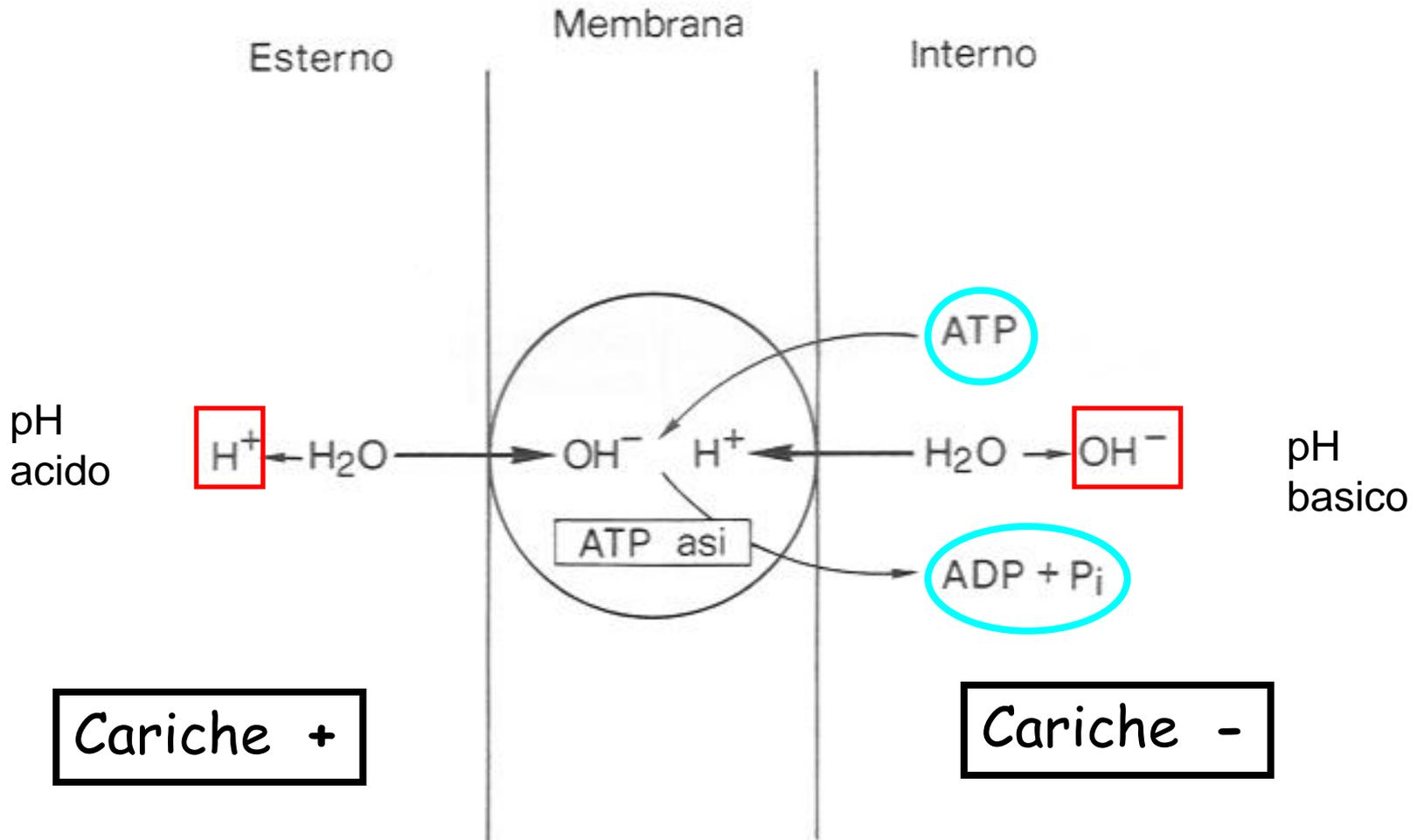


Figura 13.4

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

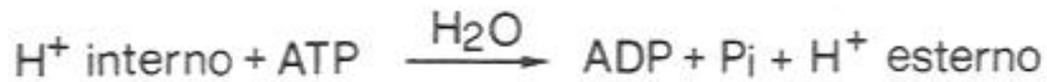
ΔG di idrolisi = -30,5 kJ/mole

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



Cariche +

Cariche -



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:

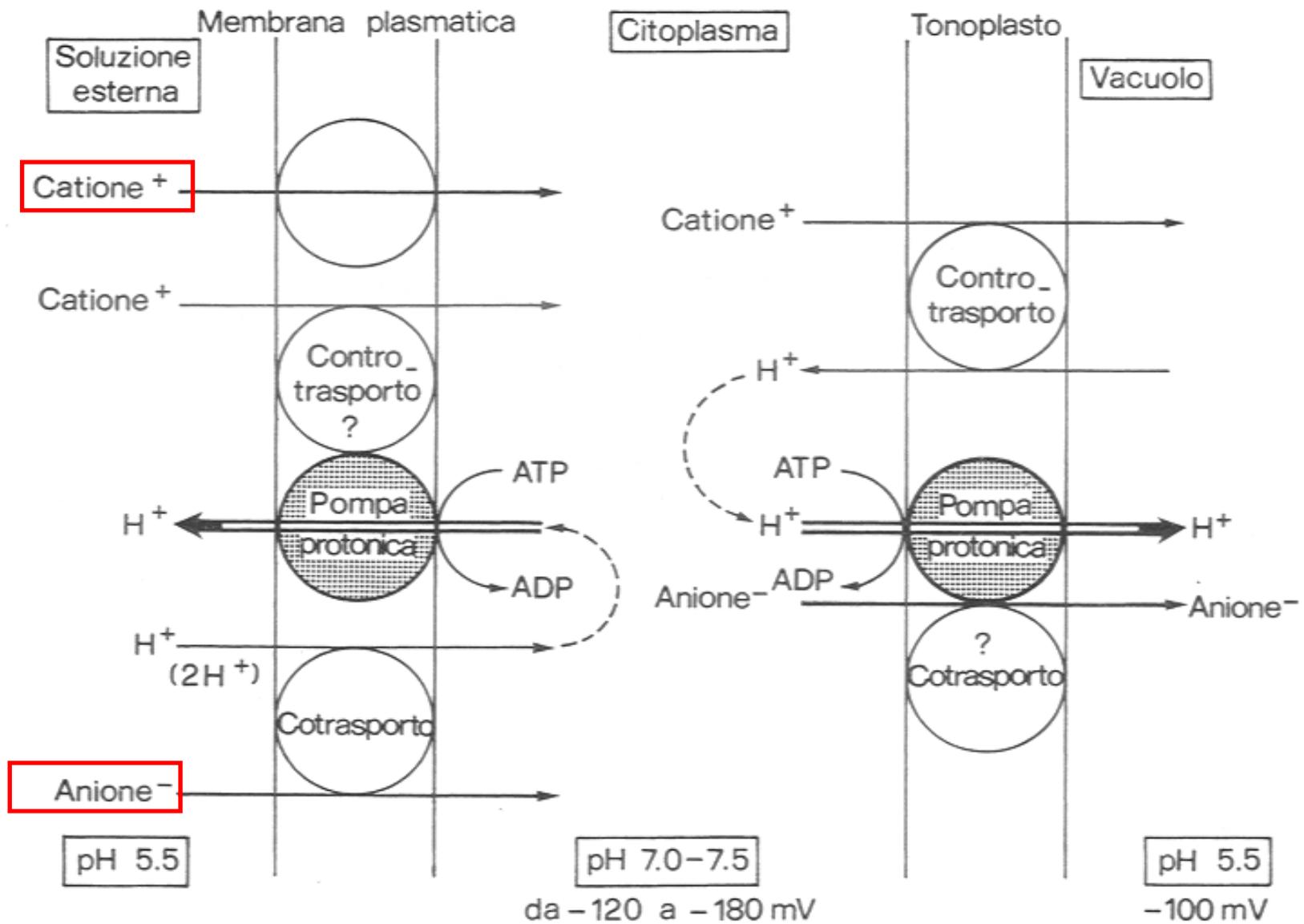
Antiporto *Anione / OH^-*

- 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

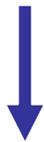
I trasportatori sono assimilabili alla classe degli enzimi

presentano un effetto di saturazione:

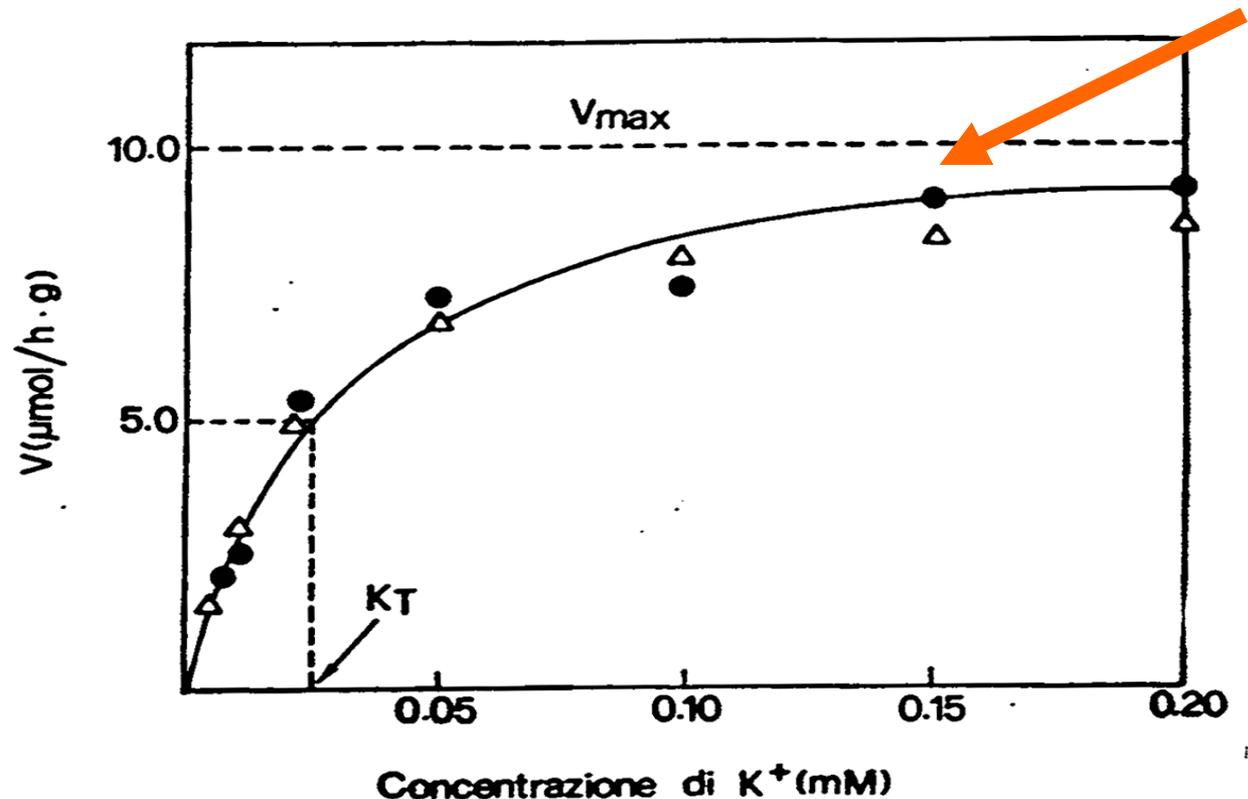
l'assorbimento aumenta in modo esponenziale fino a un massimo:

velocità massima di assorbimento.

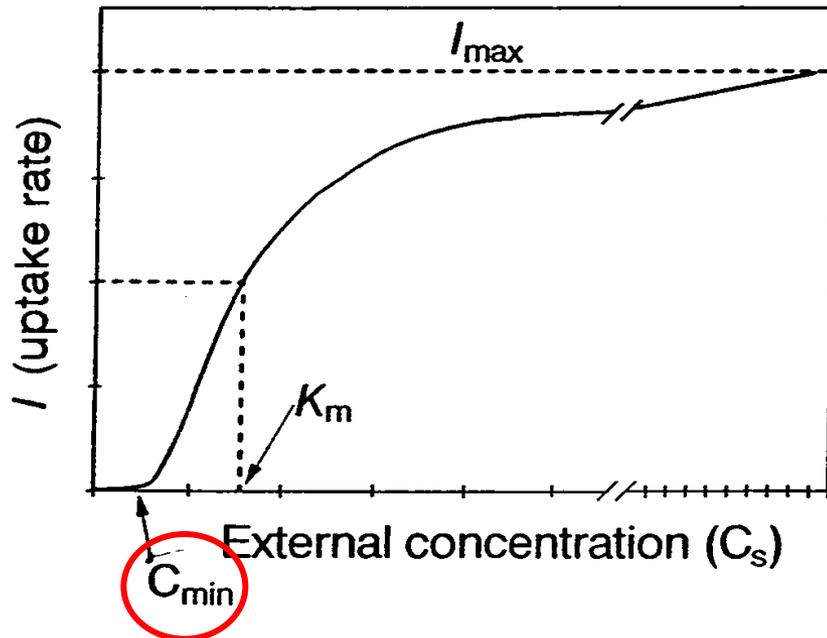
Non si assiste poi a un ulteriore aumento di velocità del trasporto:



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	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 di **feed-back** che regolano l'assorbimento ionico radicale:

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

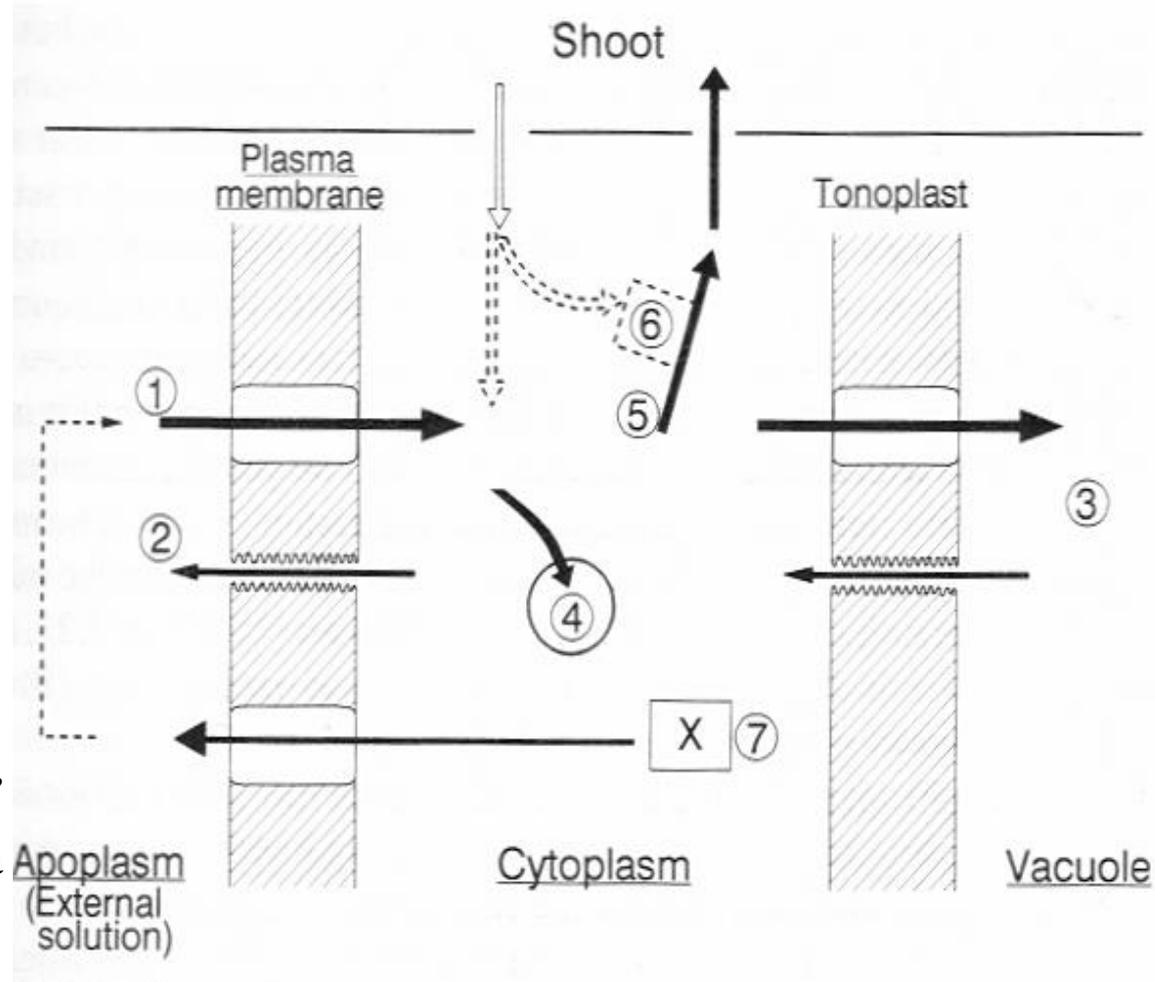
2) *Entità di Efflusso* :
conc. nel citosol , ioni e metaboliti

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

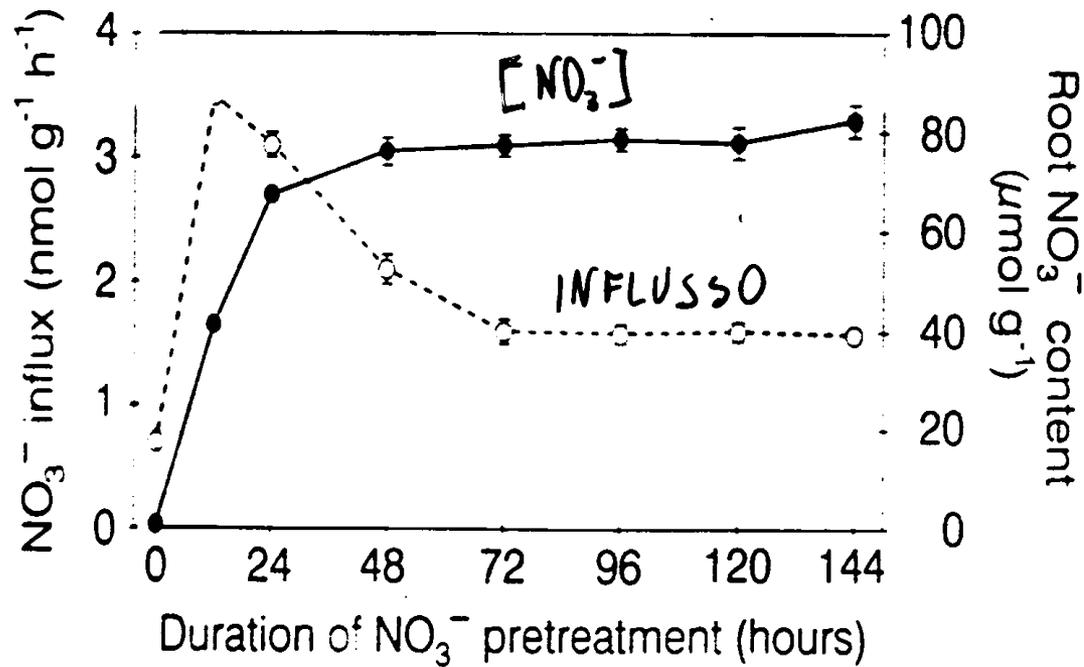
Il rapporto tra **velocità di influsso e concentrazione interna** di un nutriente non dipende solo dal contenuto nelle radici.

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

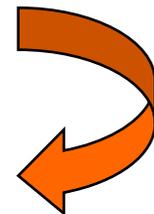
- un diverso rifornimento di zuccheri alle radici
- velocità diverse di caricamento dello xilema e conseguente esportazione radicale di nutrienti
- ritraslocazione di nutrienti dalle foglie alle radici:



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 NO₃⁻ è strettamente dipendente dal contenuto di N interno:
 in piante NO₃⁻-carenti, l'esposizione a NO₃⁻ → rapido aumento
 dell'influsso → aumento del contenuto di nelle radici



FEED - BACK NEGATIVO
dovuto agli alti livelli di N ridotto (a.a., NH₄⁺)