

# LIPIDI

Biomolecole insolubili in H<sub>2</sub>O 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°

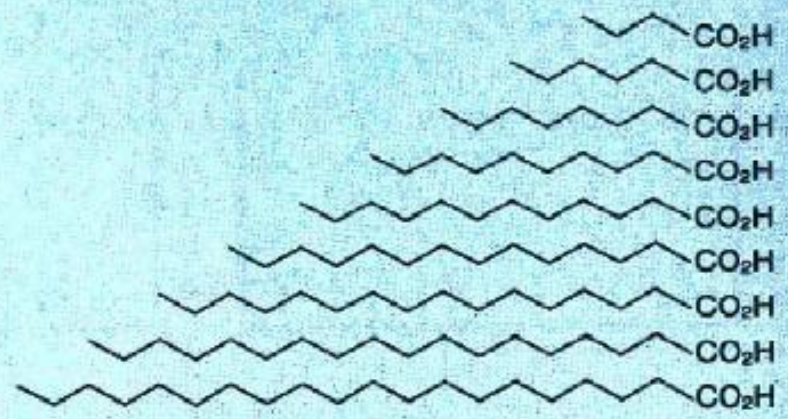
→ Minore libertà di rotazione

- 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
------------------	------------	---------------	-----------

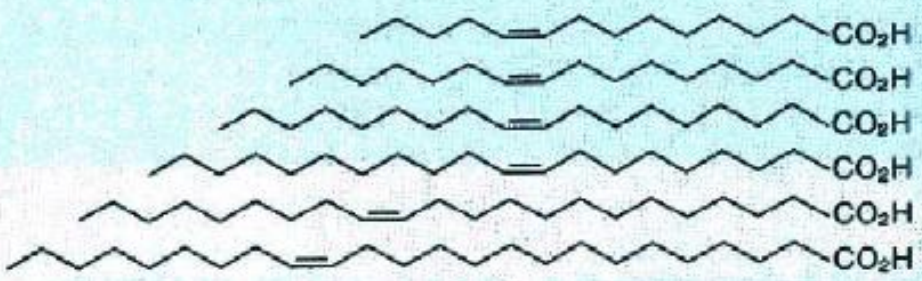
**Acidi saturi**  
 $C_nH_{2n+1}COOH$

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**  
 $C_nH_{2n-2}COOH$

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

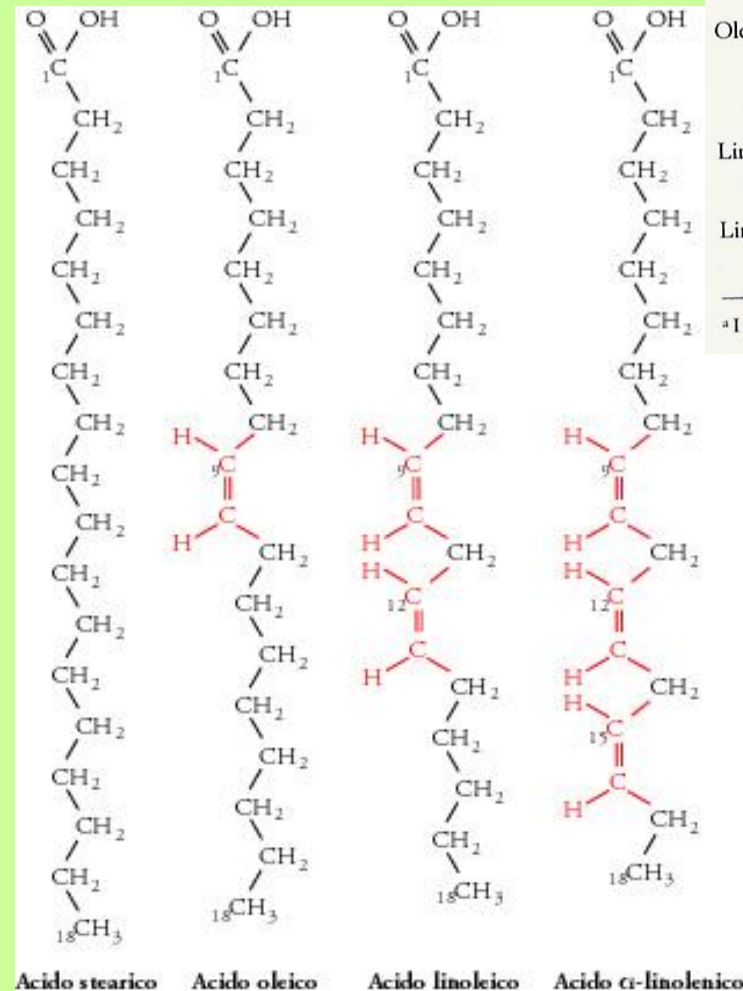




**Tabella 15.1**  
Acidi grassi comunemente presenti in diverse piante

Nome	N° di atomi di carbonio: n° di doppi legami	Struttura	Punto di fusione (°C) <sup>a</sup>
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

<sup>a</sup> 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

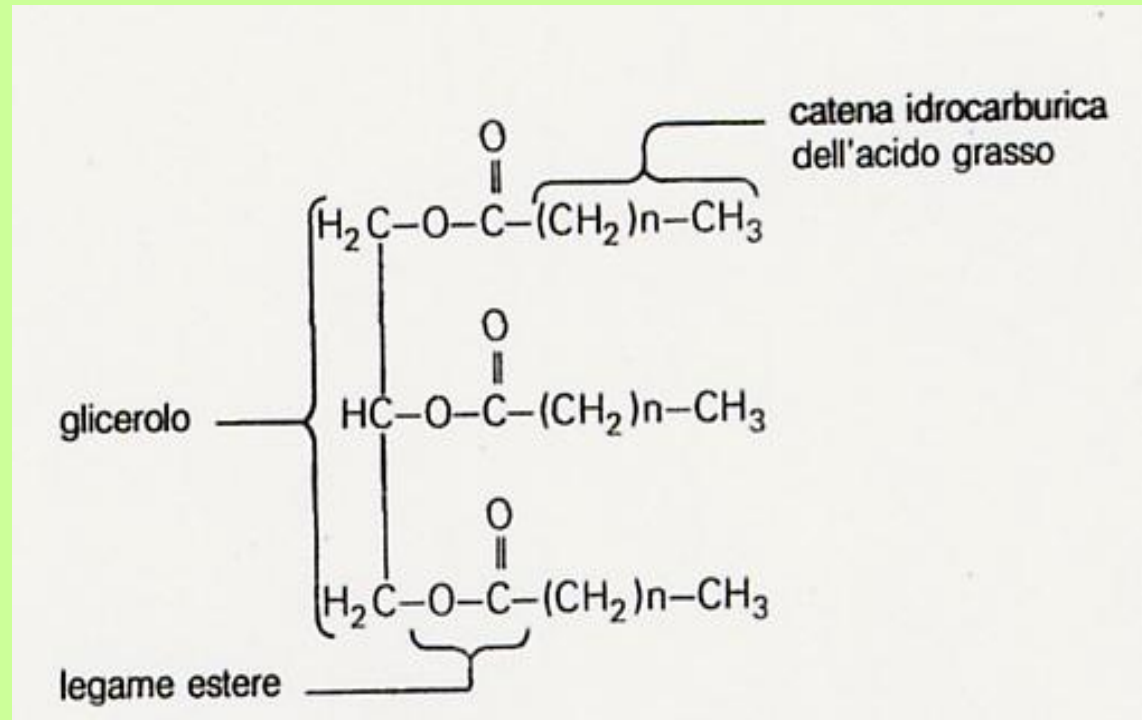


**ACILGLICEROLI** costituiti da 1 molecola di GLICEROLO esterificato con  
ACIDI GRASSI

**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

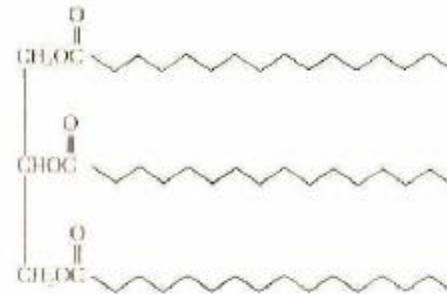
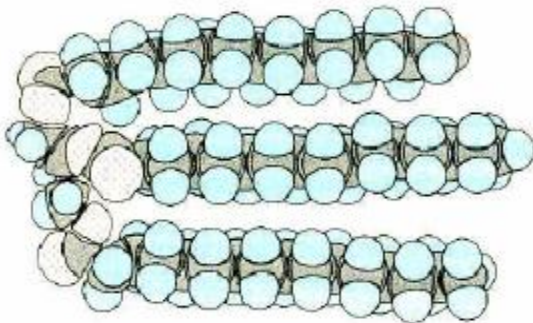
*La fluidità dei lipidi contenenti acidi grassi aumenta*

*con il grado di insaturazione della catena idrocarburica*

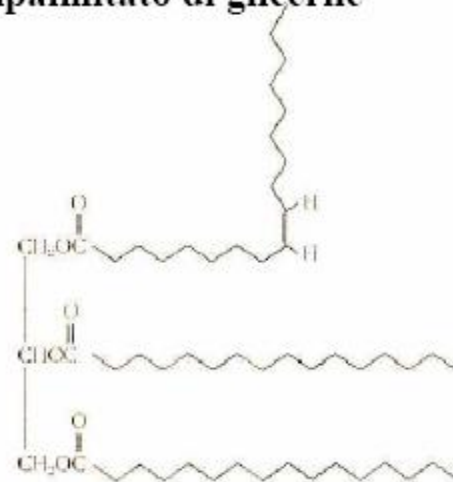
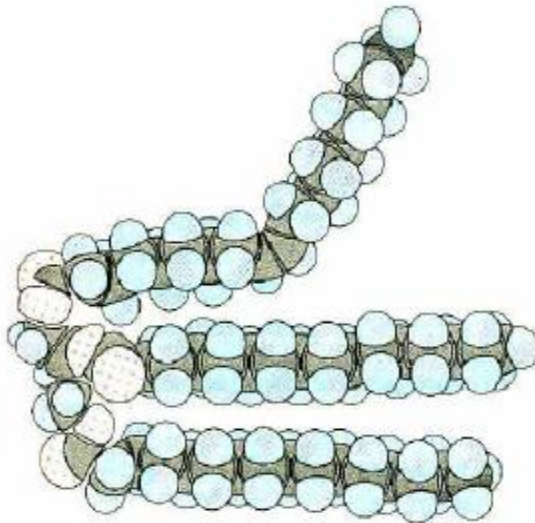
# I triesteri del glicerolo: proprietà fisiche

Altamente insolubili in acqua

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



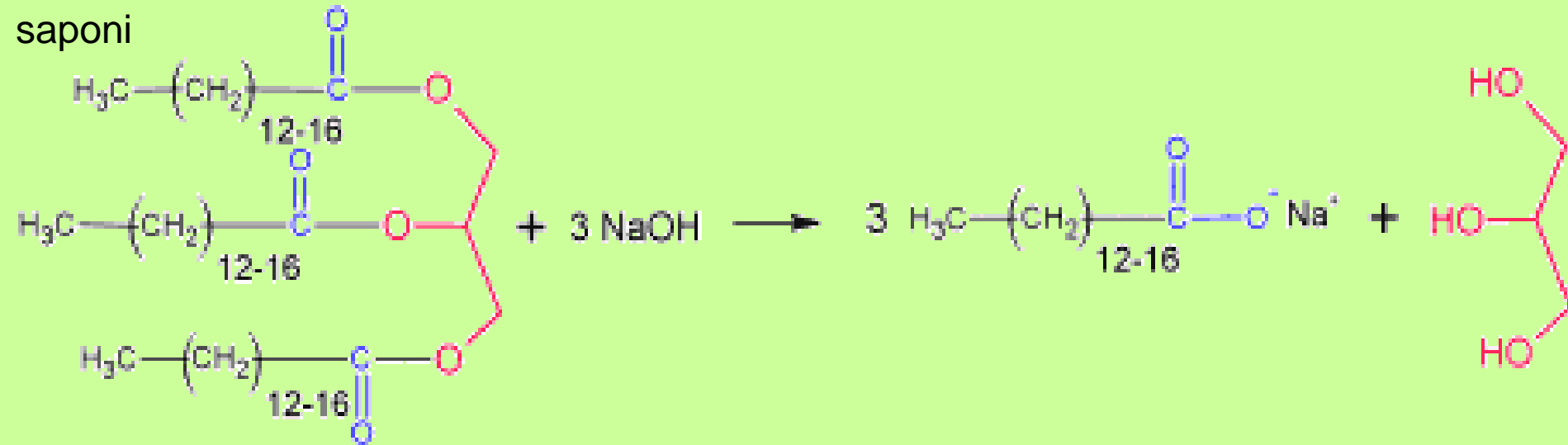
**Tripalmitato di glicerile**



**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

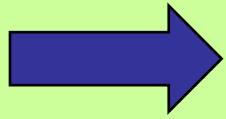


La saponificazione del burro porta prevalentemente alla formazione di:  
miristato, palmitato e stearato di sodio

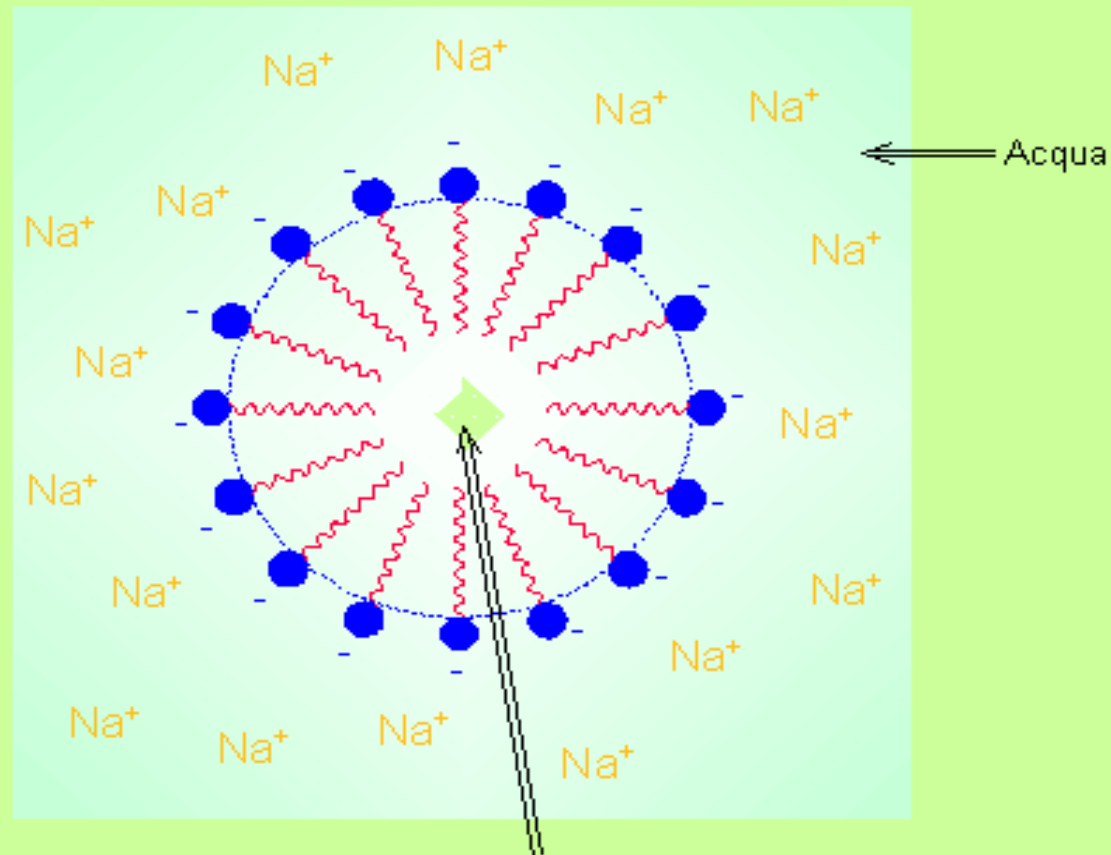
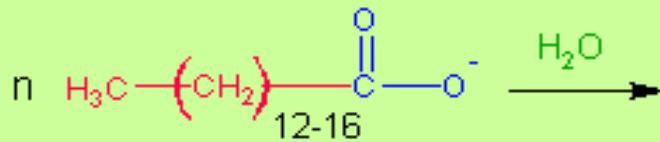
Questi sali presentano due caratteristiche contrastanti:

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.

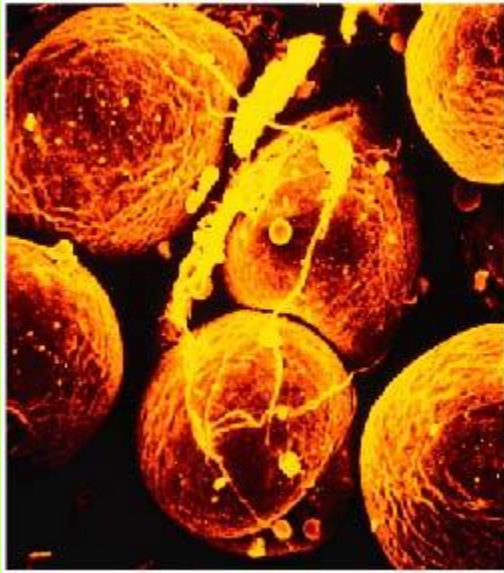


***in acqua gli anioni carbossilato si aggregano fra loro  
formazione di micelle,***



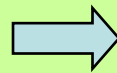
Interno della micella: l'acqua ne è esclusa e costituisce un ambiente adatto a sostanze idrofobiche.





**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 H<sub>2</sub>O pari a 2 volte il suo peso

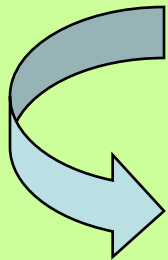
***Negli animali acquatici a sangue caldo sono importanti per l'isolamento termico***

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*

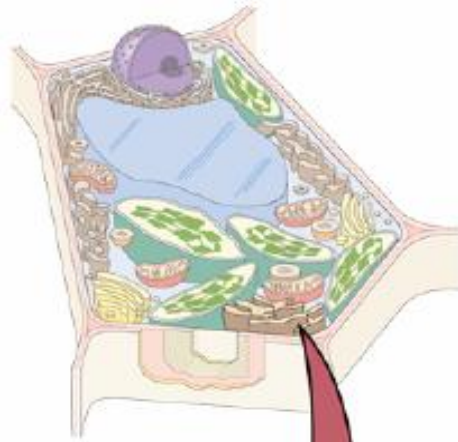
*Formazione di un oleosoma definitivo*

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

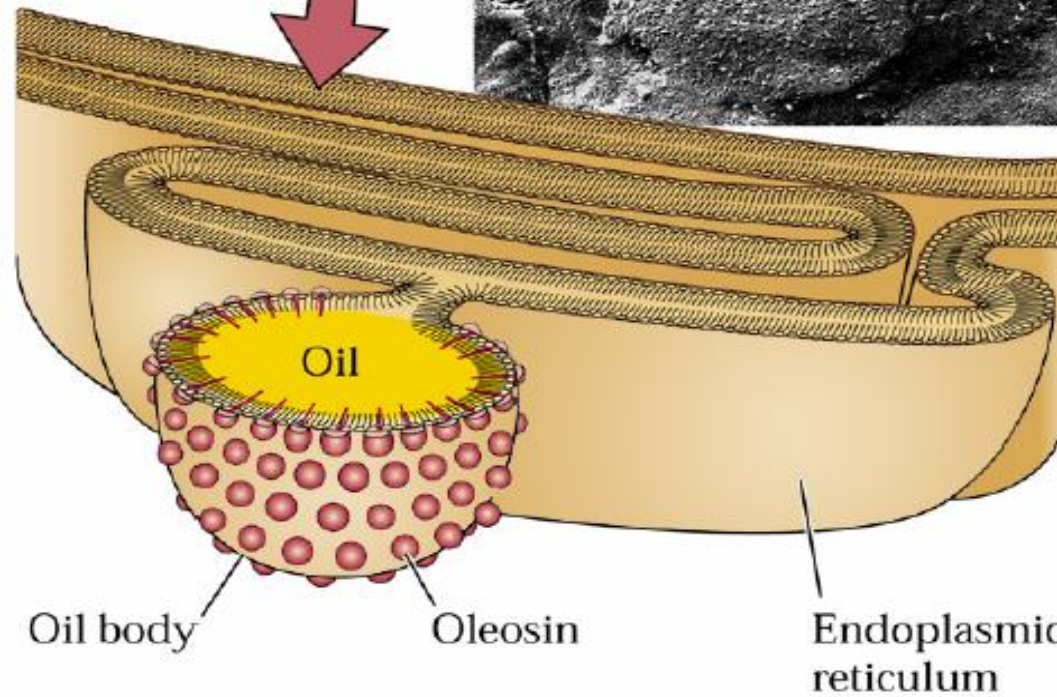
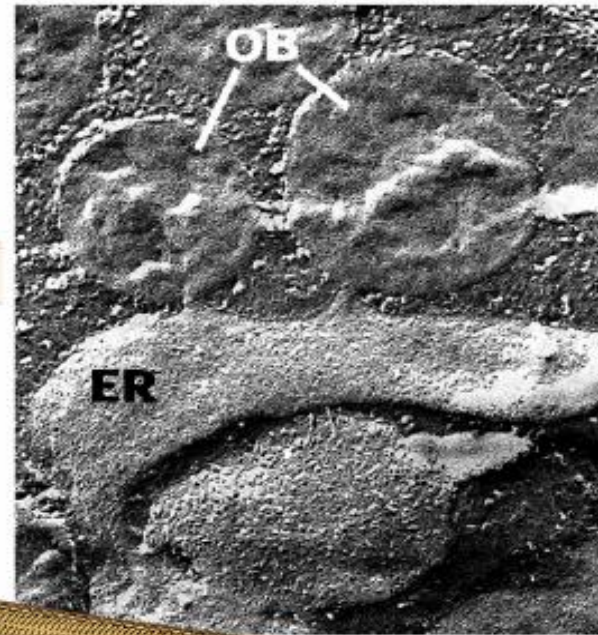
L'oleosoma è stabilizzato dalla presenza di

**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 <sup>a</sup>		
			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

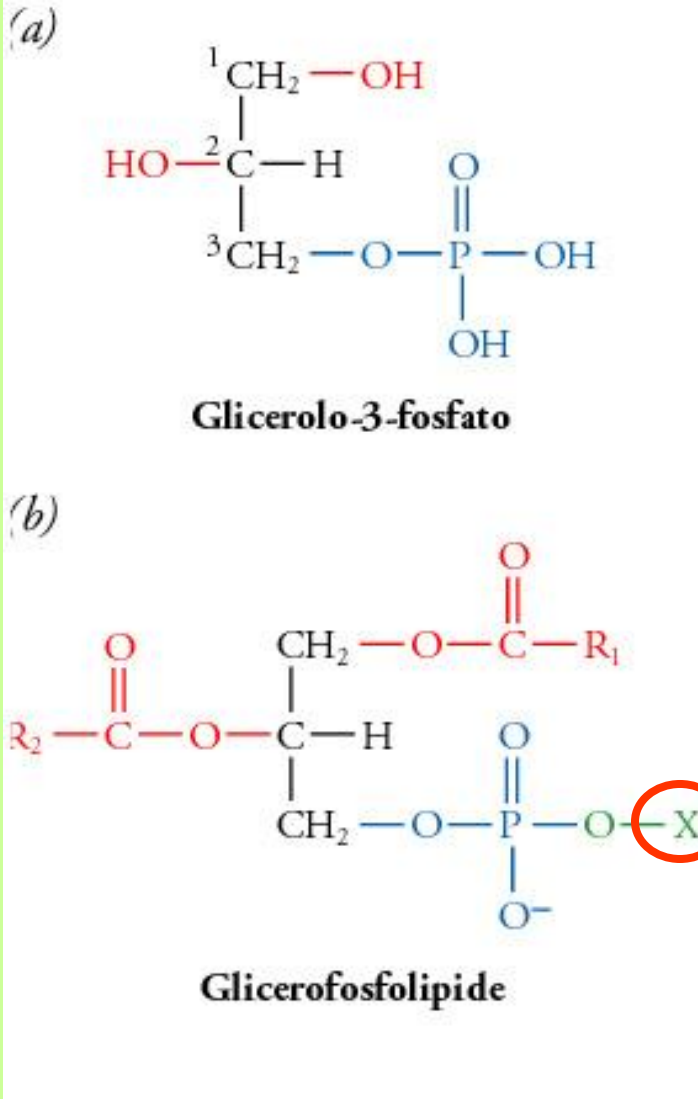
<sup>a</sup> Le percentuali sono basate sul peso fresco dei semi.

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)

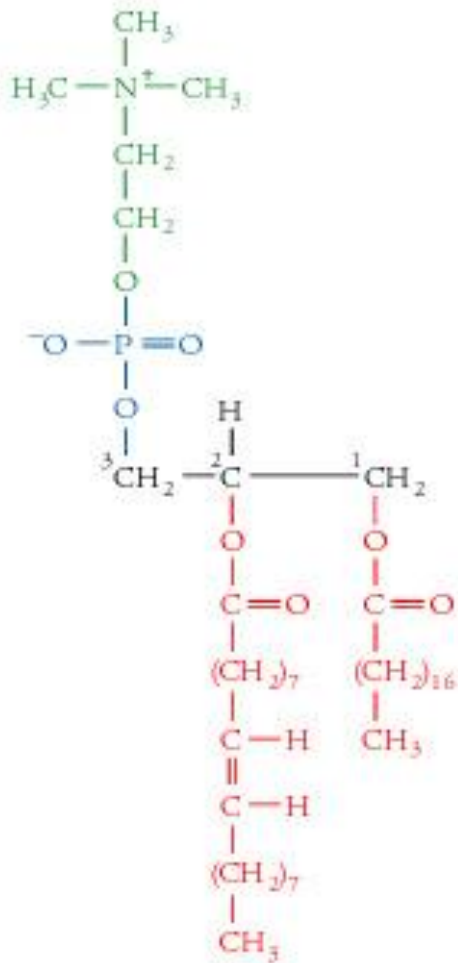
→ *Molecole polari*

Il fosfogliceride + semplice è

L'acido fosfatidico dove X = H

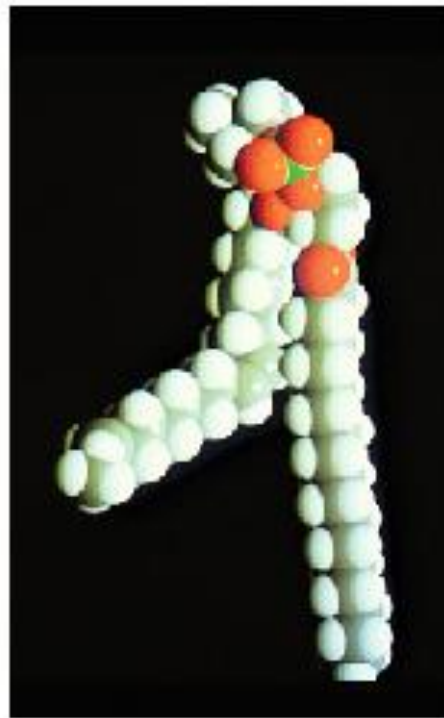
è poco presente nelle molecole biologiche

(a)



1-Stearil-2-oleil-3-fosfatidilcolina

(b)



- **Acidi grassi *saturi***  $\text{C}_{16}$  o  $\text{C}_{18}$  sono di solito legati al  $\text{C}_1$  del glicerolo
- **Acidi grassi *insaturi*** da  $\text{C}_{16}$  a  $\text{C}_{20}$  sono in posizione  $\text{C}_2$
- **La testa polare X** deriva da un alcol polare

# STERIODI

Sono derivati dell'idrocarburo tetraciclico saturo

## CICLOPENTANO PERIDROFENANTRENE

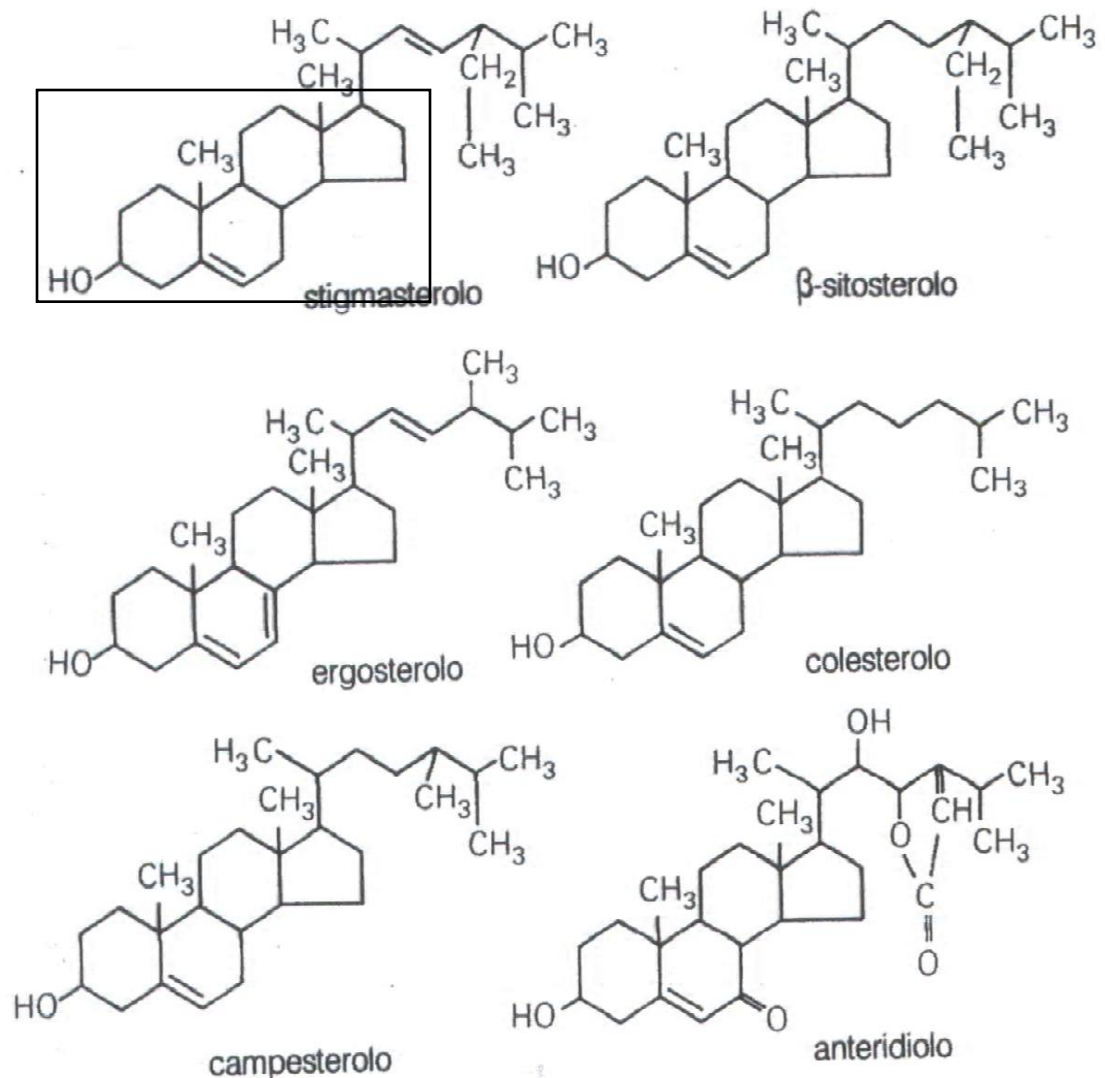
Nelle piante superiori sono

### Fitosteroli

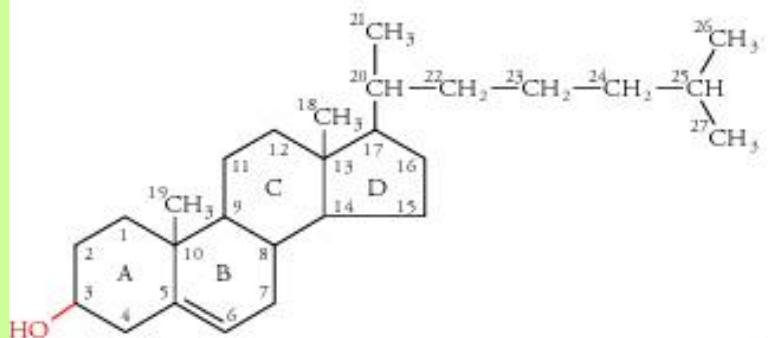
Esistono liberi in tutte le membrane e la loro funzione principale è

- *contribuire alla stabilità delle membrane*

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



(a)



Colesterolo



(b)

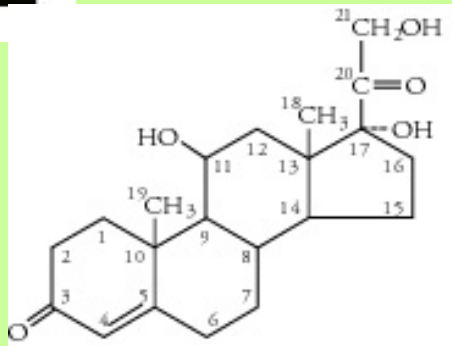
*Il colesterolo è lo steroide + abbondante negli animali*

- 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

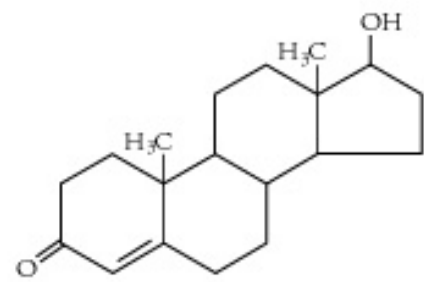
Il cortisolo interviene nelle reazioni infiammatorie e nella resistenza agli stress, influenzando il metabolismo di carboidrati, proteine e lipidi

Androgeni e estrogeni sono coinvolti nella funzione e sviluppo sessuale

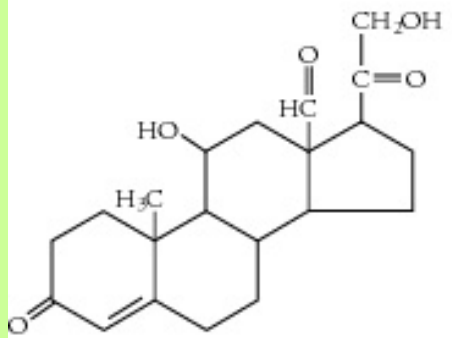
*Essendo insolubili in H<sub>2</sub>O si legano a proteine per essere trasportati attraverso il sangue ai loro tessuti bersaglio*



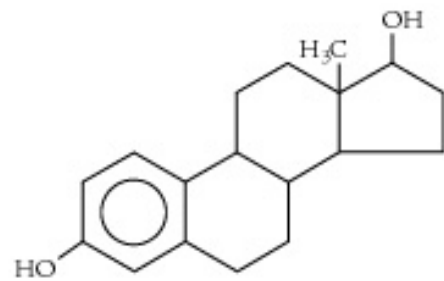
Cortisolo (idrocortisone)  
(un glucocorticoide)



Testosterone  
(un androgeno)



Aldosterone  
(un mineralcorticoide)



β-Estradiolo  
(un estrogeno)

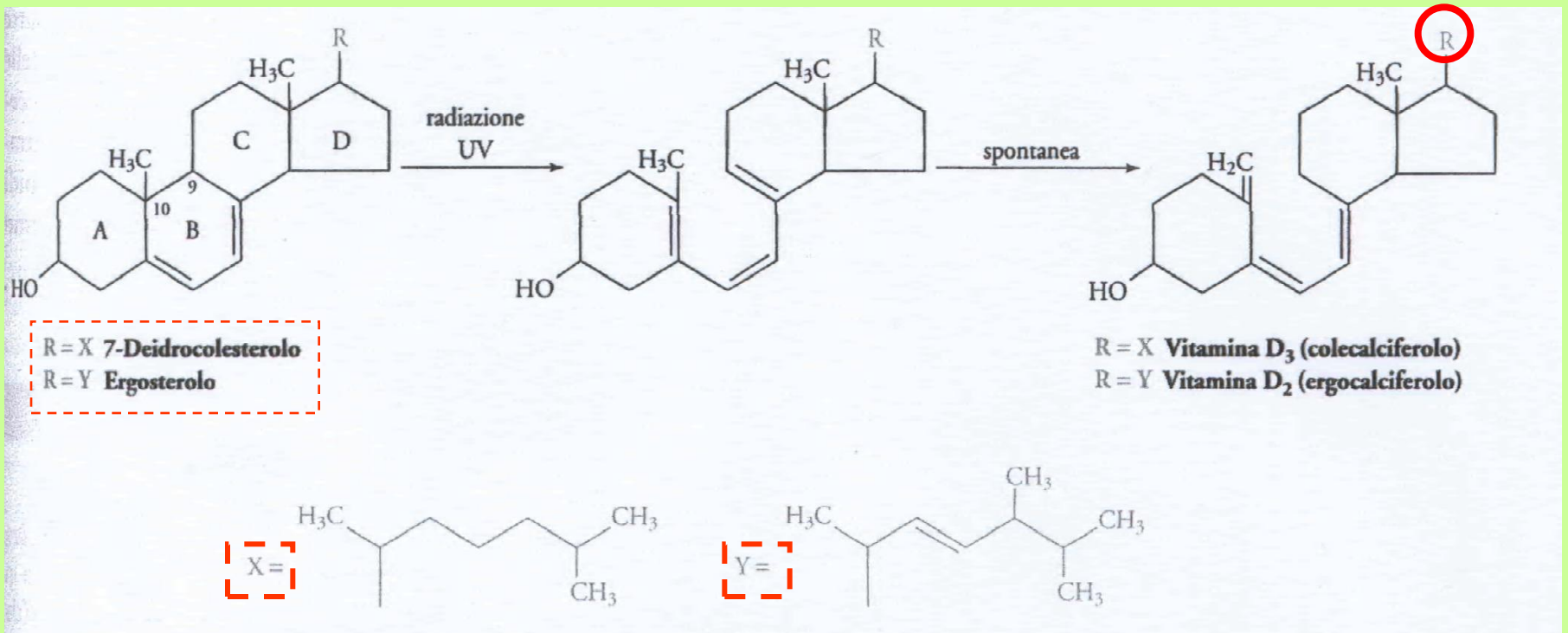


# VITAMINA D

**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

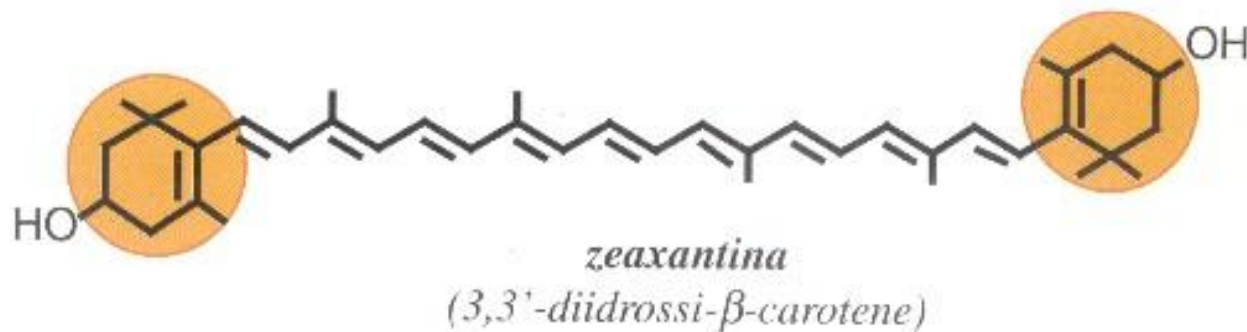
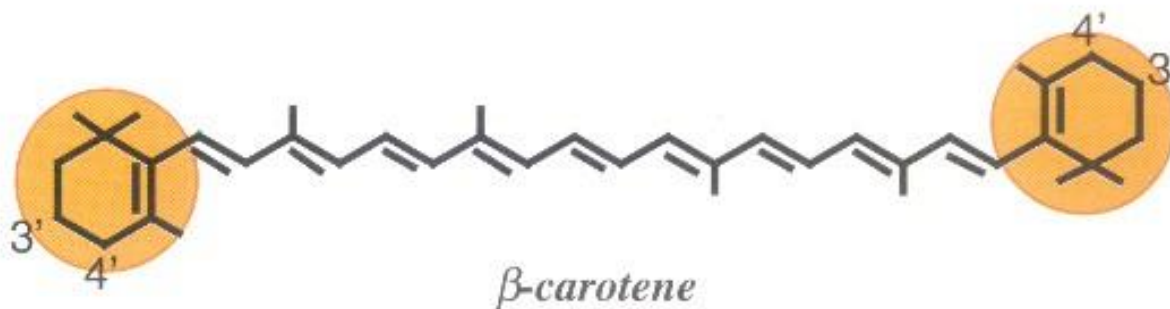
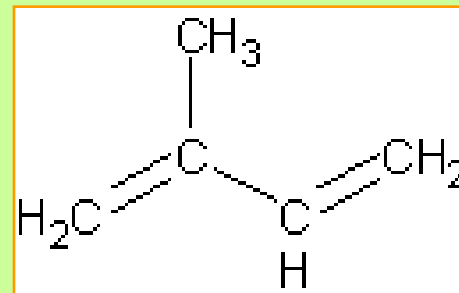
Le forme attive sono prodotte da idrossilazione (aggiunta di OH) enzimatica nel fegato e nel rene

TERPENI =

6 unità di **isoprene**

**Caroteni**

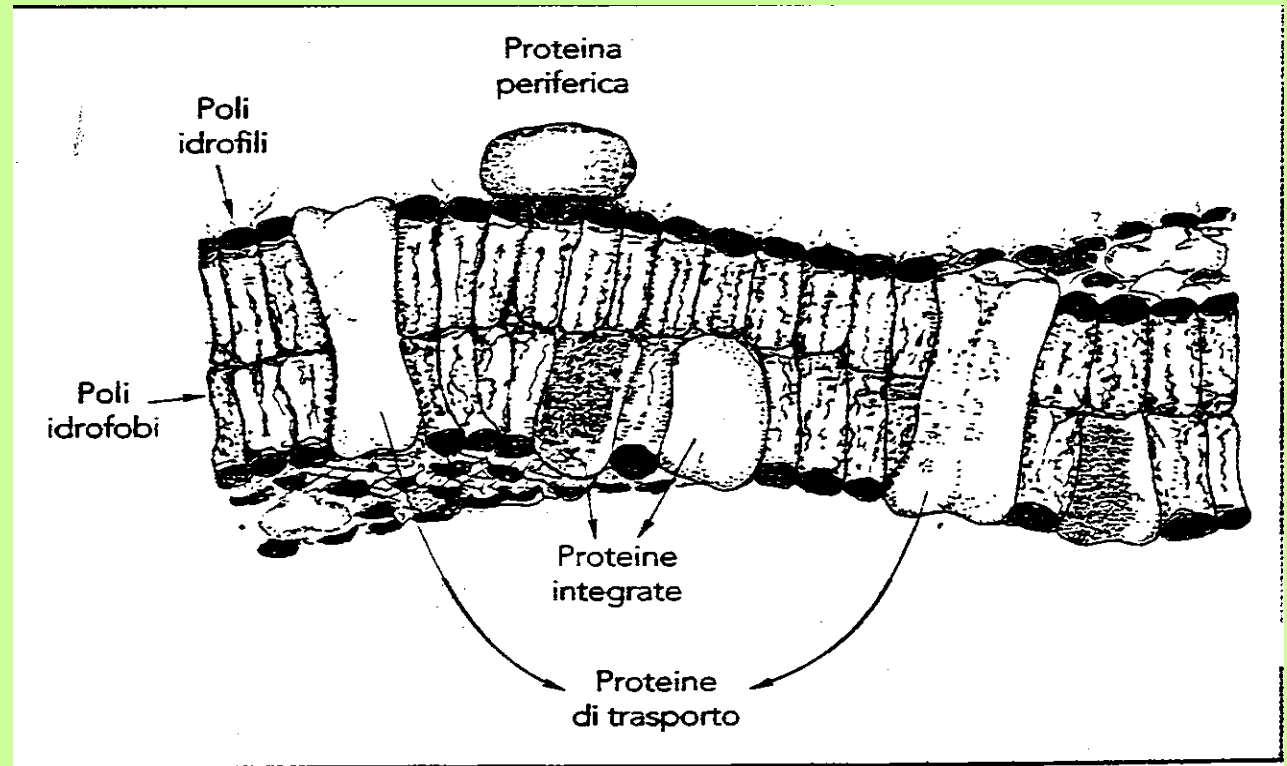
**Xantofille**



# 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***

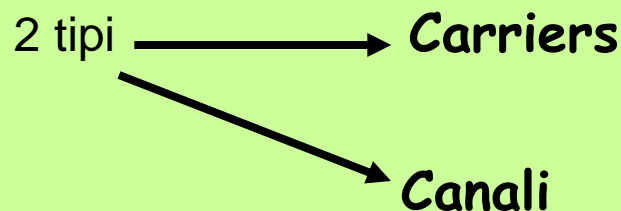
I processi di trasporto ionico possono avvenire in 2 modi:

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

- Molecole non polari, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O
- 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.

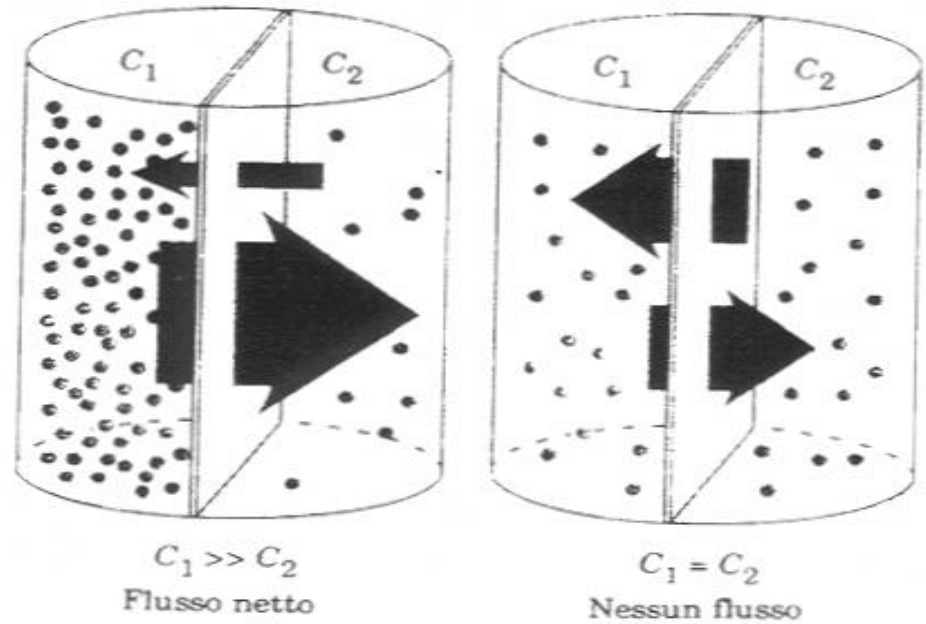




Attraverso una semplice membrana semipermeabile il flusso avviene come **processo spontaneo** che tende a stabilire l'**equilibrio** nei 2 comparti.



## DIFFUSIONE

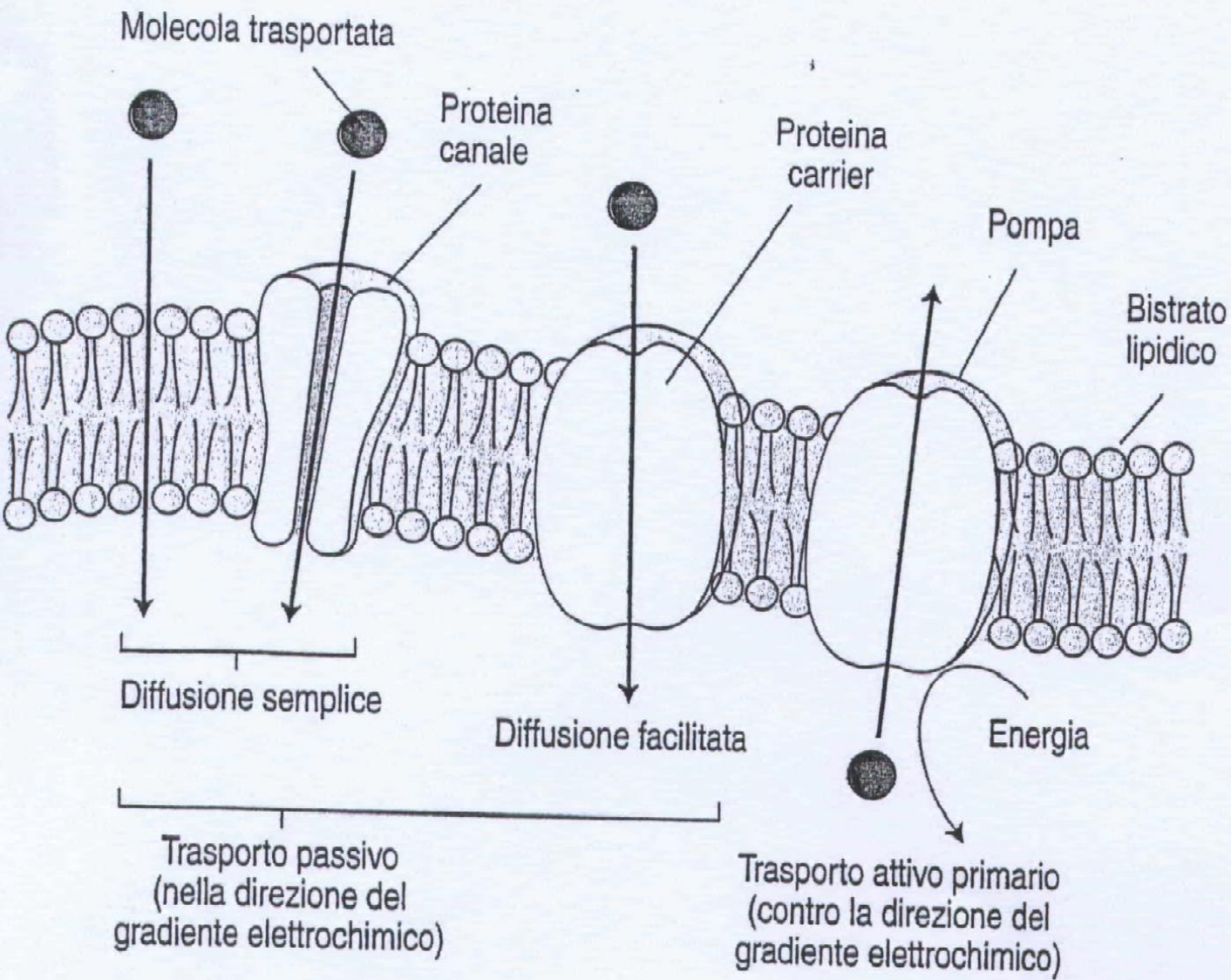


Nel caso di **molecole neutre** il flusso avviene secondo gradiente chimico o di concentrazione da  $C_1$  a  $C_2$  dove  $C_1 > C_2$ .

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

Il flusso avviene secondo gradiente elettrochimico



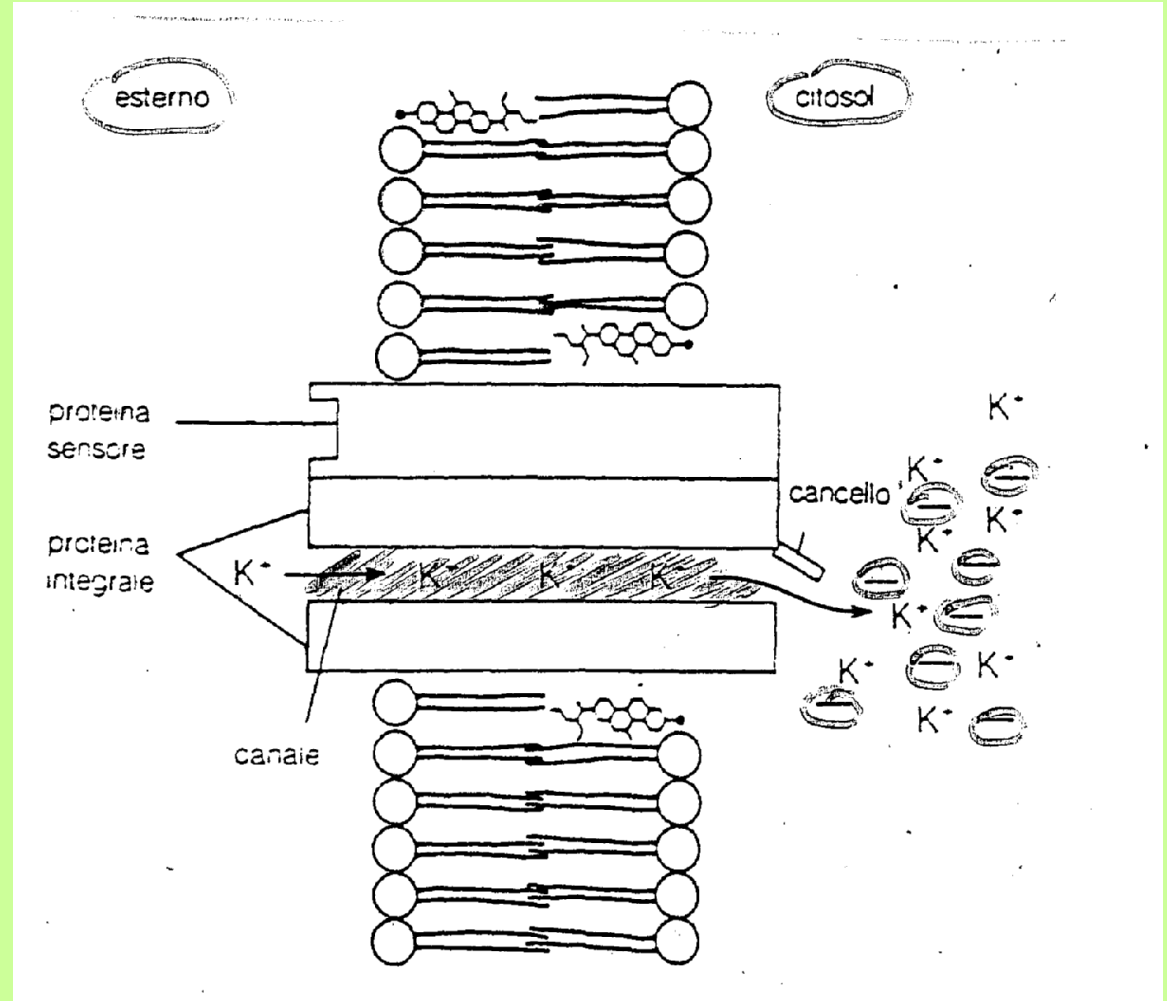


# TRASPORTO MEDIATO

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

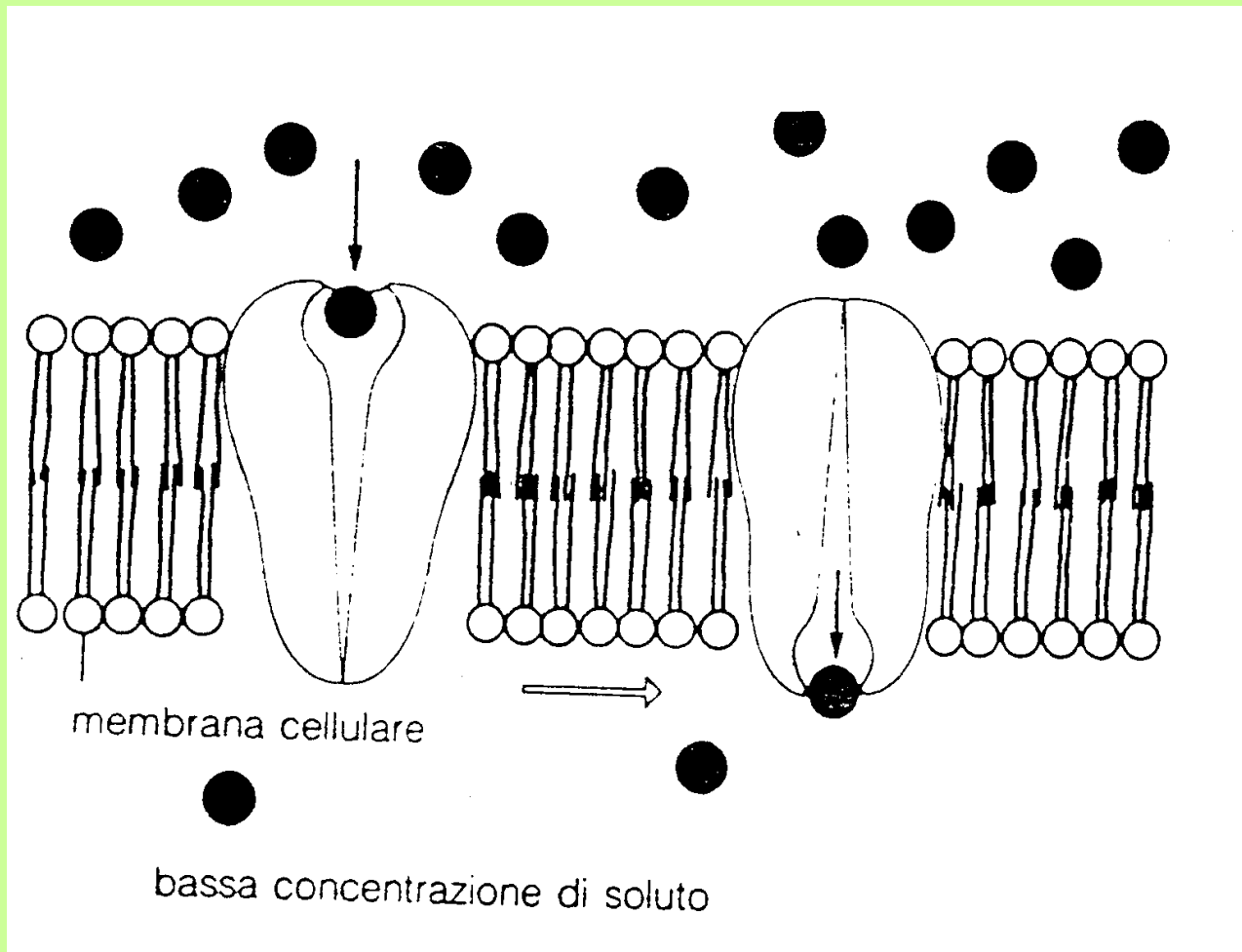
La specificità del trasporto dipende da:

- 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

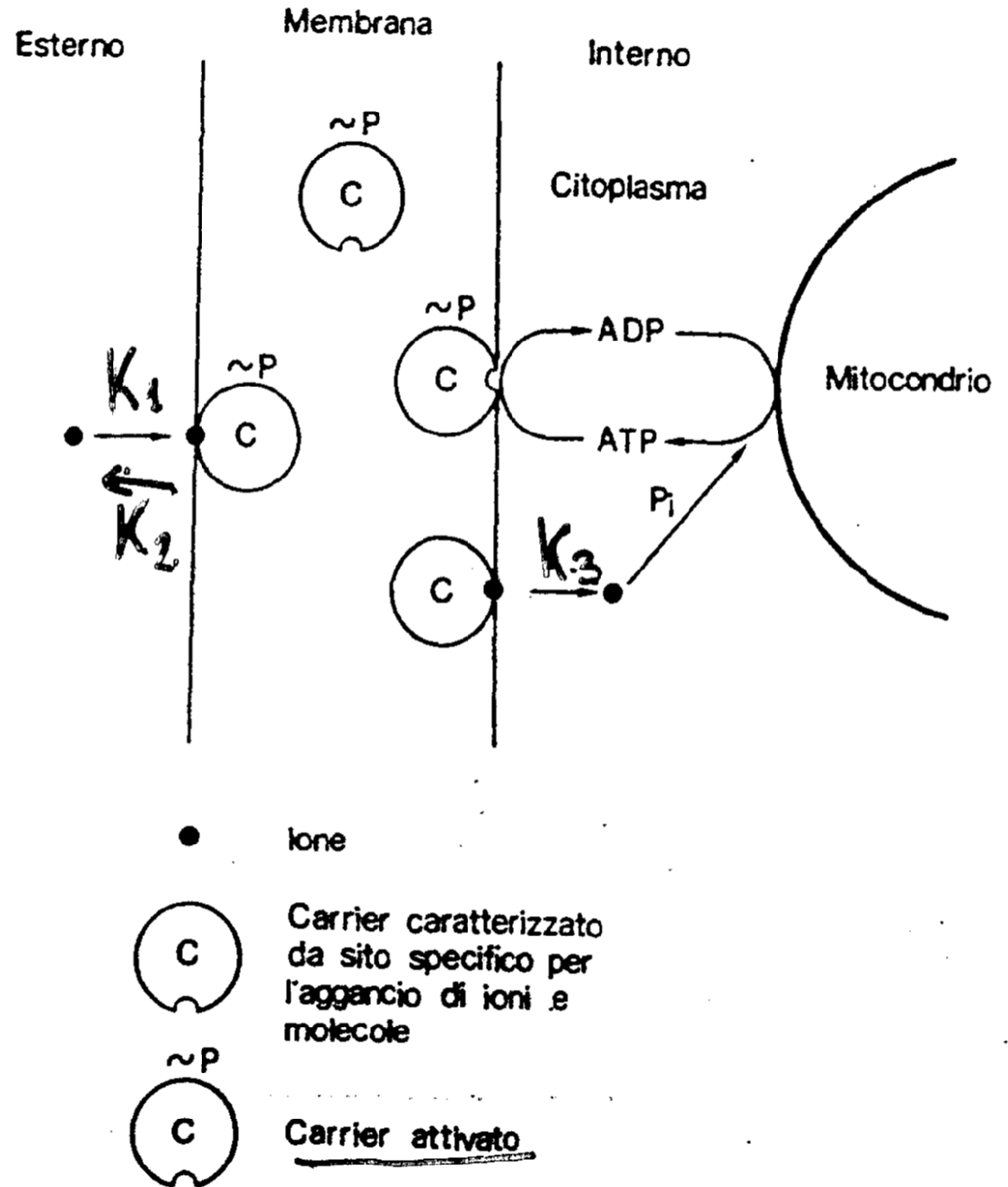
complessazione selettiva

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

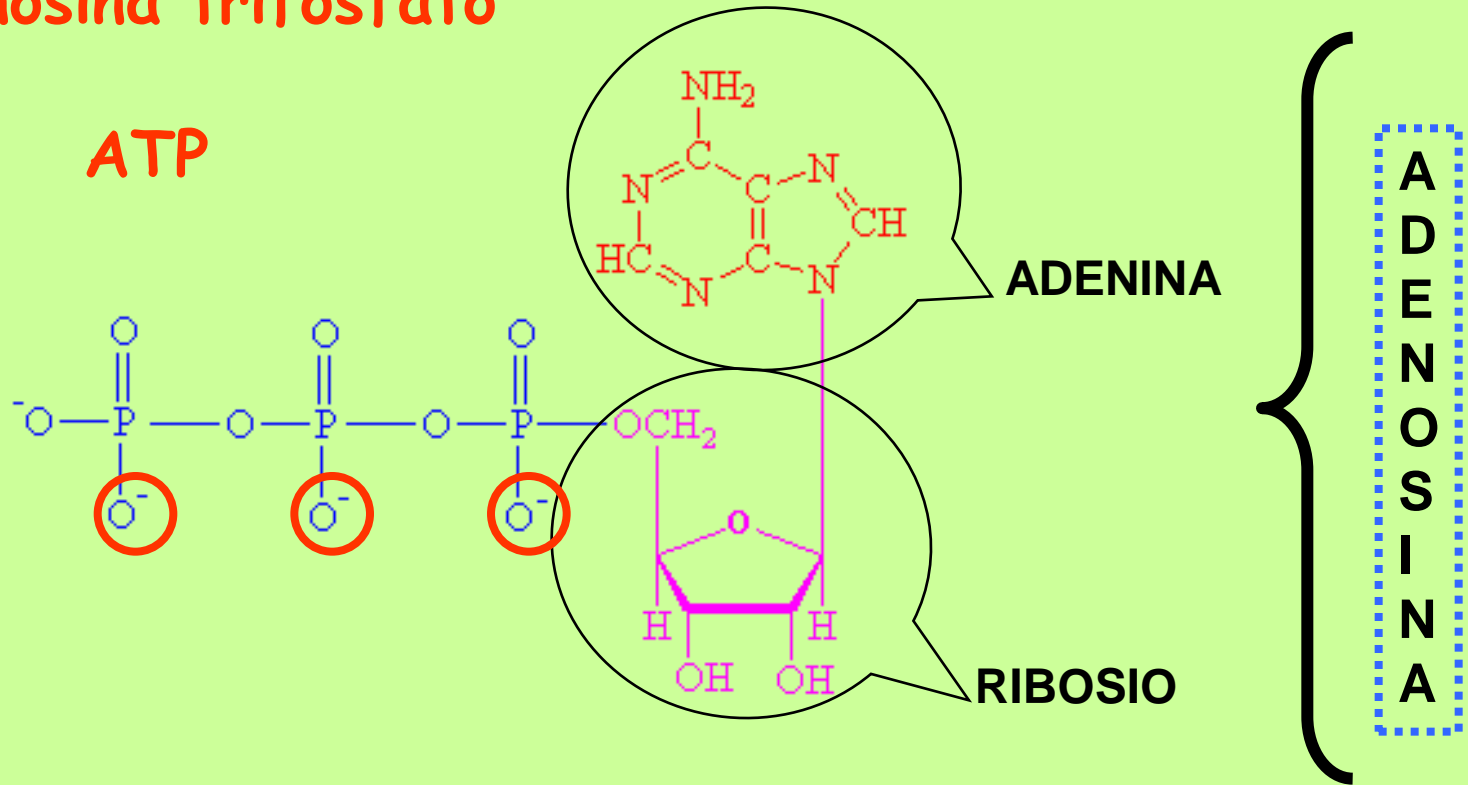
L'**ATPasi** è l'enzima che idrolizza l'ATP, trasferendo gli  $H^+$  all'esterno è definita **pompa protonica**.

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

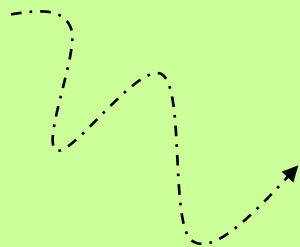


1. Separazione di cariche elettriche:  $H^+$  e  $OH^-$
2. Gradiente di pH  $\longrightarrow$  l'esterno è + acido  
l'interno è + basico

# Adenosina trifosfato



Molecola altamente instabile per la presenza di 3 cariche – ravvicinate



**rottura**



Liberazione di energia (di legame)  
(- 30,5 KJmole<sup>-1</sup>)

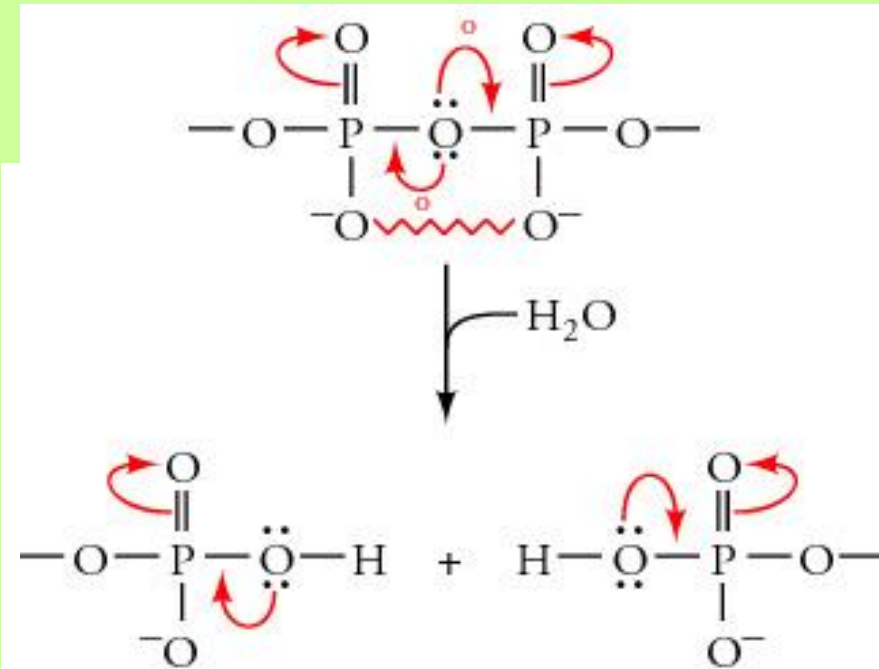
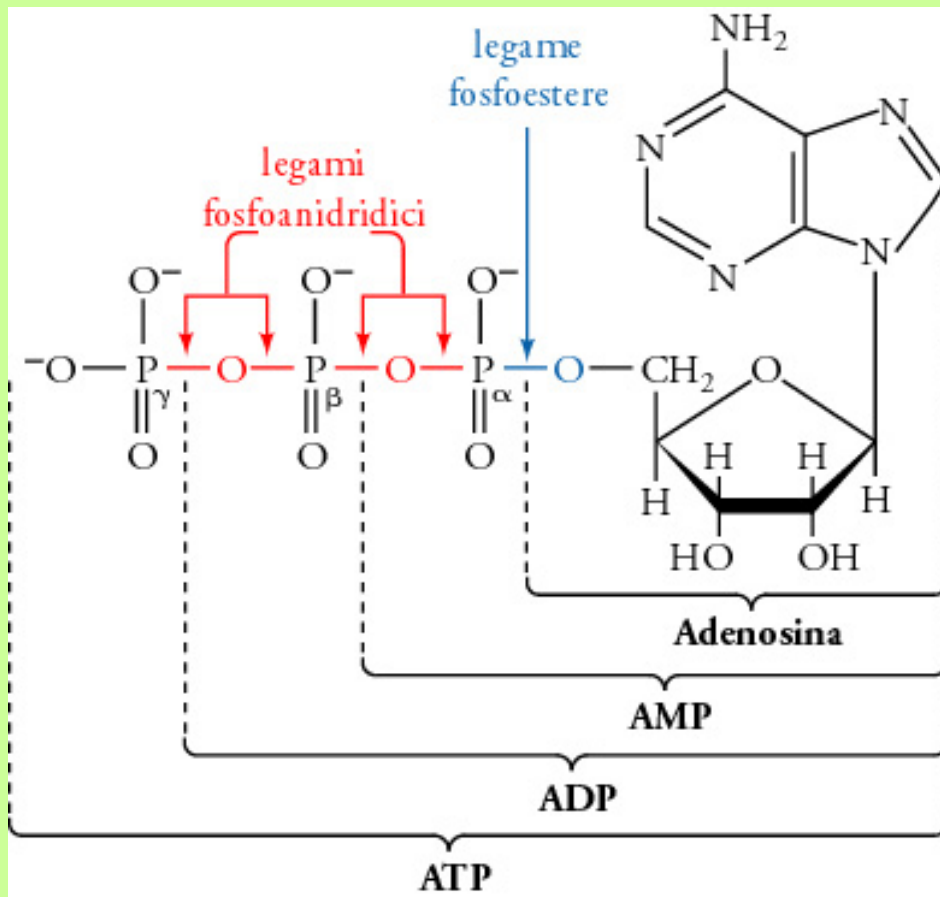
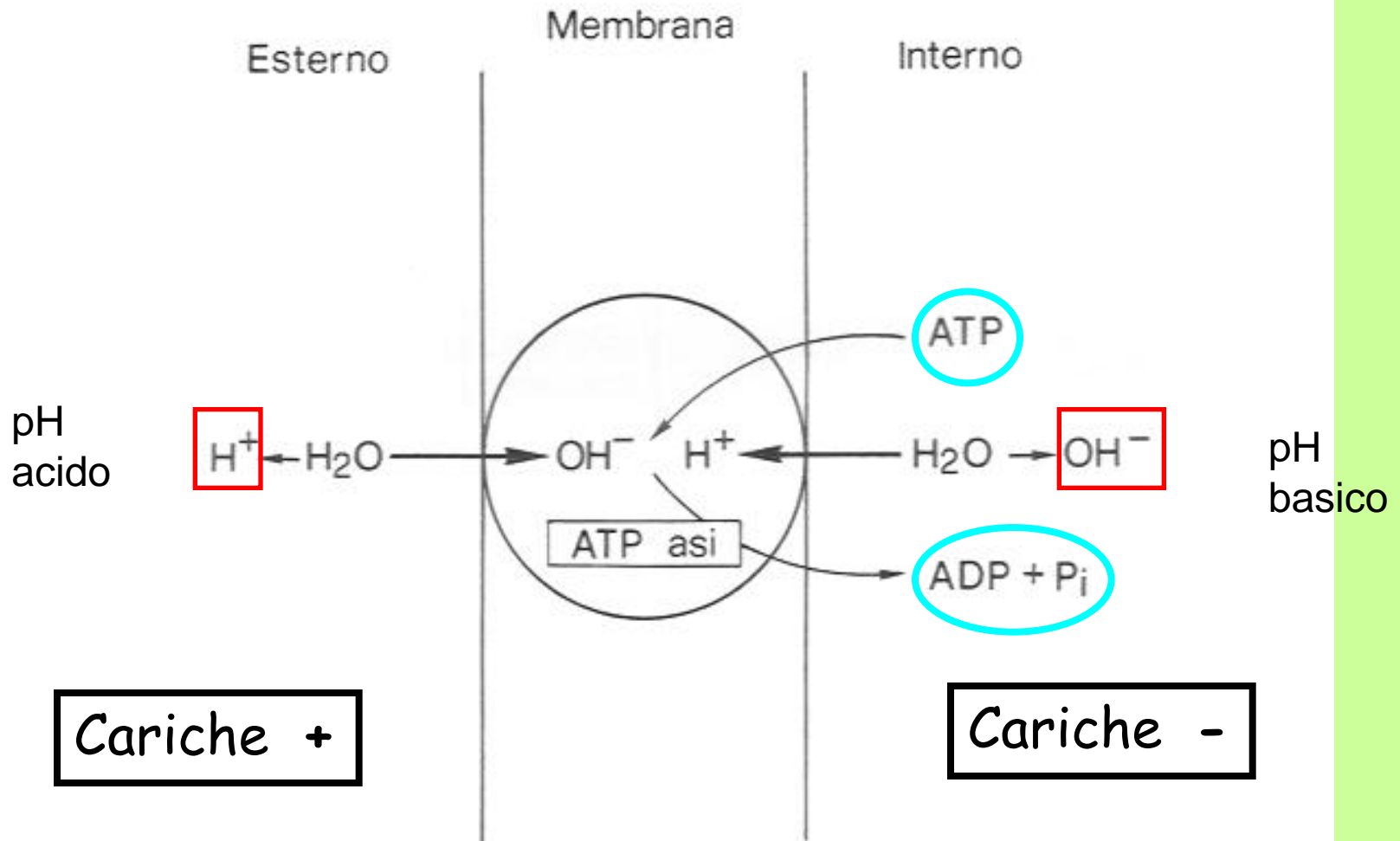


Figura 13.4

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

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

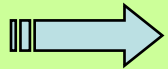




## La separazione di cariche e l'alterazione del pH citoplasmatico può essere solo una situazione transitoria:



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:

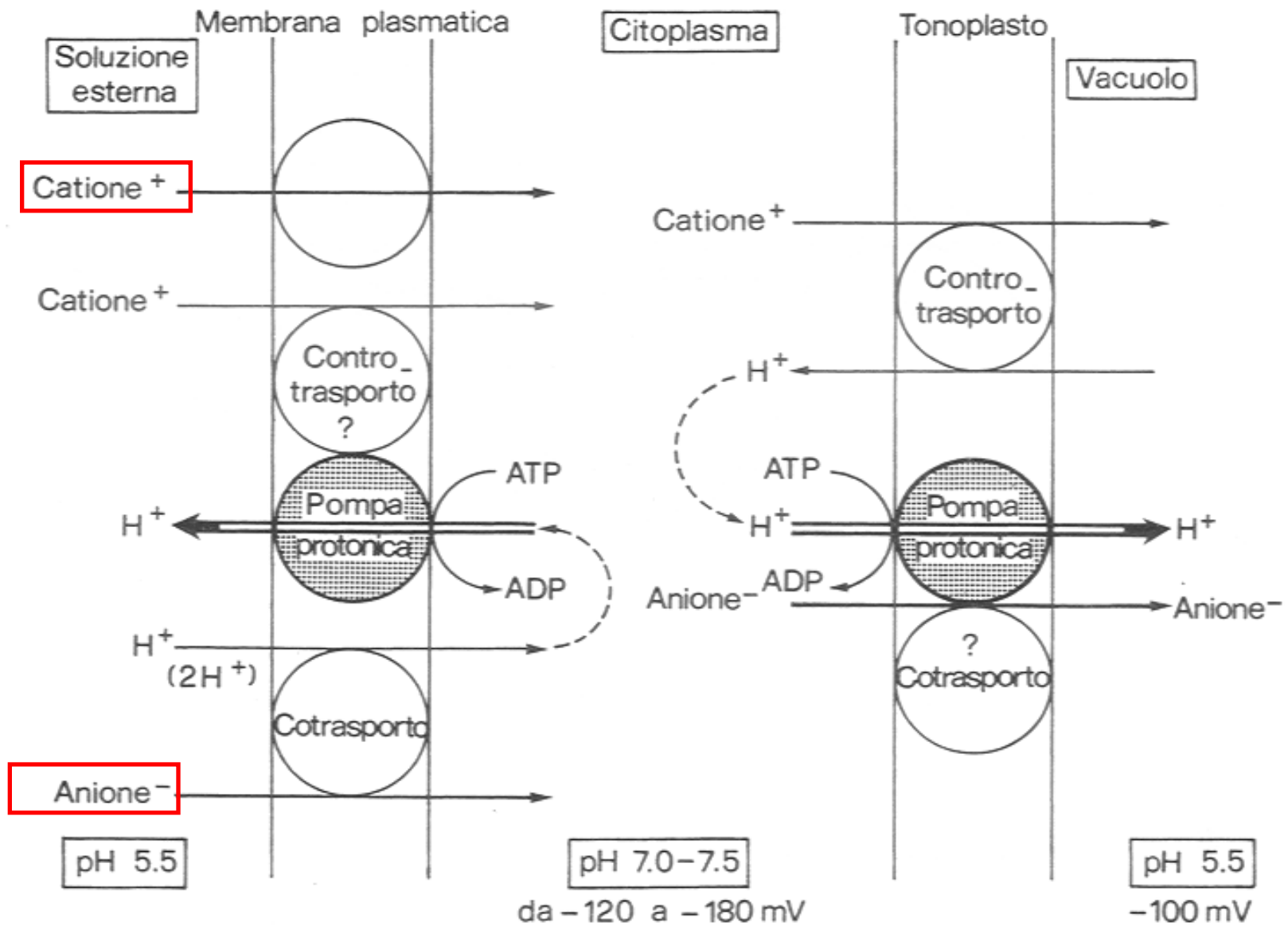
Antiporto     *Anione /  $OH^-$*

- 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<sup>ario</sup>** perché dipende direttamente dall'idrolisi dell'ATP     Il **trasporto ionico è attivo II<sup>ario</sup>**



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:

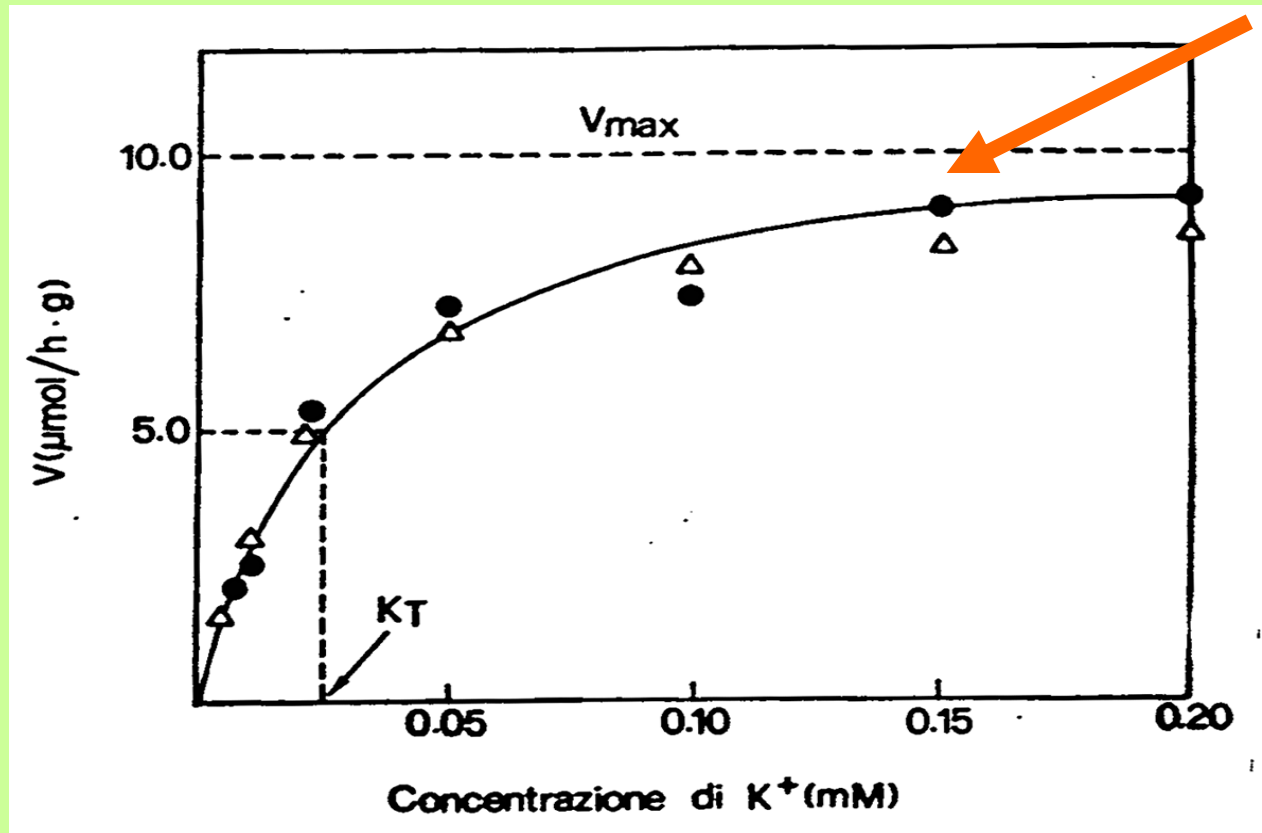
l'assorbimento aumenta in modo esponenziale fino a un massimo:

**velocità massima di assorbimento.**

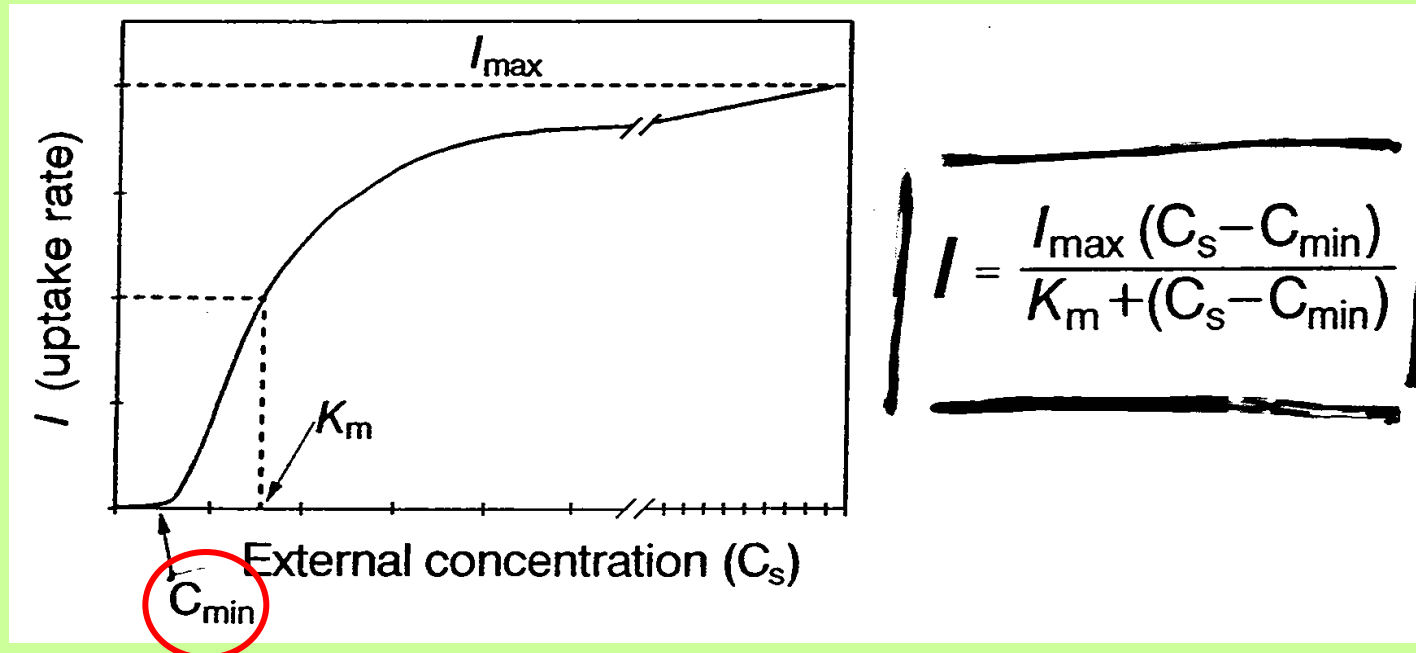
Non si assiste poi a un ulteriore aumento di velocità del trasporto:



*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<sub>min</sub> = concentrazione minima** necessaria di un elemento all'esterno affinché ci sia assorbimento.



**C<sub>min</sub>** = 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<sub>min</sub> < 5 μM** e dipende

condizioni metaboliche  
tipo di nutriente

I valori di  $C_{min}$  sono importanti ai fini della nutrizione radicale:

Nel caso di	<b>MAIS</b>	<b>ORZO</b>
per	$C_{min}$ ( $\mu\text{M}$ )	$C_{min}$ ( $\mu\text{M}$ )
$\text{K}^+$	2	1
$\text{PO}_4^{2-}$	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 <sup>+</sup> Influx ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ fresh wt h <sup>-1</sup> )
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<sup>+</sup>



**diminuzione** dell'influsso di K<sup>+</sup>

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

Plants grown at P concentration ( $\mu\text{M}$ )	P content (% dry wt)		$I_{\text{max}}$ ( $\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1} \times 10^{-14}$ )	$K_m$ ( $\mu\text{M}$ )
	Shoot	Root		
0.03 < $C_{\text{min}}$	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

<sup>a</sup>Based on Jungk *et al.* (1990).

*All'aumentare della conc di P :*

*$I_{\text{max}}$  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

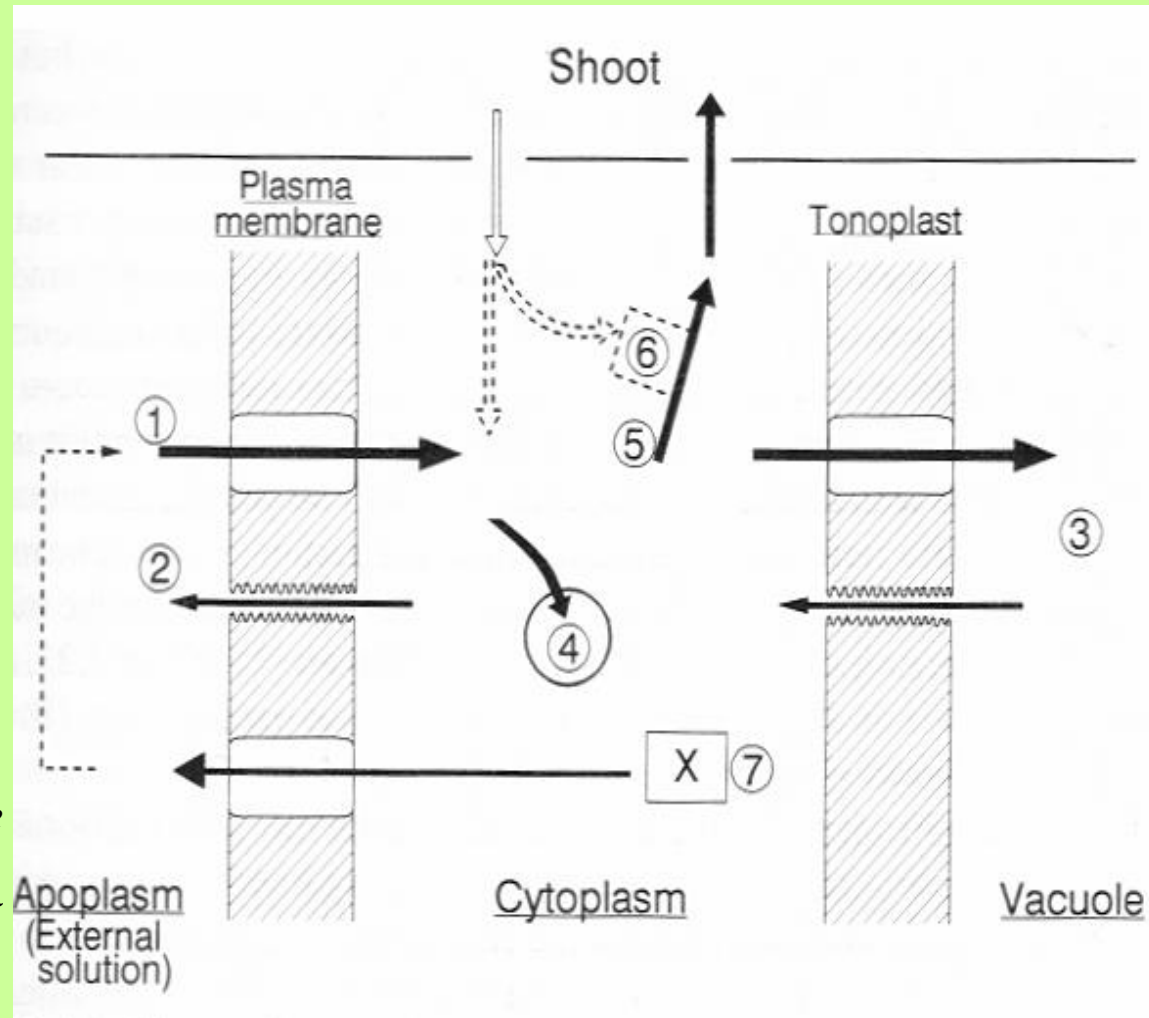
2) *Entità di Efflusso* : conc. nel citosol , ioni e metaboliti

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 :

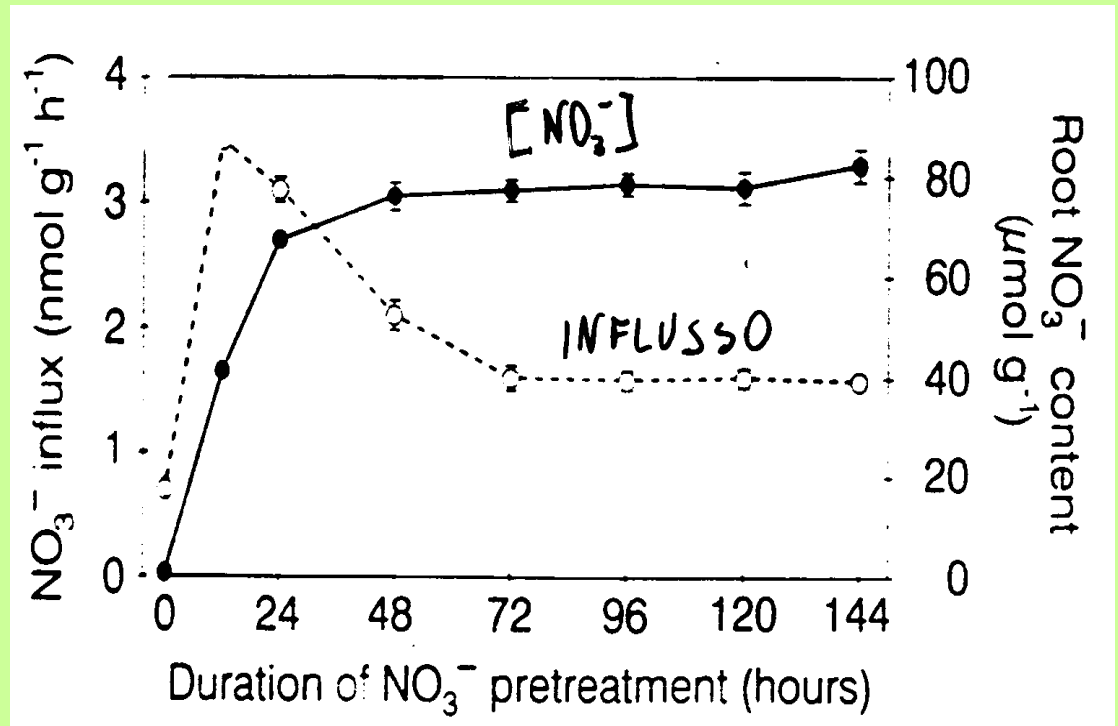
- un diverso rifornimento di zuccheri alle radici
- velocità diverse di caricamento dello xilema e conseguente esportazione radicale di nutrienti
- ritraslocazione di nutrienti dalle foglie alle radici:



**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  $\text{NO}_3^-$  è strettamente dipendente dal contenuto di N interno:

piante  $\text{NO}_3^-$  carenti



l'esposizione a  $\text{NO}_3^-$  —————> rapido aumento dell'influsso

aumento del contenuto di  $\text{NO}_3^-$  nelle radici —————>



**FEED - BACK NEGATIVO**

*dovuto agli alti livelli di N ridotto (a.a.,  $\text{NH}_4^+$ )*