

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 → 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

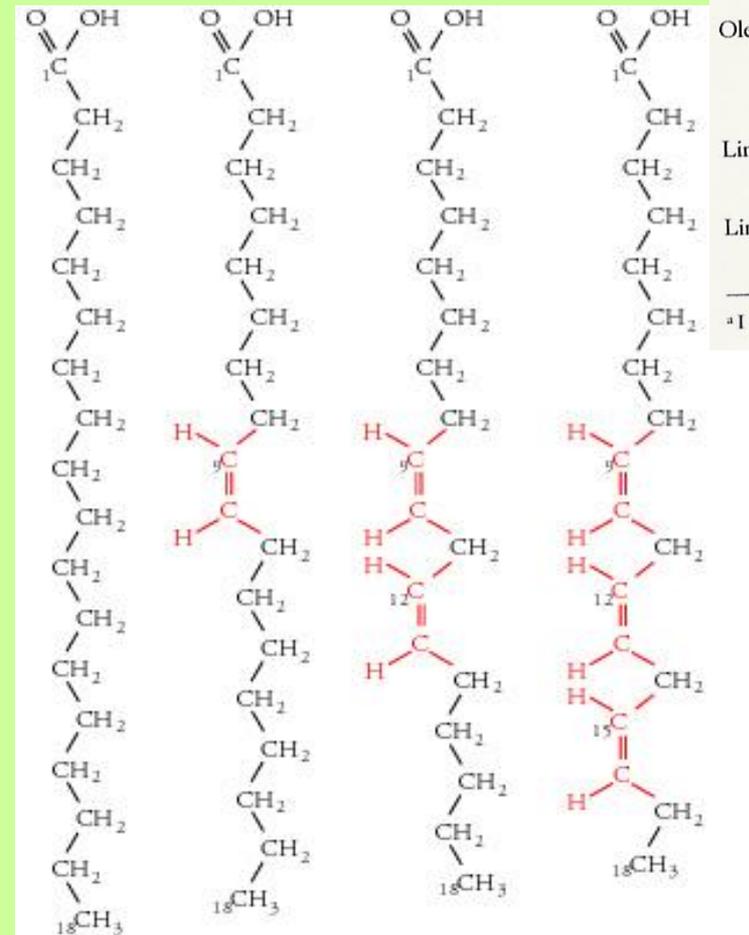
- I + abbondanti hanno numero pari di C (da 14 a 22 C)
- Le specie predominanti in piante e animali sono le specie **C16** e **C18**:
 - Saturi:** Ac. Palmitico (C16) e Ac. Stearico (C18)
 - Insaturi:** Ac. Oleico e Ac. Linoleico (C18) sono acidi grassi essenziali in quanto i mammiferi non sono in grado di sintetizzarli, mentre nei vegetali sono molto presenti.

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.



Acido stearico Acido oleico Acido linoleico Acido α-linolenico

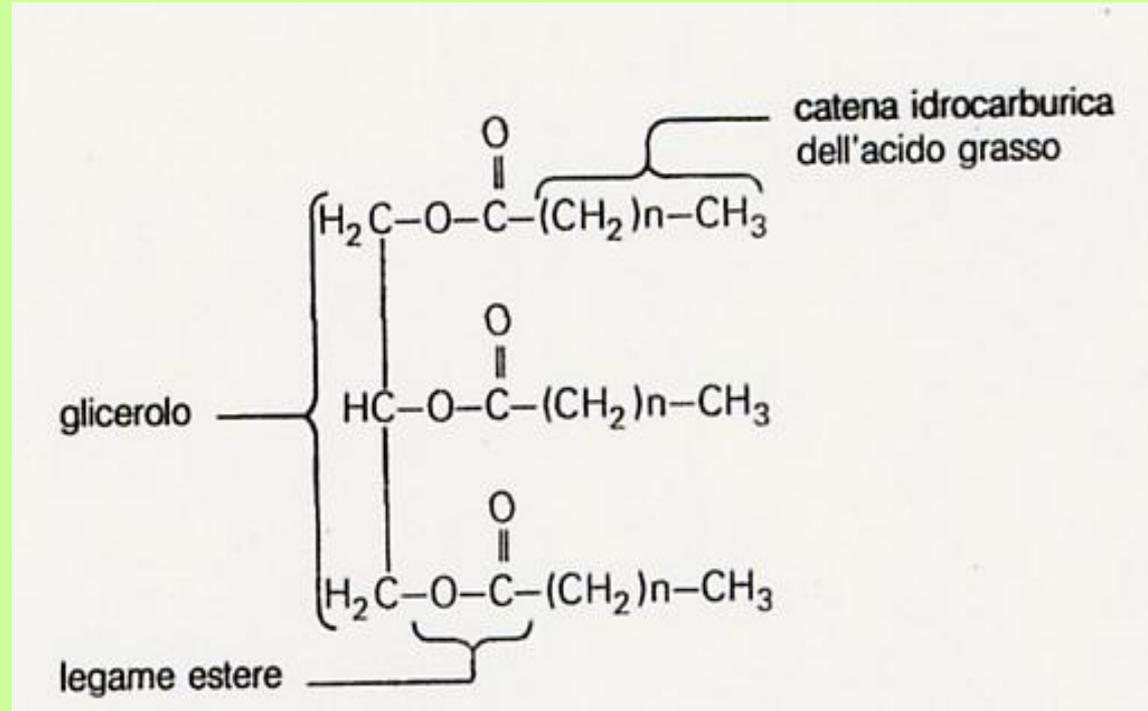
*Il punto di fusione della molecola diminuisce
proporzionalmente al suo
grado di insaturazione :*
la molecola è + rigida,
Ridotta capacità di muoversi e
di formare interazioni di van der Waals
tra catene idrocarburiche

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

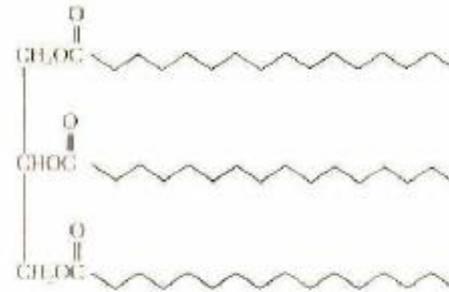
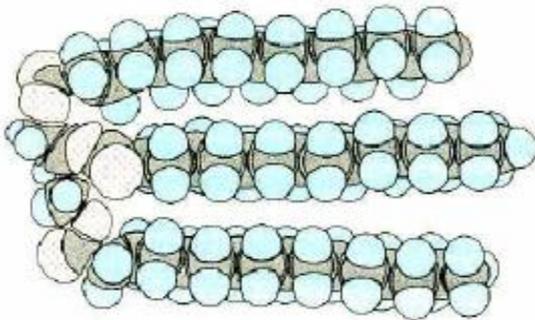
La fluidità dei lipidi contenenti acidi grassi aumenta

con il grado di insaturazione della catena idrocarburica

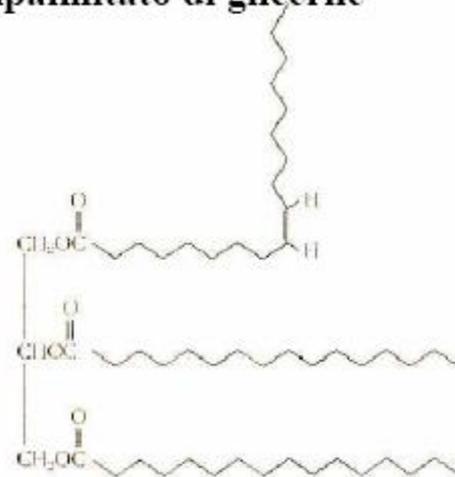
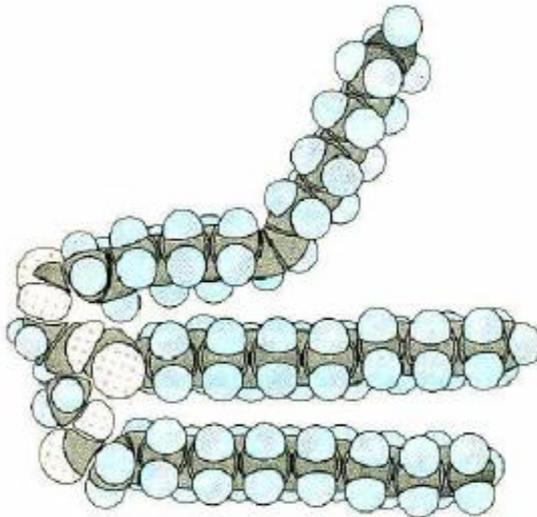
I triesteri del glicerolo: proprietà fisiche

Altamente insolubili in acqua

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



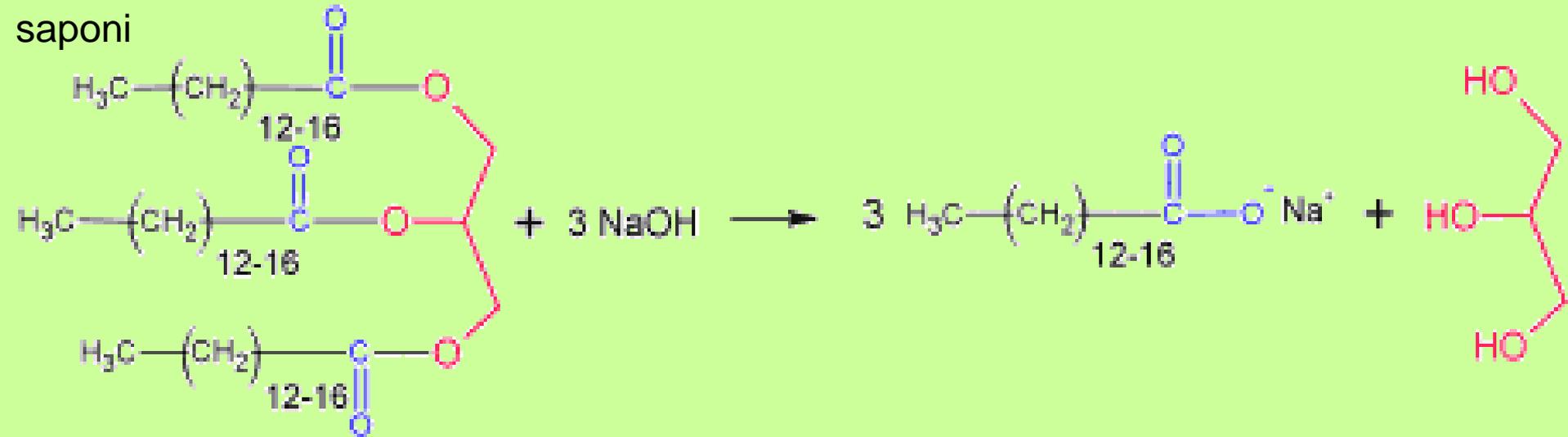
Tripalmitato di glicerile



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

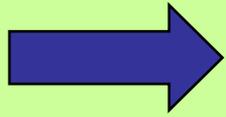


La saponificazione del burro porta prevalentemente alla formazione di:
miristato, palmitato e stearato di sodio

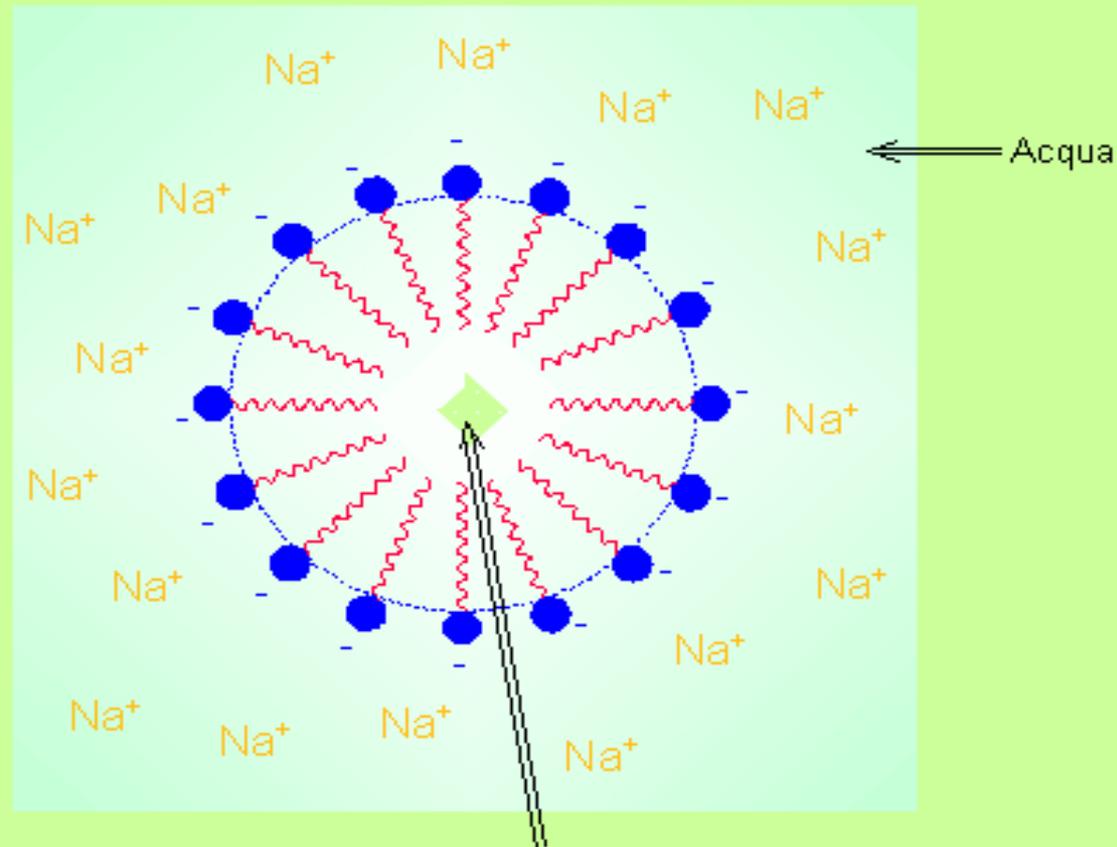
Questi sali presentano due caratteristiche contrastanti:

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

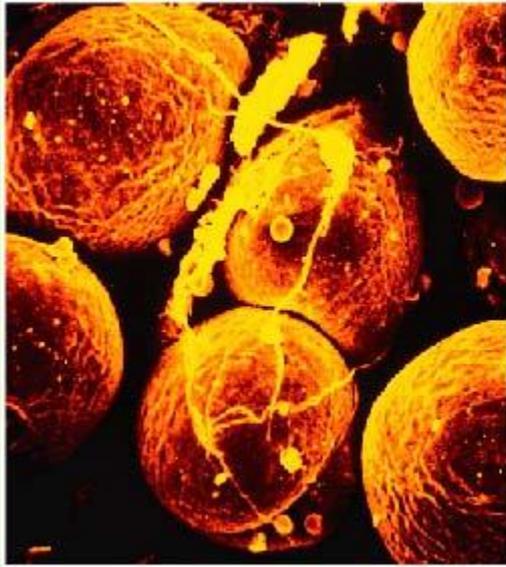
i **saponi** presentano una parte della struttura idrofobica (le lunghe catene di atomi di carbonio) e una (la parte ionica) che invece presenta un'elevata affinità verso l'acqua e tende a sciogliersi in essa.



***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.



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 glicogeno*



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

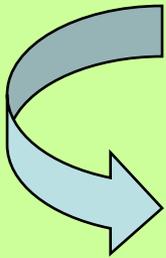
Negli animali acquatici a sangue caldo sono importanti per l'isolamento termico

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

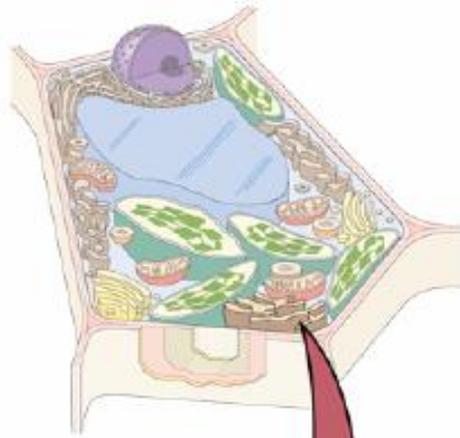
*Distacco con modalità simili alla **gemmazione***

L'oleosoma è stabilizzato dalla presenza di

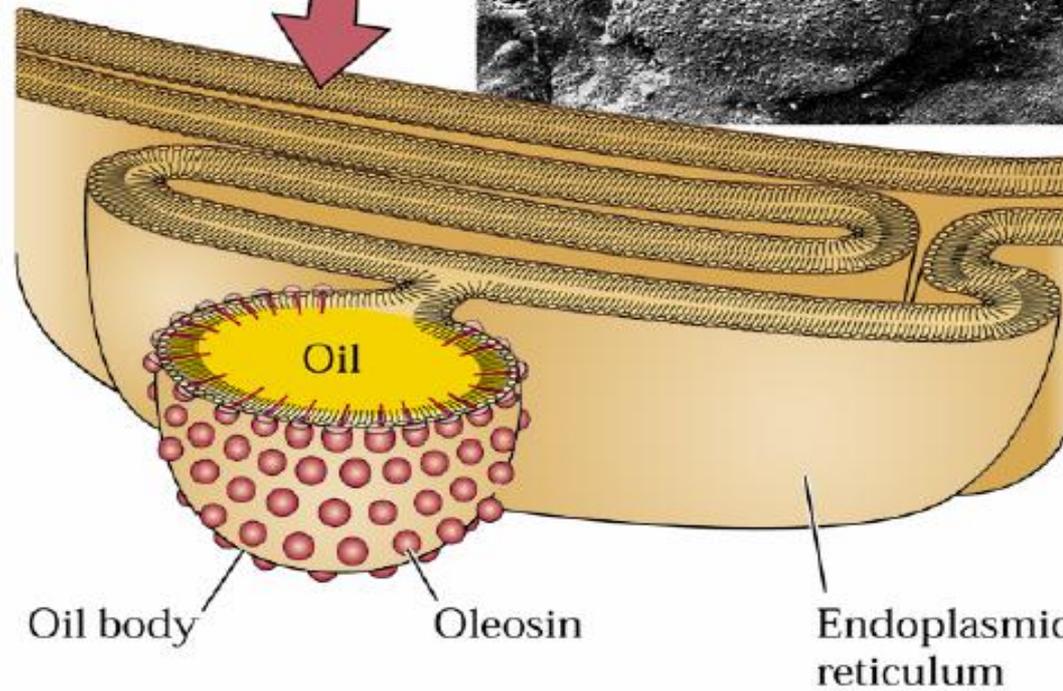
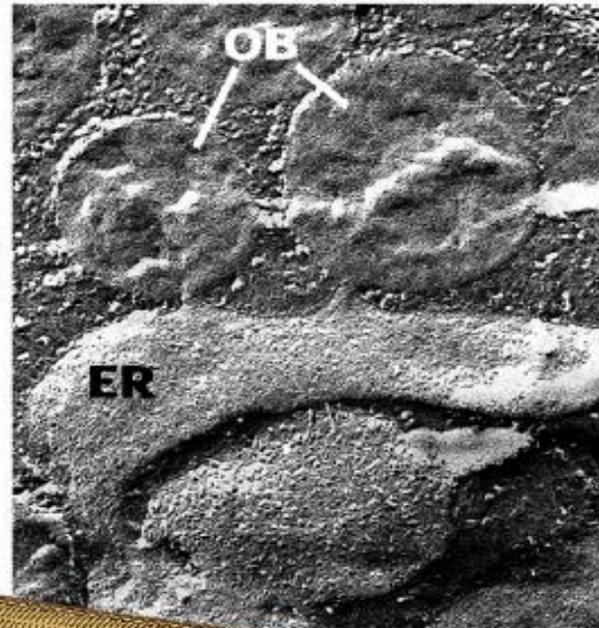
OLEOSINE= proteine specifiche che rivestono la superficie

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

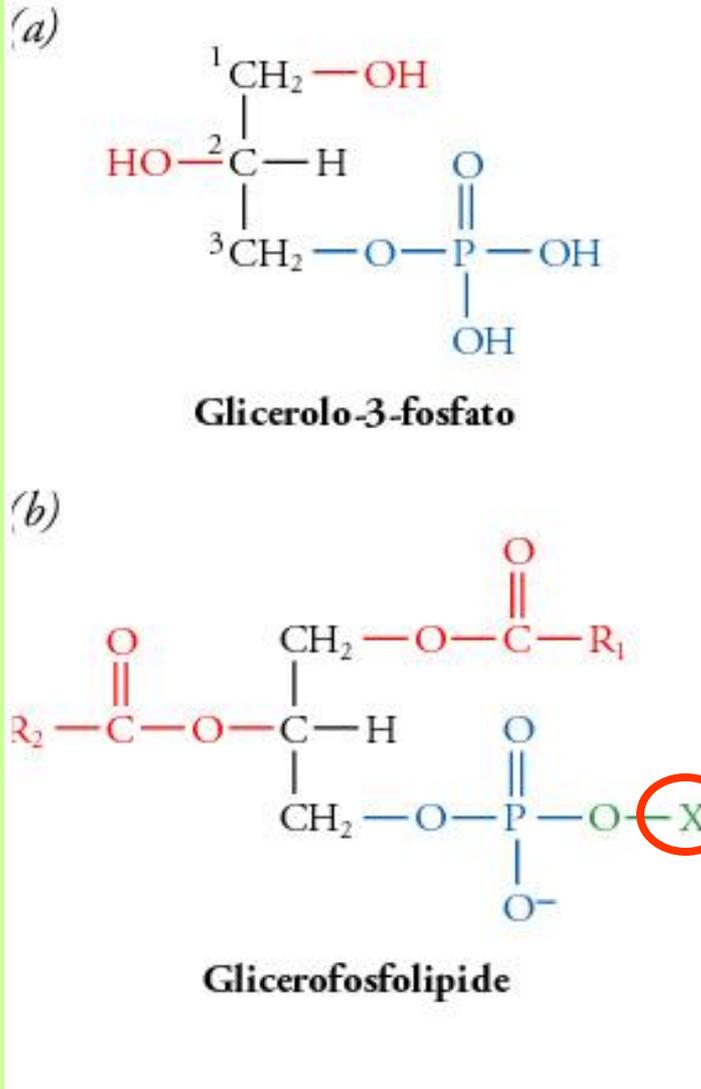
Specie	Famiglia	Principale tessuto di riserva	Contenuto percentuale ^a		
			Carboidrati	Proteine	Lipidi
Mais (<i>Zea mais</i>)	Gramineae	Endosperma	51-74	10	5
Frumento (<i>Triticum aestivum</i>)	Gramineae	Endosperma	60-75	13	2
Pisello (<i>Pisum sativum</i>)	Leguminosae	Cotiledoni	34-46	20	2
Arachide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

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)

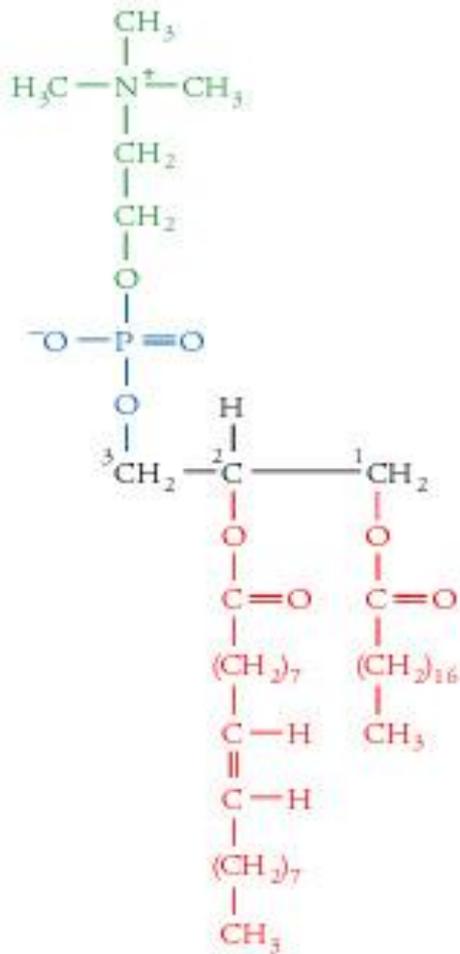
→ *Molecole polari*

Il fosfogliceride + semplice è

L'acido fosfatidico dove X = H

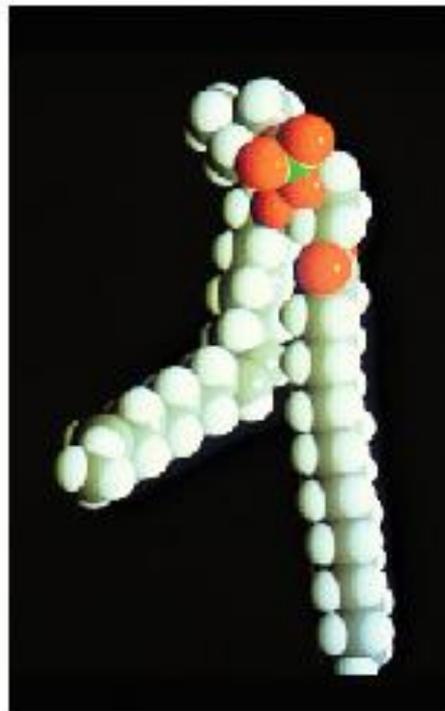
è poco presente nelle molecole biologiche

(a)



1-Stearil-2-oleil-3-fosfatidilcolina

(b)



- **Acidi grassi *saturi*** C_{16} o C_{18} sono di solito legati al C_1 del glicerolo
- **Acidi grassi *insaturi*** da C_{16} a C_{20} sono in posizione C_2
- **La testa polare X** deriva da un alcol polare

STERIODI

Sono derivati dell'idrocarburo tetraciclico saturo

CICLOPENTANO PERIDROFENANTRENE

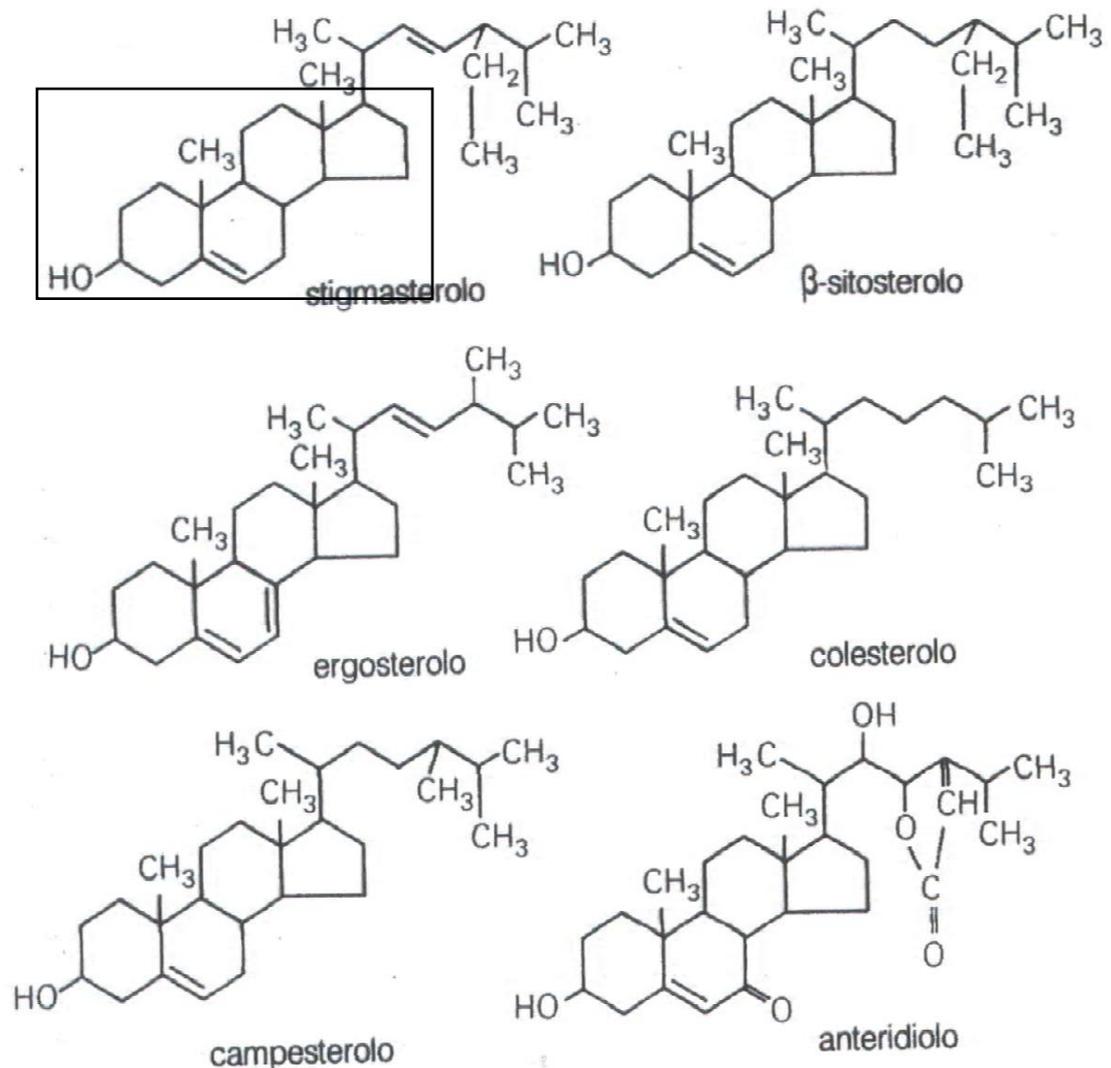
Nelle piante superiori sono

Fitosteroli

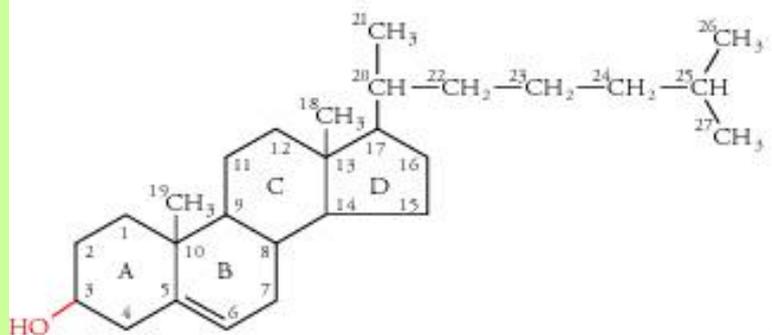
Esistono liberi in tutte le membrane e la loro funzione principale è

- *contribuire alla stabilità delle membrane*

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



(a)



Colesterolo



(b)

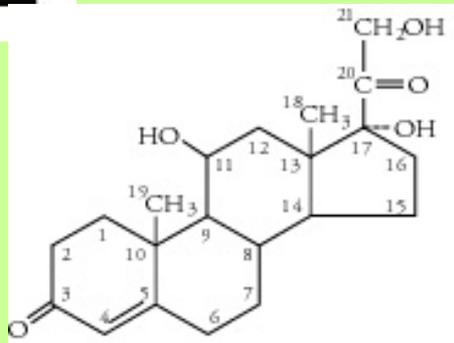
Il colesterolo è lo steroide + abbondante negli animali

- 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

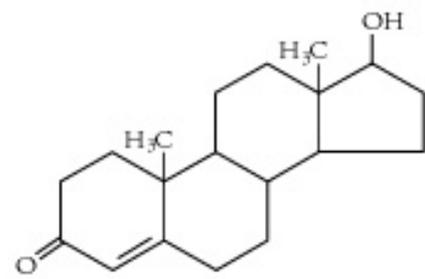
Il cortisolo interviene nelle reazioni infiammatorie e nella resistenza agli stress, influenzando il metabolismo di carboidrati, proteine e lipidi

Androgeni e estrogeni sono coinvolti nella funzione e sviluppo sessuale

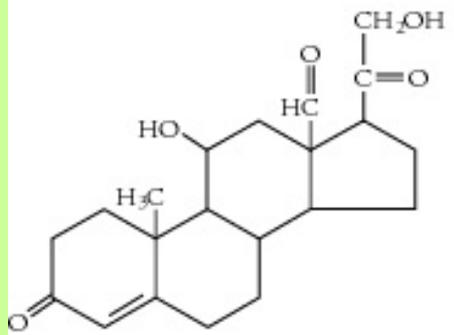
Essendo insolubili in H₂O si legano a proteine per essere trasportati attraverso il sangue ai loro tessuti bersaglio



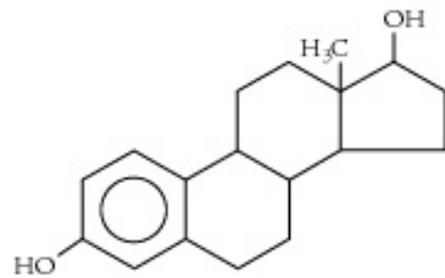
Cortisolo (idrocortisone)
(un glucocorticoide)



Testosterone
(un androgeno)



Aldosterone
(un mineralcorticoide)



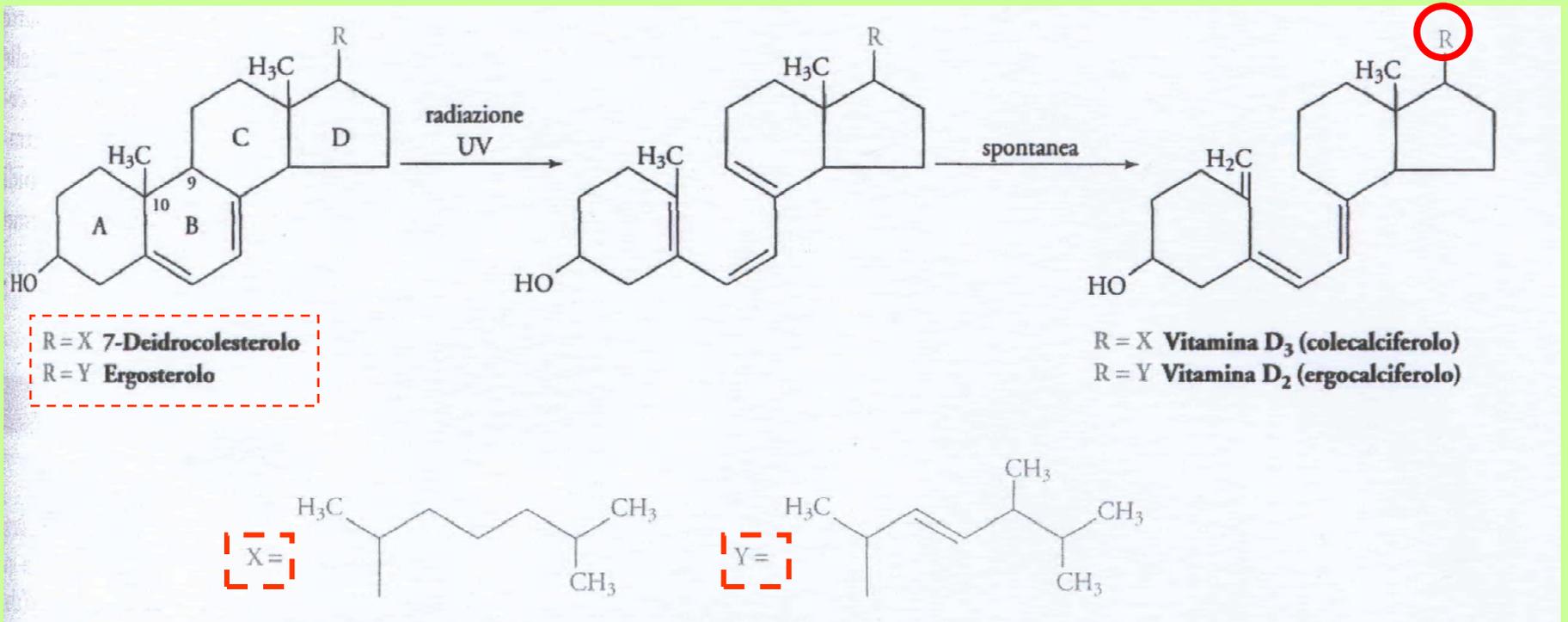
β-Estradiolo
(un estrogeno)

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

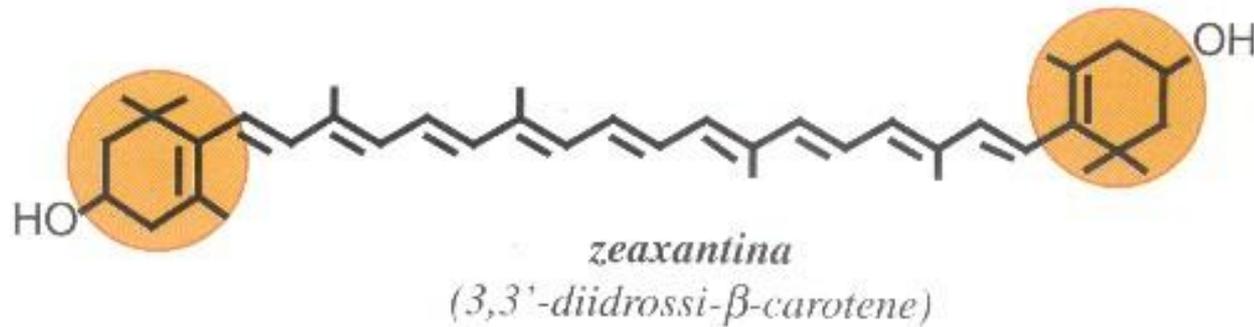
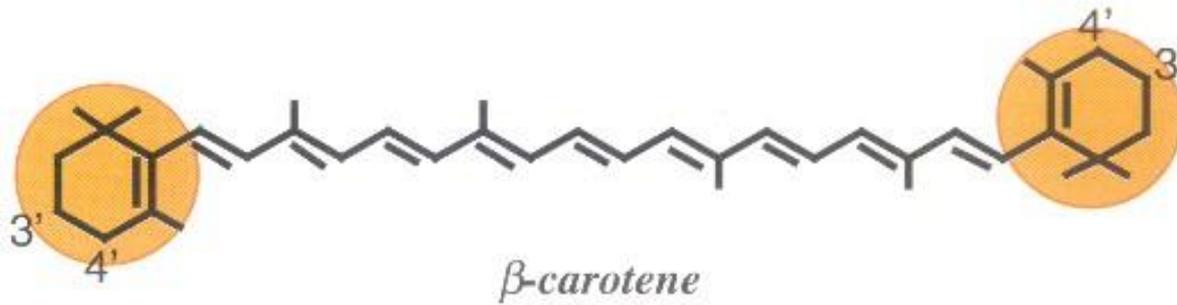
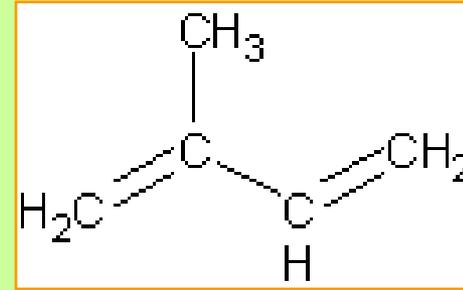
Le forme attive sono prodotte da idrossilazione (aggiunta di OH) enzimatica nel fegato e nel rene

TERPENI =

6 unità di **isoprene**

Caroteni

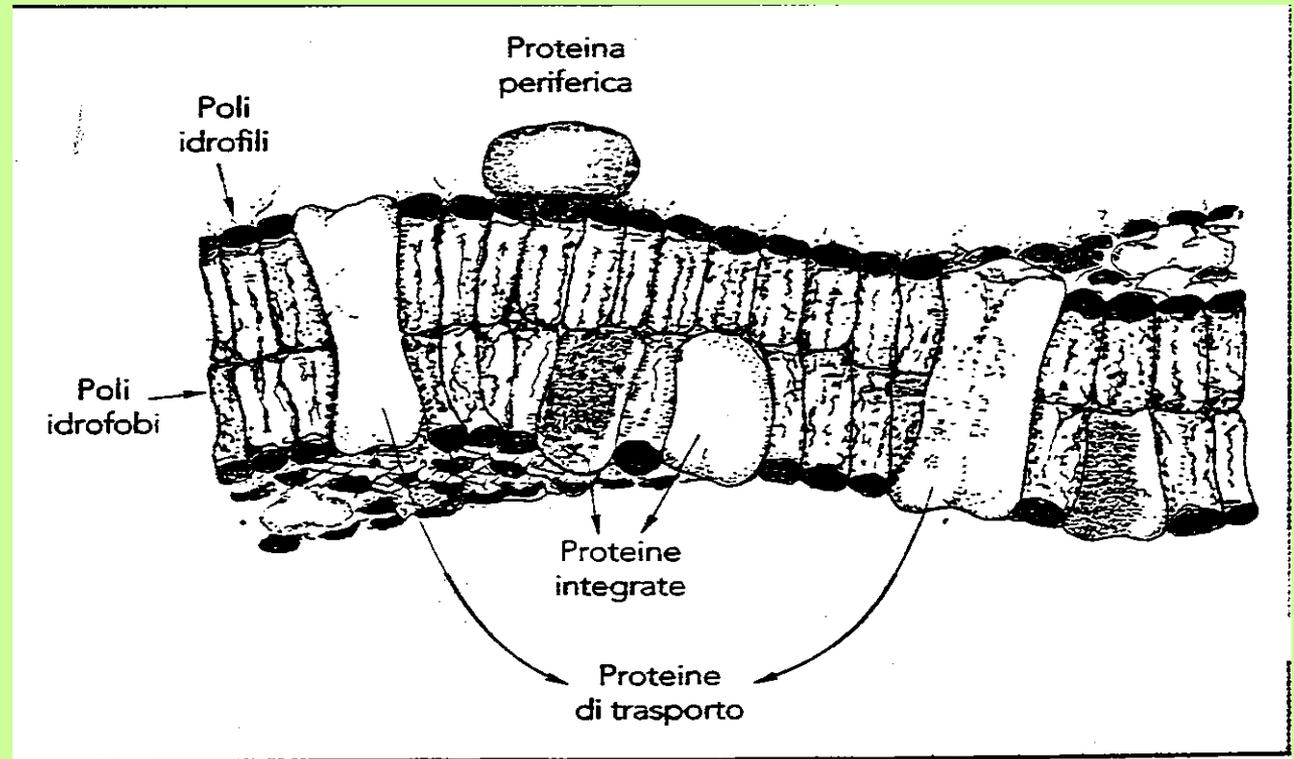
Xantofille



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***

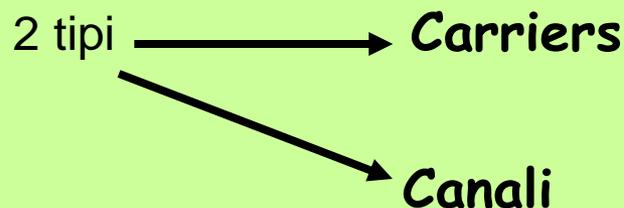
I processi di trasporto ionico possono avvenire in 2 modi:

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

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

2. **Trasporto mediato**

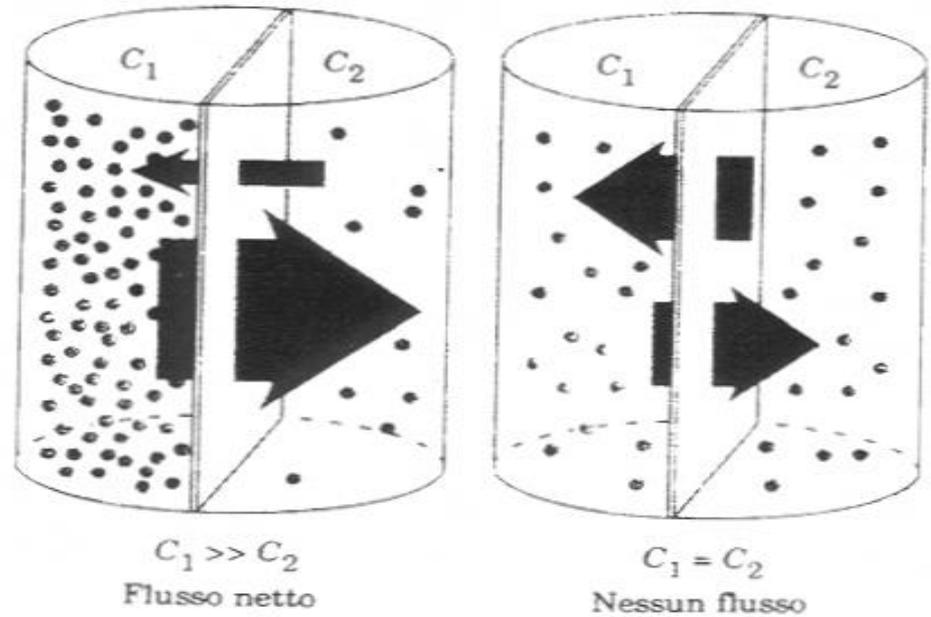
Le molecole polari o troppo grandi vengono trasportate tramite molecole proteiche dette trasportatori.



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



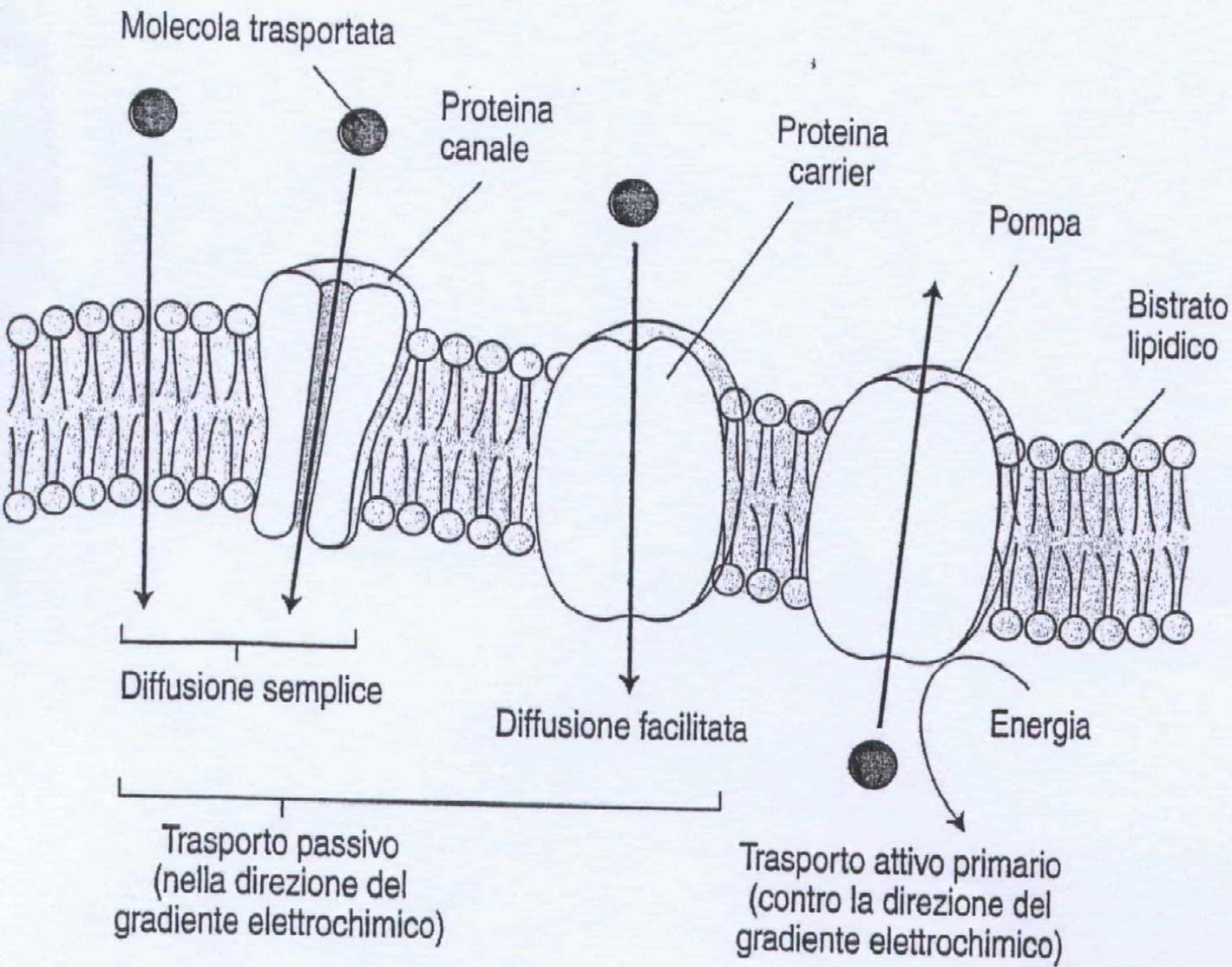
DIFFUSIONE



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

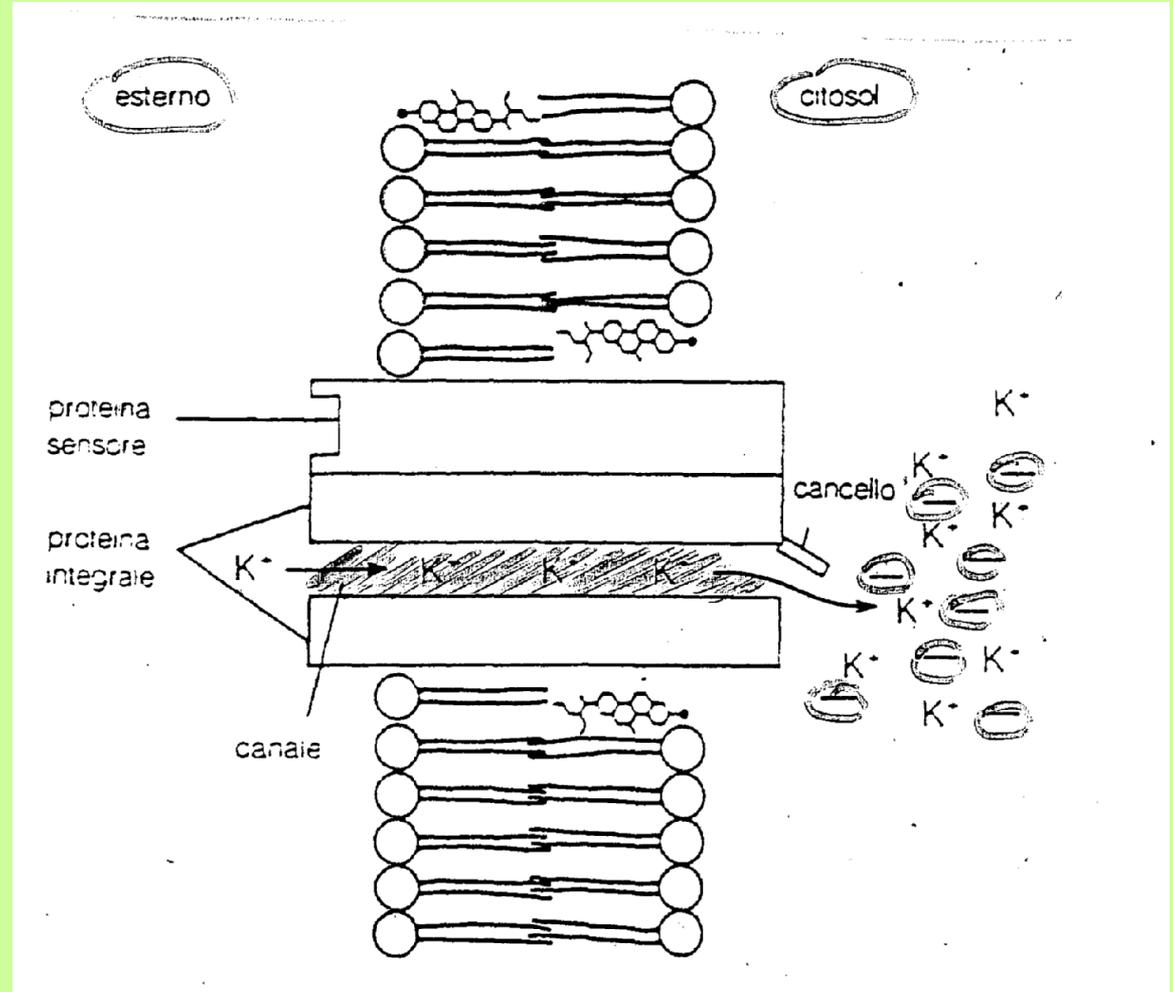


TRASPORTO MEDIATO

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

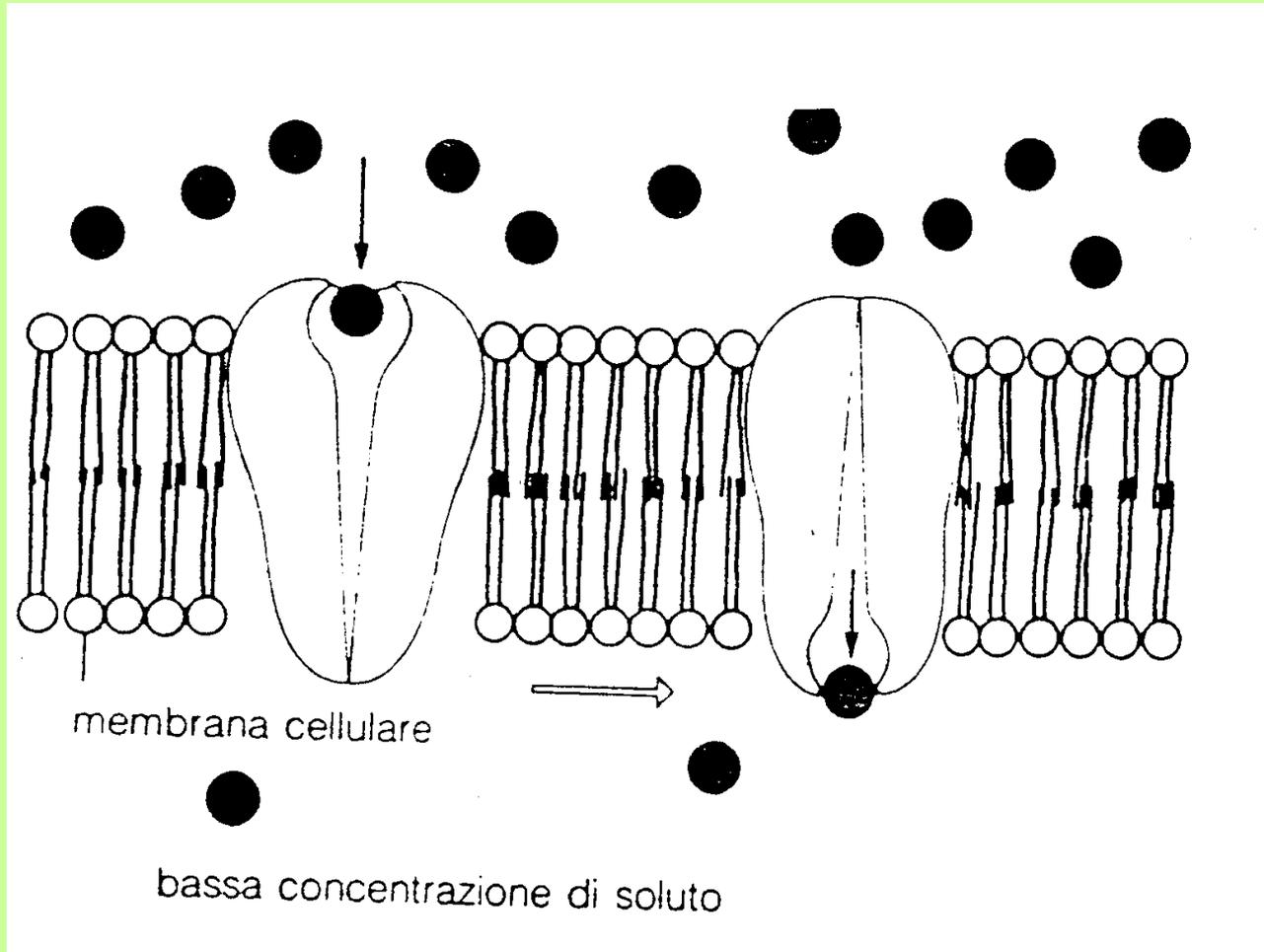
La specificità del trasporto dipende da:

- 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

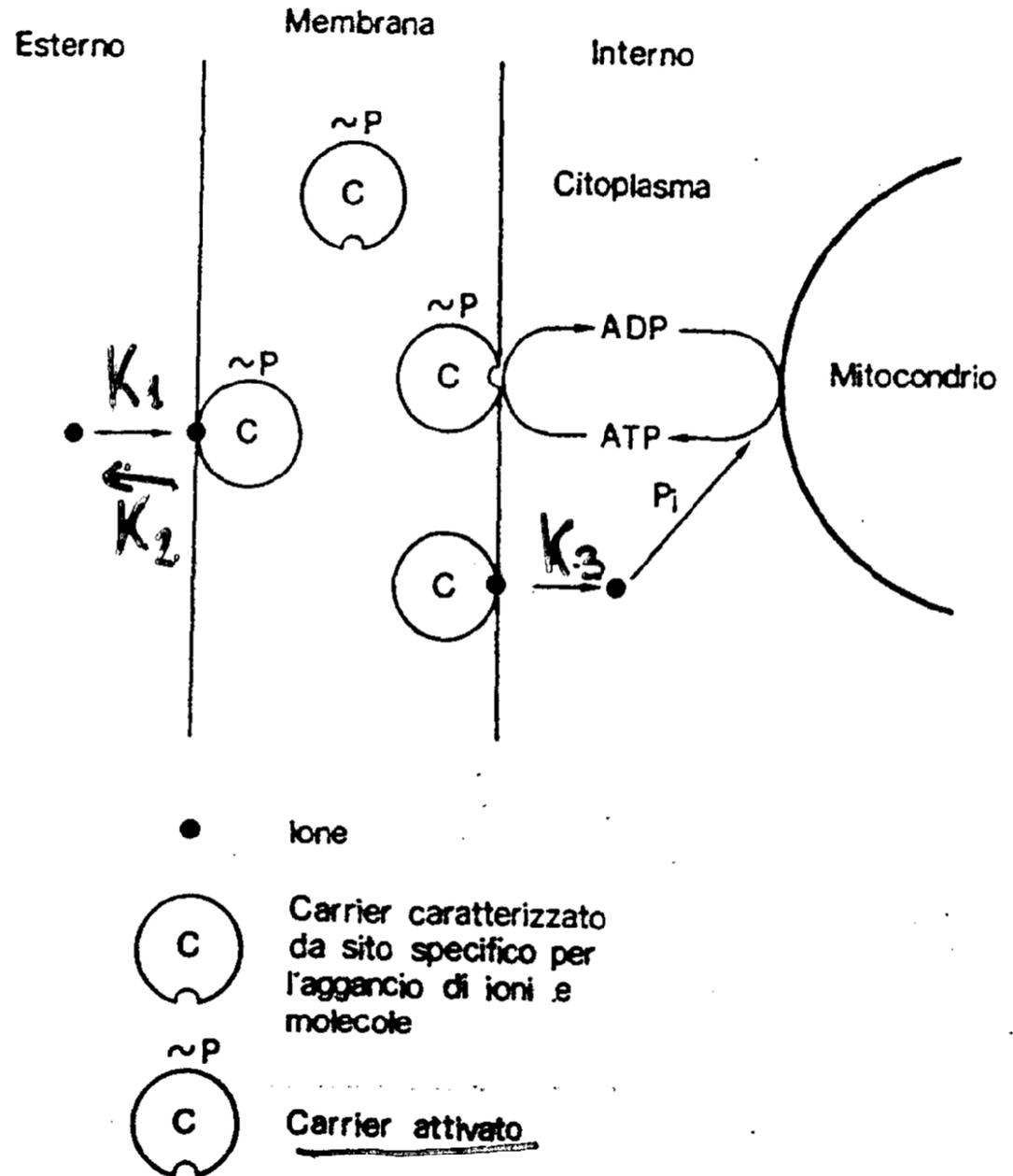
complessazione selettiva

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

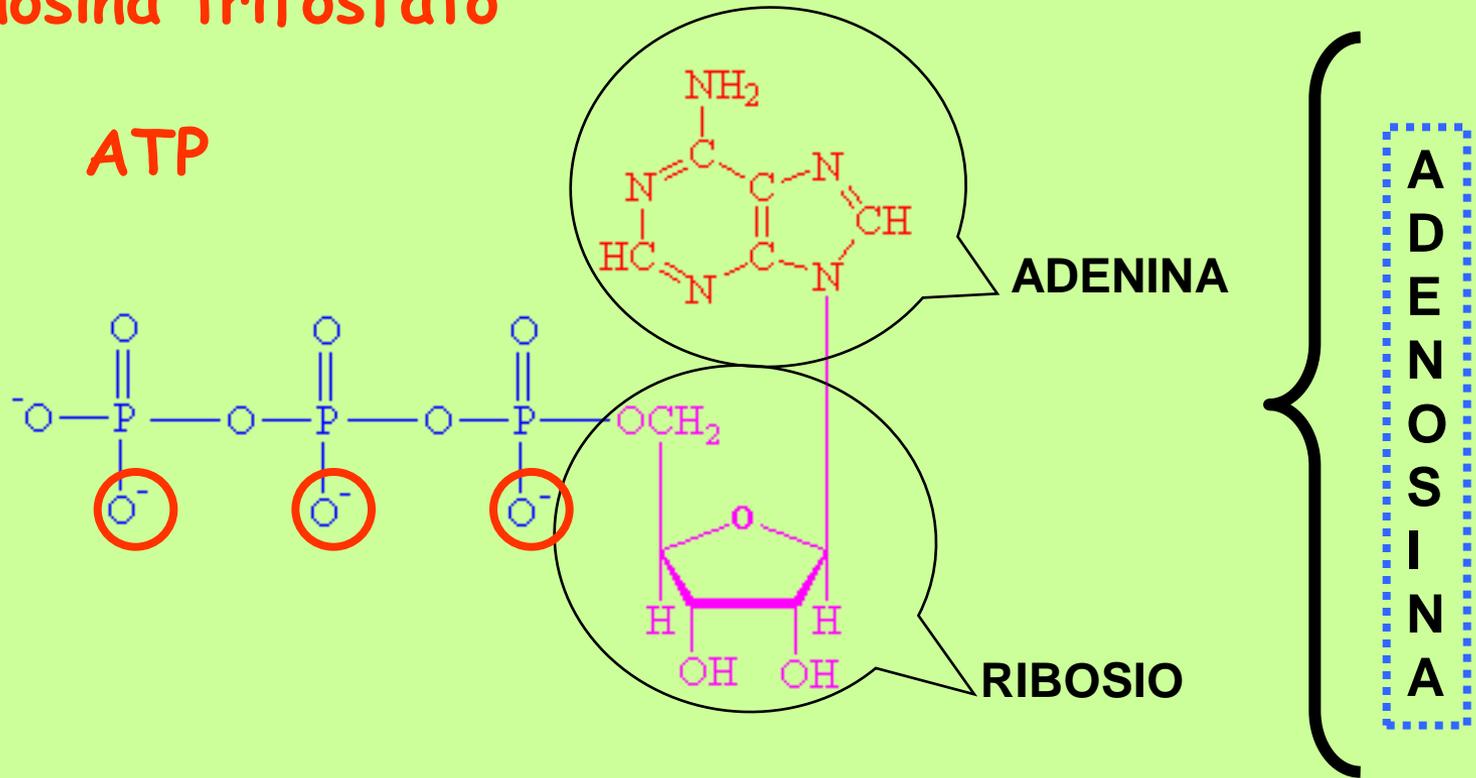
L'**ATPasi** è l'enzima che idrolizza l'ATP, trasferendo gli H^+ all'esterno è definita **pompa protonica**.

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

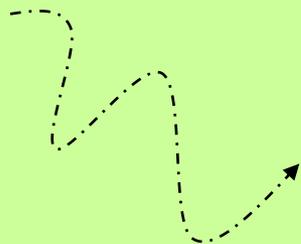


1. Separazione di cariche elettriche: H^+ e OH^-
2. Gradiente di pH \longrightarrow l'esterno è + acido
l'interno è + basico

Adenosina trifosfato



Molecola altamente instabile per la presenza di 3 cariche – ravvicinate



rottura



Liberazione di energia (di legame)
(- 30,5 KJmole⁻¹)

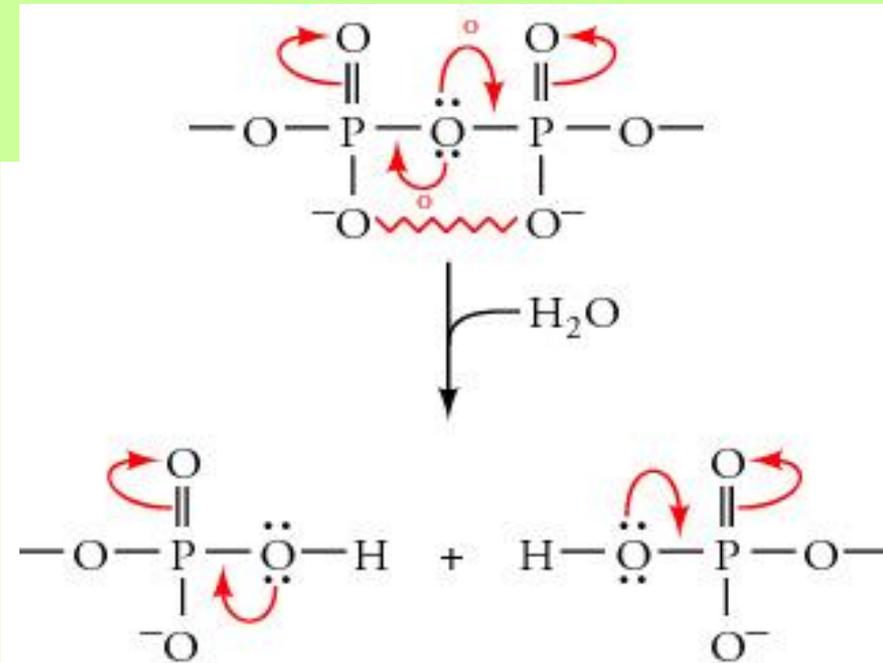
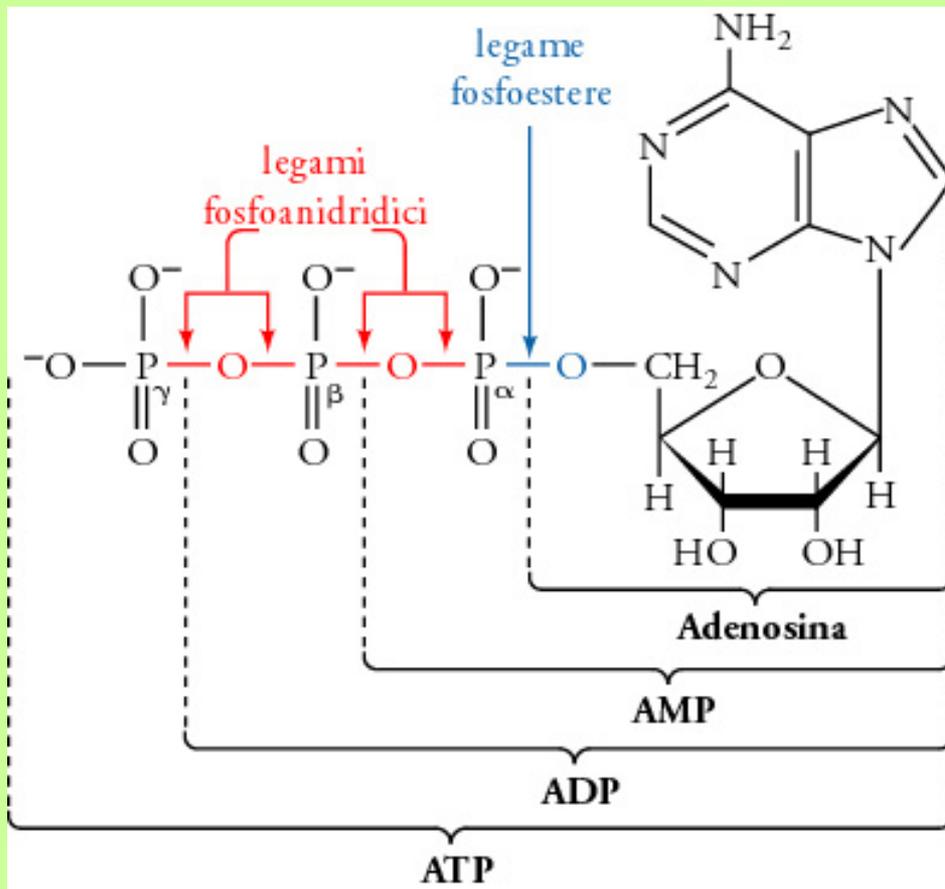
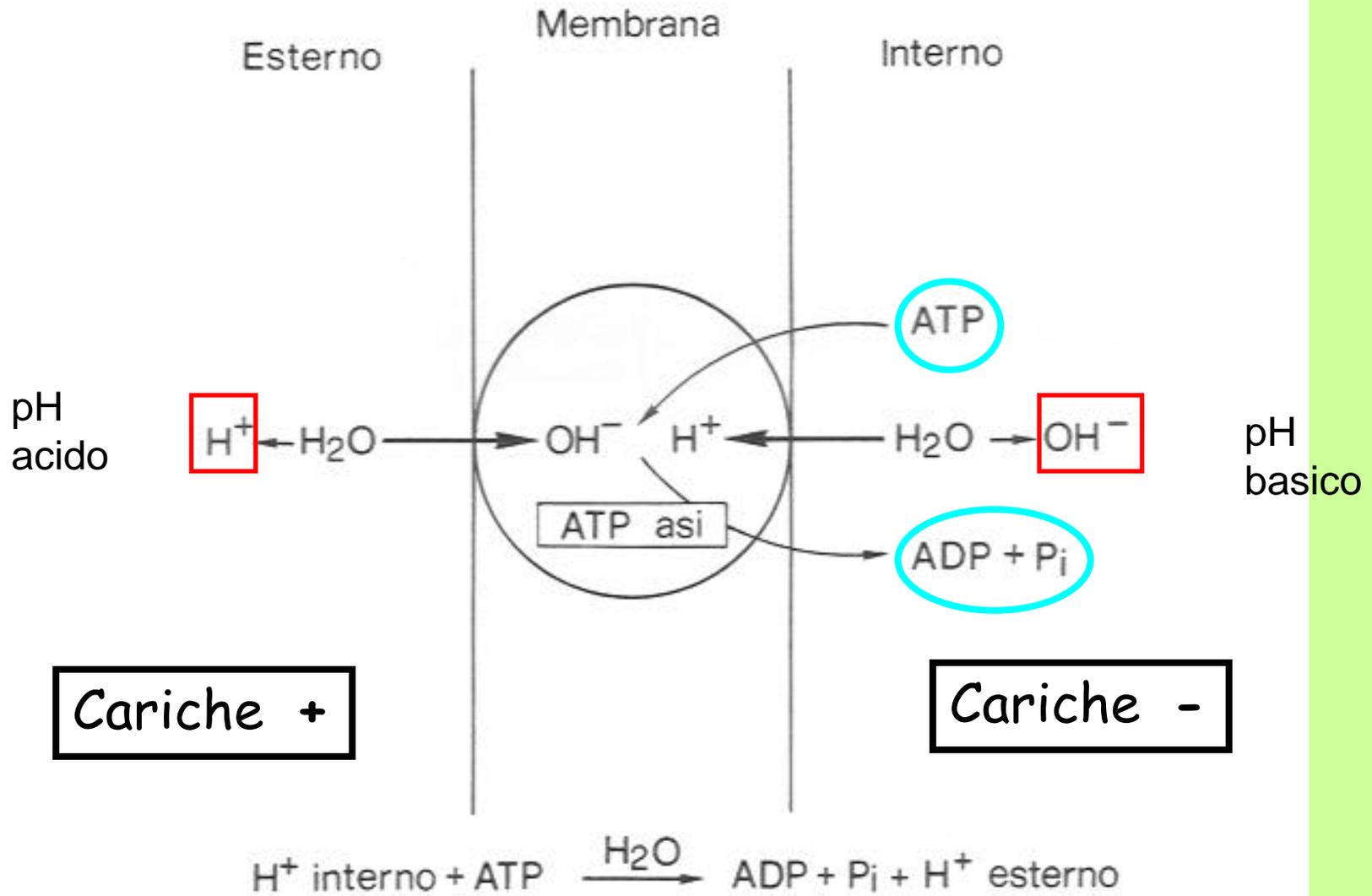


Figura 13.4

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

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

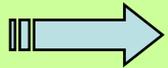
$$\underline{\Delta G \text{ di idrolisi}} = - 30,5 \text{ kJ/mole o} \\ - 7,4 \text{ Kcal/mole}$$



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:

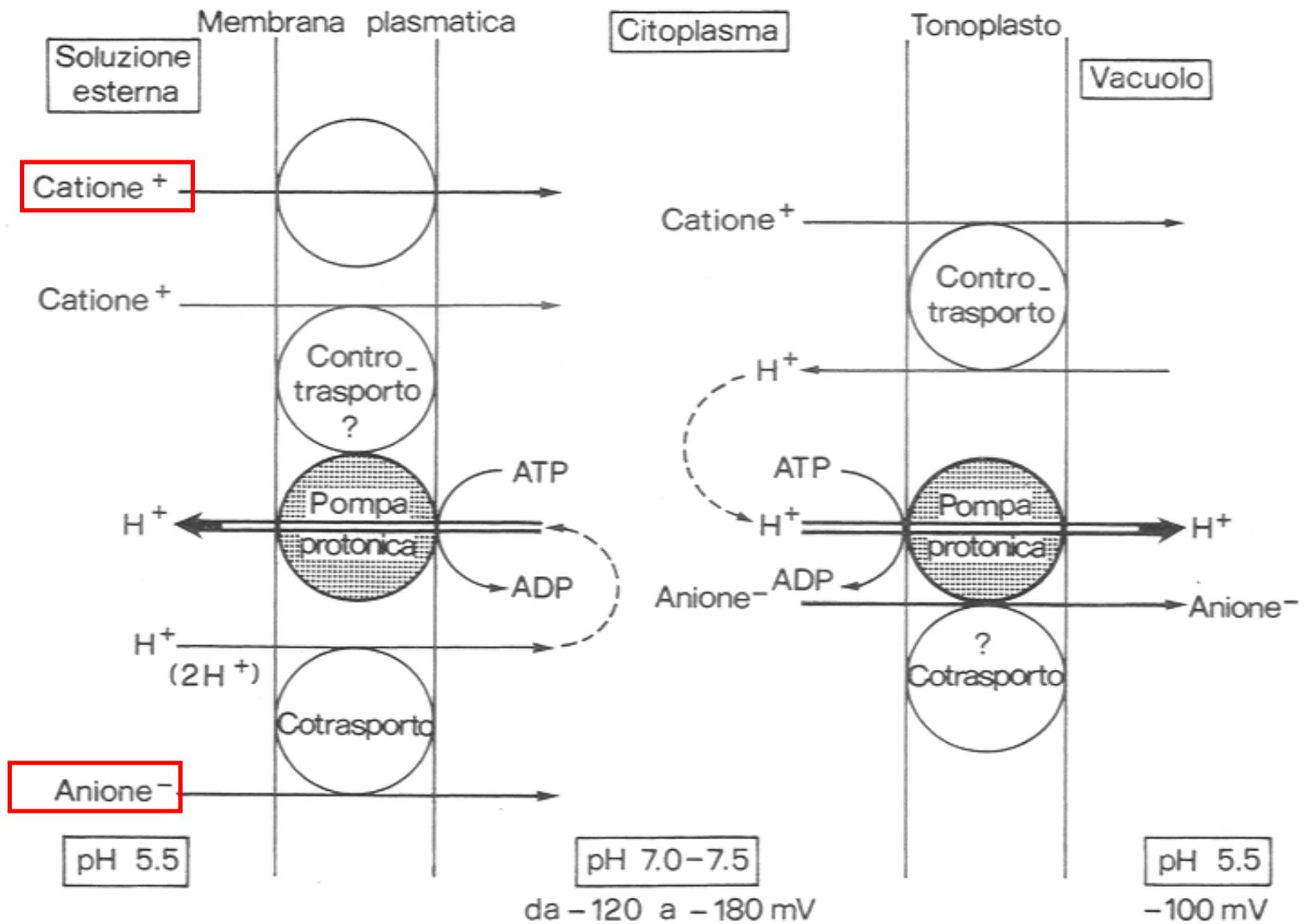
Antiporto *Anione / OH^-*

- 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:

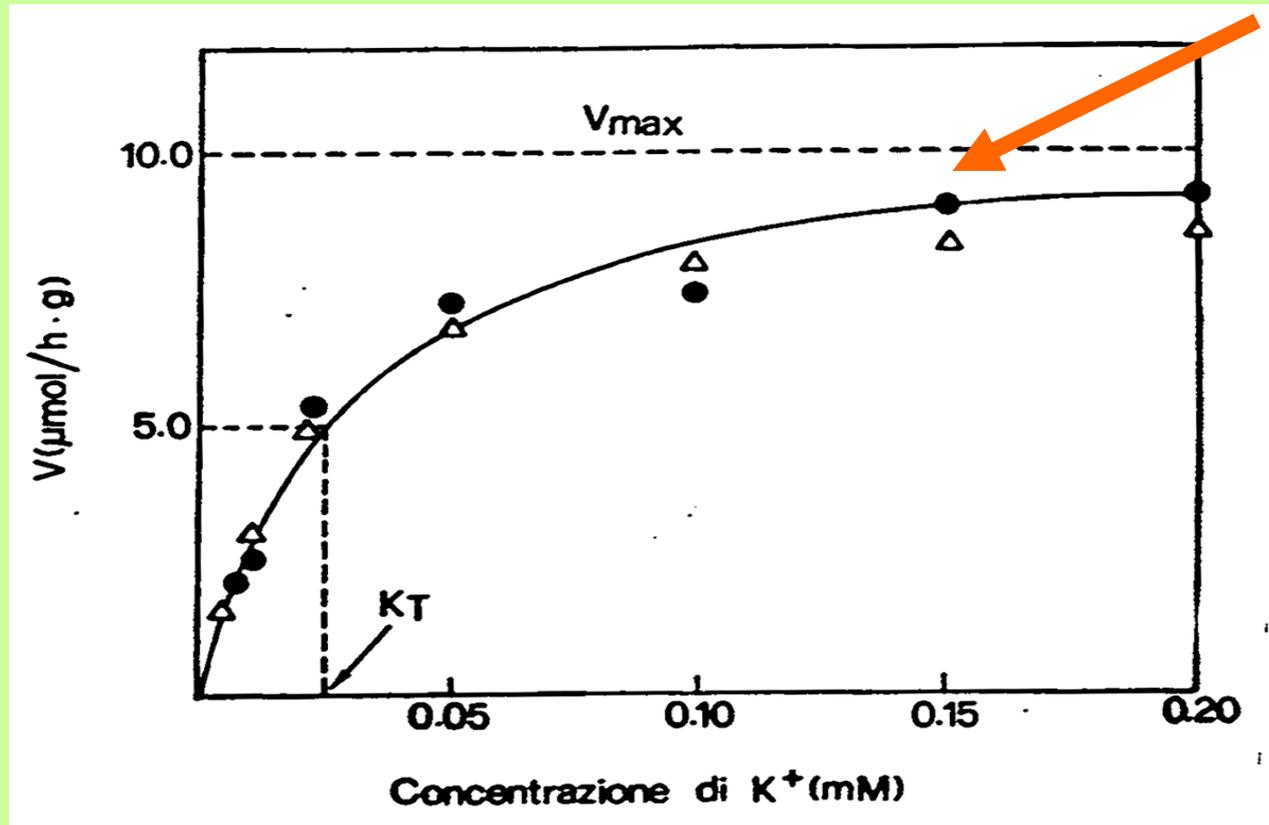
l'assorbimento aumenta in modo esponenziale fino a un massimo:

velocità massima di assorbimento.

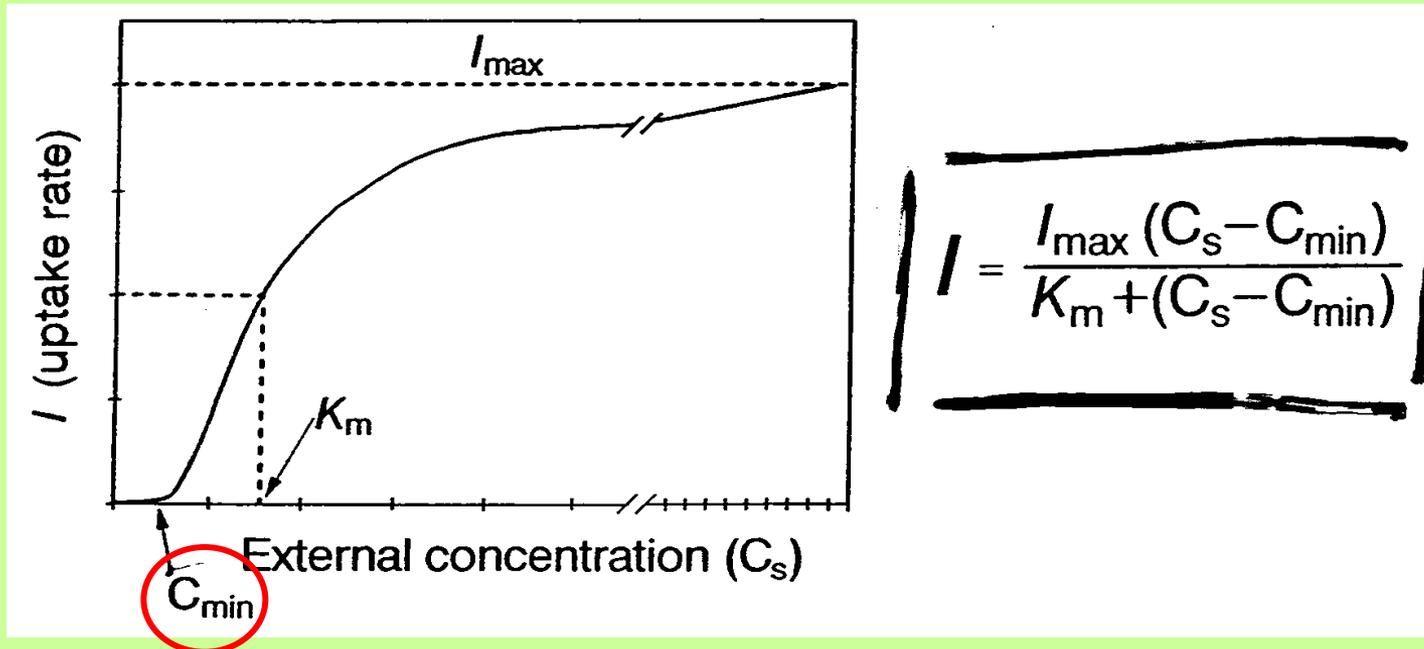
Non si assiste poi a un ulteriore aumento di velocità del trasporto:



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.



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
PO_4^{2-}	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

K_m 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

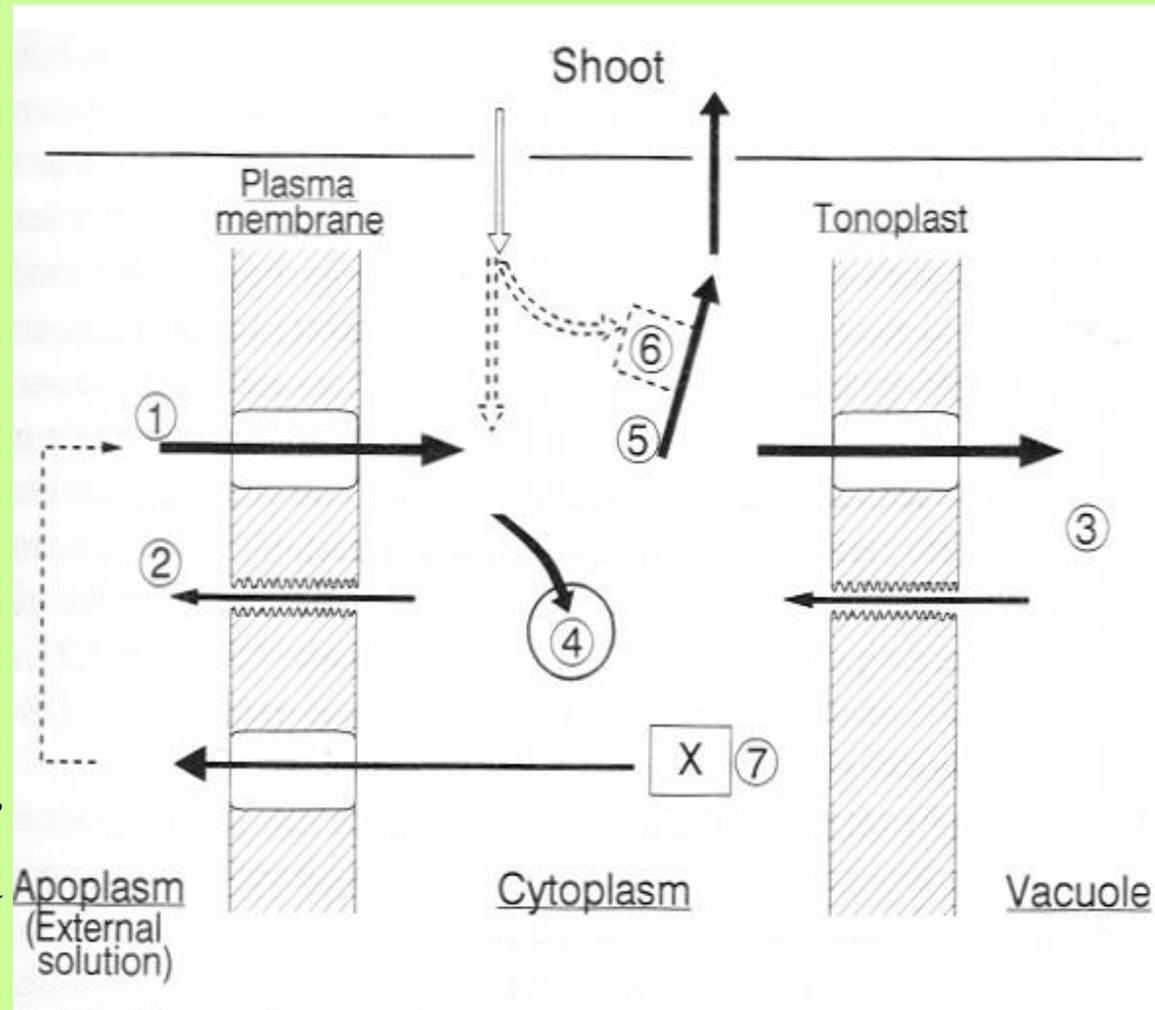
2) *Entità di Efflusso* : conc. nel citosol , ioni e metaboliti

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 :

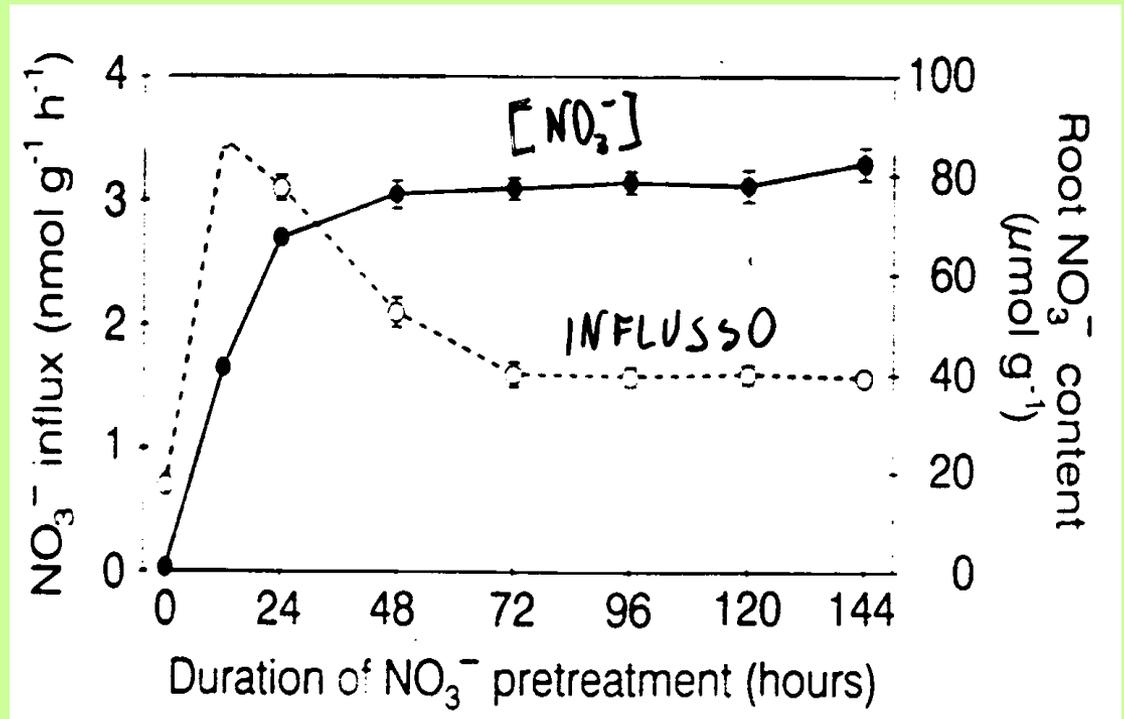
- un diverso rifornimento di zuccheri alle radici
- velocità diverse di caricamento dello xilema e conseguente esportazione radicale di nutrienti
- ritraslocazione di nutrienti dalle foglie alle radici:



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^+)