

Apunts sobre el metabolisme

**Antoni Seguí Parpal
Barcelona, 2000**

2 Resum sobre el metabolisme

Índex

<u>Introducció</u>	5
<u>AMINOÀCIDS I PÈPTIDS</u>	5
<u>PROTEÏNES</u>	6
<u>ENZIMS</u>	7
<u>HIDRATS DE CARBONI</u>	7
<u>LÍPIDS</u>	8
<u>Àcids grassos més comuns a la naturalesa</u>	9
<u>Lípids neutres (triaciglicèrids o grasses o triglicèrids)</u>	9
<u>Composició de la llet de vaca en àcids grassos (tg normal 3,8%)</u>	11
<u>METABOLISME</u>	13
<u>PRINCIPIS DE BIOENERGÈTICA I CICLE DE L'ATP</u>	16
<u>METABOLISME DELS GLÚCIDS</u>	18
<u>VIA DE LES PENTOSES</u>	18
<u>GLUCÒLISI</u>	19
<u>SÍNTESI DE GLUCÒGEN</u>	25
<u>RESUM DE LES VIES METABÒLIQUES DE LA GLUCOSA-6-FOSFAT</u>	25
<u>CICLE DE L'ÀCID TRICARBOXILIC I RUTA DEL FOSFOGLUCONAT</u>	25
<u>TRANSPORT ELECTRÒNIC I FOSFORILITZACIÓ OXIDATIVA</u>	26
<u>OXIDACIÓ DELS ÀCIDS GRASSOS</u>	27
<u>DEGRADACIÓ OXIDATIVA DELS AMINOÀCIDS</u>	28
<u>TRANSPORT ELECTRÒNIC FOTOSINTÈTIC I FOTOFOSFORILITZACIÓ</u>	31
<u>BIOSÍNTESI I UTILITZACIÓ DE L'ENERGIA DE L'ENLLAÇ FOSFAT</u>	32
<u>BIOSÍNTESI DELS CARBOHIDRATS</u>	33
<u>BIOSÍNTESI DELS ÀCIDS GRASSOS I LIPOIDES</u>	36
<u>BIOSÍNTESI D'AMINOÀCIDS I DE NUCLEOTIDS</u>	37
<u>REGULACIÓ HORMONAL DEL METABOLISME DELS AA</u>	38
<u>METABOLISME EN ELS MAMÍFERS</u>	41
<u>Composició de la sang</u>	42
<u>El fetge</u>	42
<u>RESUM DEL METABOLISME EN ELS REMUGANTS</u>	45
<u>1.- Metabolisme de les substàncies no nitrogenades</u>	45
<u>Metabolisme de la glucosa</u>	46
<u>Metabolisme dels àcids grassos volàtils (AGV)</u>	48
<u>Metabolisme dels lípids</u>	49
<u>Importància de cada via en el metabolisme energètic</u>	50
<u>Ús dels productes energètics terminals per a les síntesis</u>	52
<u>EXEMPLES SOBRE LES PARTICULARITATS DEL METABOLISME ENERGÈTIC EN EL REMUGANT</u>	54
<u>COMPARACIÓ DEL METABOLISME HEPÀTIC EN EL MONOGÀSTRIC I EN EL REMUGANT</u>	57
<u>2. Metabolisme de les substàncies nitrogenades</u>	58
<u>Destinació dels AA</u>	62
<u>Exemples dels mecanismes metabòlics a diferents tipus de bovins</u>	63
<u>Nomenclatura</u>	65
<u>Bibliografia</u>	67

4 Resum sobre el metabolisme

Conceptes sobre el metabolisme

Introducció

A la composició de la matèria viva només hi ha 22 dels 100 elements químics, i 16 d'ells es troben en tots els organismes. Tot i això, els 4 elements principals són **O, C, H, N**, els quals formen el 99 % del ser viu.

La combinació d'aquests elements donen lloc als compostos de la matèria orgànica de la cèl·lula que són els següents: proteïnes, àcids nucleics, hidrats de carboni, i lípids.

Els **àcids nucleics** emmagatzemen i transmeten la informació genètica.

Les **proteïnes** són els productes directes de l'acció dels gens, i els que la transmeten i realitzen funcions catalítiques i actuen com a enzims. Altres tenen funcions estructurals. Són els components de la cèl·lula més versàtils.

Els **polisacàrids** actuen com emmagatzamadors d'energia (midó, glucògen, etc.) i proporcionen el combustible necessari per a les activitats cel·lulars. Alguns tenen un paper estructural extracel·lular.

Els **lípid**s emmagatzemen combustible molt ric en energia, i alguns són components estructurals de la membrana cel·lular.

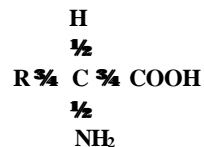
Per tal de veure quins són els components d'una cèl·lula el següent quadre indica la composició de *E. coli*

Aigua	70 % del pes	
Proteïnes	15 %	n'hi ha unes 3000
Àcids nucleics		
DNA	1 %	n'hi ha 1
RNA	6 %	un miler
Polisacàrids	3 %	uns 50
Lípids	2 %	uns 40
Molècules claus estructurals i intermediaris	2 %	unes 500
Ions inorgànics	1 %	12

AMINOÀCIDS I PÈPTIDS

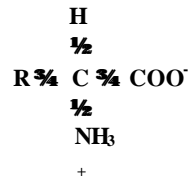
Les proteïnes són un grup de 20 α -aminoàcids diferents. Els pèptids són cadenes d'aminoàcids units per enllaços peptídics.

La fórmula estructural bàsica dels aminoàcids està formada per un grup carboxil ($-\text{COOH}$) i un grup amino ($-\text{NH}_2$) situats sobre l'àtom α de C, que està enllaçat a un radical R (variables estructuralment i en la seva tendència a les interaccions amb l'aigua, que per aquest motiu s'hi classifiquen: segons polaritat en solució aquosa de pH pròxim a 7, no polars o hidròfobs, polars sense càrrega, amb càrrega +, amb càrrega -)



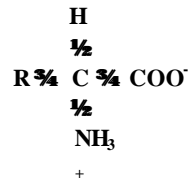
Hidròfobs (no polars)

Tots ells tenen la següent estructura, hi ha 5 aminoàcids amb R alifàtics: alanina (Ala), leucina (Leu), isoleucina (Ile), valina (Val), i prolina (Pro) amb estructura cíclica, dos amb anells aromàtics: fenilalanina (Phe), i triptòfan (Trp), i un que conté sofre: metionina (Met).



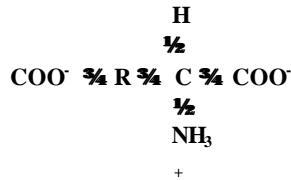
Polars sense càrrega

Són més solubles en aigua, serina (Ser), treonina (Thr), tirosina (Tyr), asparagina (Asn), glutamina (Gln), cisteïna (Cys), y glicina (Gly).



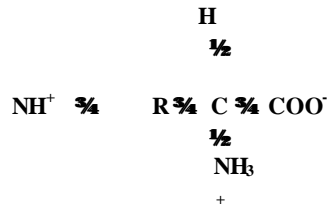
Amb càrrega negativa

Àcid aspartic (Asp), àcid glutàmic (Glu)



Amb càrrega positiva

Lisina (Lys), arginina (Arg), histidina (His)



Hi ha també aminoàcids que no són components de les proteïnes.

La unió de dos aminoàcids dona lloc a un dipèptid, amb eliminació d'una molècula d'aigua, i quan són més els que s'uneixen formen els polipèptids. La unió es fa amb COOH i NH_2

Els pèptids s'hidrolitzen per ebullició amb un àcid o amb una base forta, donant els aminoàcids que el constitueixen.

PROTEÏNES

Són macromolècules que contenen una o més cadenes polipèptides, de 100 o més restes d' α -aminoàcids.

Les proteïnes **simples** només tenen cadenes polipèptides, les **conjugades** tenen a més d'altres components orgànics o inorgànics, les **globulars** són solubles en aigua i tenen funcions dinàmiques (enzims, hormones i anticossos), i les **fibroses** que són insolubles tenen un paper estructural (ex.: colagen del teixit connectiu). La hidròlisi dona els AA lliures

ENZIMS

Són la classe més amplia i més especialitzada de les proteïnes, catalitzen reaccions químiques que en conjunt formen el metabolisme intermediari de les cèl·lules. Es classifiquen en funció de la reacció que catalitzen, alguns són proteïnes simples, i d'altres contenen grups prostètics constituïts per ions metàl·lics, per coenzims o els dos. Quan la [substrat] (concentració de la substància sobre la que ha d'actuar l'enzim) és baixa, la velocitat d'una reacció enzimàtica és proporcional a la [], però a mesura que augmenta la [] s'arriba a un punt en el qual la velocitat de reacció es fa màxima i és independent de la []. En aquesta zona l'enzim és saturat. Cada enzim té una [] de substrat característica.

Els inhibidors competitiu dels enzims són aquells que en augmentar la [] del substrat poden invertir la seva acció.

HIDRATS DE CARBONI

Tenen 4 papers importants en els organismes vius:

- Font energètica, a través de la combustió.
- Font d'àtoms de carboni per a la síntesi d'altres components cel·lulars.
- Emmagatzematge d'energia química.
- Són elements estructurals de cèl·lules i teixits.

Són polihidroxialdehids o cetones, o substàncies que per hidròlisi les donen. La fórmula empírica és $(CH_2O)_n$

La glucosa és l'exemple més característic $C_6H_{12}O_6$

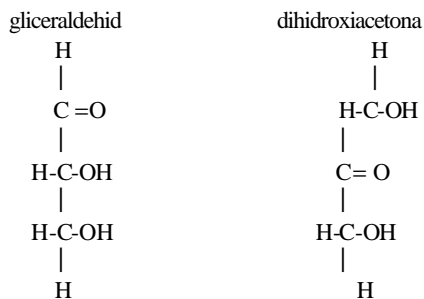
També s'hi designen alguns compostos que tenen N, P, i S.

La cel·lulosa (teixits fibrosos i llenyosos de les plantes) i el midó (forma principal de combustible de reserva) són els polisacàrids més abundants.

Monosacàrids o sucres senzills estan formats per una unitat aïllada de polihidroxialdehid o cetona. Els més abundants és la glucosa, que és la base dels polisacàrids més abundants.

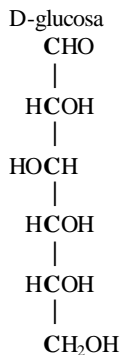
Si el grup carbonil ($C = O$) és al final de la cadena el monosacàrid és un aldehid, i se'n diu *aldosa*, i si és en una altra posició és una cetona i se'n diu *cetosa*.

Les trioses (3 C) són els més senzills:



Els que tenen 4, 5, 6 i 7 C se'n diuen tetroses, pentoses, hexoses, i heptoses. De cadascun d'ells hi ha les dues formes (aldehids i cetones).

La majoria dels monosacàrids són sòlids blancs, cristal·lins, molt solubles en aigua, però insolubles en dissolvents no polars, molts tenen sabor dolç.



Disacàrids : la maltosa - producte intermediari de l'acció d'amilases sobre el midó - està formada de dos restes de D-glucosa units per enllaç glucosídic [O]

La cel·lobiosa és la unitat que es repeteix a la cel·lulosa, està formada per dos D-glucosa.

La lactosa és a la llet, per hidròlisi dona D-galactosa i D-glucosa.

La sacarosa és el sucre de canya, format de glucosa i fructosa. L'enzim invertasa, segregat a l'intestí, catalitza la hidròlisi produint D-glucosa i D-fructosa.

Polisacàrids : es distingeixen segons la longitud de les cadenes i el grau de ramificació: homopolisacàrids = {unitat monomera}, heteropolisacàrids = {diverses unitats monomeres}, per exemple midó = {D-glucosa}, à. hialurònic = {à. glucurònic, N-acetil-D-glucosamida}.

El midó és un conjunt de polisacàrids, α - amilasa = { α -D-glucosa} i amilopectina, molt ramificada. El glucògen és el polímer de reserva animal, en el fetge en els múscles...

Els polisacàrids estructurals més comuns són la cel·lulosa (el 50 % de la llenya, el 100 % al cotó).

Les cèl·lules animals tenen cobertes cel·lulars que contenen mucopolisacàrids àcids (àcid hialurònic)

LÍPIDS

Els lípids són substàncies orgàniques, insolubles en aigua, que s'extreuen amb dissolvents no polars (cloroform, èter). Són dipòsits de reserva del combustible metabòlic en alguns casos, i components estructurals de les membranes en d'altres.

Els àcids grassos (R-COOH) són la base dels lípids, la cadena R pot ser saturada o tenir un o més dobles enllaços, i en algun cas fins a triple enllaç. Es classifiquen segons la longitud de la cadena R i la posició dels dobles enllaços. Quasi tots els àcids grassos naturals tenen un nombre parell de C, els més normals són cadenes de 14 a 22 àtoms de C, essent els de 16 i 18 C els més abundants. Els insaturats són els més abundants, i en general tenen el doble enllaç entre 9 i 10 C. Els que tenen dos o més dobles enllaços, aquests es troben separats per un grup metilè - CH = CH - CH₂ - CH = CH -

Els àcids grassos saturats entre 12 i 14 C són sòlids amb consistència cerosa, i els no saturats són líquids oliosos a temperatura ambient; tots són insolubles en aigua si bé es dispersen en forma de micel·les en dissolucions diluïdes de NaOH i de KOH, convertint-se en sabons, els quals tenen la propietat d'emulsionar les substàncies grasses. Els àcids grassos naturals amb més de dos dobles enllaços s'oxiden en presència d'aire (autooxidació).

Àcids grassos més comuns a la naturalesa

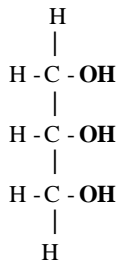
<u>saturats</u>	<u>nombre C</u>	<u>estructura</u>	<u>punt de fusió °C</u>
làuric	12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	44.2
mirístic	14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	53.9
palmitic	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	63.1
esteàric	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	69.6
araquidic	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	76.5
lignocèric	24	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	86.0

<u>no saturats</u>	<u>nombre C</u>	<u>estructura</u>	<u>punt de fusió °C</u>
palmitolèic	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	- 0.5
olèic	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	13.4
linolèic	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	- 3
linolènic	18	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-11
araquidònic	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	- 49.5

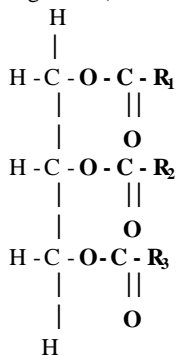
Lípids neutres (triaciglicèrids o grasses o triglicèrids)

Són esters de la glicerina (alcohol) i de tres molècules d'àcid gras :

glicerina

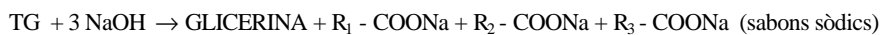


triglicèrid (estructura general) TG



Els triglicèrids són el principal component del dipòsit de reserva. Els que tenen àcids grassos saturats són sòlids cerosos blancs, i els que en tenen de no saturats (com la trioleïna, component principal de l'oli d'oliva) són líquids a temperatura ambient. La mantega de porc és grassa de dipòsit mescla de TG.

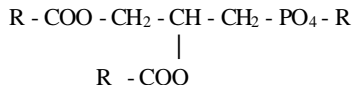
Quan els TG es bullen amb àcids o amb bases s'hidrolitzen, a l'igual que passa amb les lipases que hi ha al suc pancreàtic.

**Fosfolípids**

Sòlids cerosos, que es troben quasi exclusivament a les membranes cel·lulars i a les lipoproteïnes del plasma sanguini. El P és en la forma d'àcid fosfòric. Tenen dues molècules

10 Resum sobre el metabolisme

d'àcids grassos que esterifiquen els dos grups hidròxils lliures del glicèrid -3- fosfat, i un segon alcohol esterificat per l'àcid fosfòric, són polars:



Espingolípids

Tenen àcid fosfòric i la esfingosina (aminoalcohol no saturat). No contenen glicerina.

Glucolípids

Tenen un grup sucre però no tenen àcid fosfòric. Abundants a les membranes de les cèl·lules cerebrals i nervioses.

Ceres

Són esters d'àcids grassos molt superiors, amb alcohols de cadena llarga. Són la coberta protectora de la pell, el pèl i les plomes, i també dels fruits i de les fulles. La cera de les abelles està composta d'esters del palmitic i d'alcohols grassos de cadena llarga.

Lípids insaponificables

No experimenten la hidròlisi amb els alc alins. N'hi ha de dos tipus, els esteroides i els terpens.

Esteroides

Són derivats del nucli del *perhidrociclopentano-fenantreno*. Els més importants són els àcids biliars, les hormones sexuals masculina i femenina, les hormones adrenocorticales, tots ells en petites quantitats a les cèl·lules. Els esterols en canvi són molt abundants. El colesterol és l'esterol principal dels teixits animals, el lanoesterol a la coberta grassa de la llana.

A partir del colesterol es sintetitzen les hormones esteroides i els àcids biliars. El colesterol exogen prové de l'absorció intestinal amb l'ajuda d'àcids biliars, i apareix a la limfa esterificat amb àcids grassos. Alguns esterols d'origen vegetal (β -sitosterol) competeixen amb l'absorció del colesterol, disminuint-la (profilaxi de l'ateroesclerosi). La síntesi del colesterol es fa a costa de l'acetil - CoA passant per diversos intermediaris:

2 acetil CoA \rightarrow aceto acetil CoA \rightarrow etc. \rightarrow colesterol

A la síntesi del colesterol els àcids grassos de la dieta semblen influir en el sentit de que com més saturats siguin, més alt és el nivell de colesterol del sèrum, i com més insaturats més baix serà. El fetge regula la colesterolemia, en la qual hi té més importància la síntesi endògena que no les aportacions per la dieta.

Els únics àcids grassos que no poden ser sintetitzats per l'organisme són els poliinsaturats.

Els terpens estan constituïts per una o més unitats de l'hidrocarbur isoprè 2-metil-1,3-butadiè; el β -carotè és un terpè important.

Lipoproteïnes

Els lípids polars s'associen amb certes proteïnes i formen les lipoproteïnes. Les del plasma sanguini són les més conegudes. Tenen tant lípids polars com lípids neutres, com ara el colesterol i els seus esters. Són vehicles per transportar lípids, des de l'intestí prim cap el fetge, i d'aquest cap els dipòsits grassos i d'altres teixits. La classificació de les lipoproteïnes es basa en la densitat, la qual expressa el contingut en lípids; menys densitat significa que tenen més lípids. Les lipoproteïnes de baixa densitat (LDL) són les que transporten el 70 % del colesterol, i el seu augment farà pujar el risc d'ateroesclerosi.

Composició de la llet de vaca en àcids grassos (tg normal 3.8%)

àcid gras	punt	punt	% en pes	propietats
	de	d'ebu-	dels AG	
	fusió °C	llició °C	totals	
palmitic C ₁₆	62.85	268.5	36.6	Difícilment digerible
olèic C _{18:1}	18.00	286	17.7	
miristic C ₁₄	54.4	250	11.8	id
estearic C ₁₈	39.6	298	8.1	id
lauric C ₁₂	43.5	225	3.6	id.
capric C ₁₀	31.3	269	3.2	
palmitoleic C _{16:1}	1	219	3.2	
butíric C ₄	- 7.9	163	2.7	
linoleic C _{18:2}	- 11.2	231	2.1	
caproic C ₆	- 4	205	2	
araquidic C ₂₀	75.4	328	1.7	id
linolenic C _{18:3}	- 11	231	1.7	
miristoleic C _{14:1}			1.5	
caprílic C ₈	16	239	1.2	
eicosenòic C _{20:1}			1	
araquidònic C _{28:4}			0.4	
deleñoic C _{10:1}			0.3	
dodecenoic C _{12:1}			0.2	

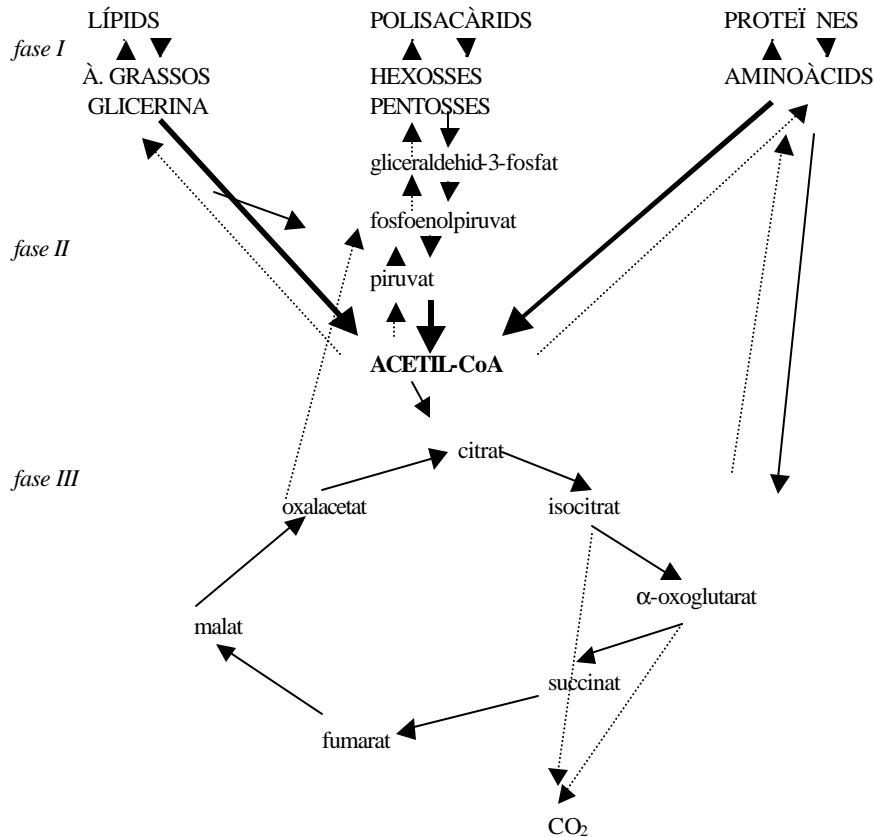
METABOLISME

Les funcions del metabolisme són:

- 1) *Obtenir energia química de l'entorn* (elements orgànics nutritius, llum solar).
- 2) *Convertir aquests elements exògens en unitats estructurals o precursors dels components macromoleculars de les cèl·lules.*
- 3) Reunir aquests precursors per tal de *formar proteïnes, àcids nucleics, lípids, polisacàrids, i d'altres components cel·lulars.*
- 4) Formar i degradar les biomolècules necessàries per a les funcions cel·lulars específiques.

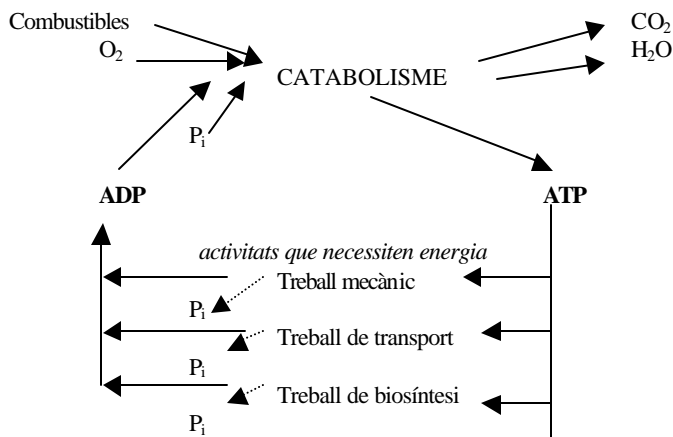
El catabolisme i l'anabolisme succeeixen simultàniament a les cèl·lules. El catabolisme o fase degradativa oxida els lípids, les proteïnes, les hidrats, etc. en àcid làctic, àcid acètic, CO₂, amoníac o urea, acompanyat d'alliberació d'energia, en forma de trifosfat d'adenosina **ATP**.

Les fases del metabolisme es representen en el següent esquema:



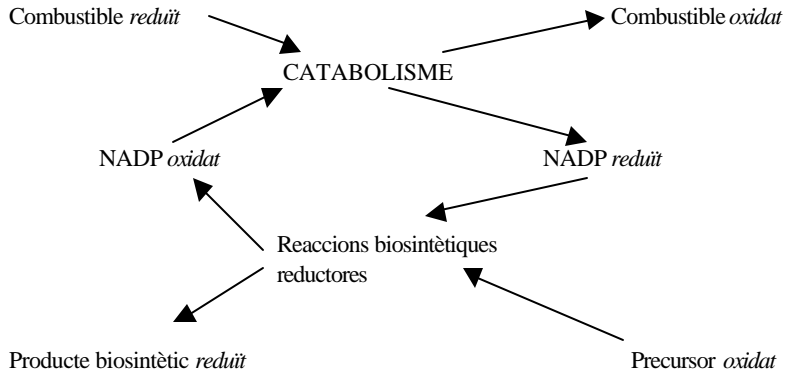
Les oxidacions biològiques són combustions a baixa temperatura o sense flama (els organismes vius en general són isotèrmics). L'ATP s'origina a partir del ADP i del fosfat inorgànic. **ATP és una forma de transportar l'energia química**, i aquesta energia química de l'ATP s'allibera quan es verifica la transferència dels seus grups fosfats terminals a determinades molècules d'un acceptor específic, el qual adquireix un nivell superior d'energia, i pot acoblar-se donant molècules majors durant l'anabolisme.

El cicle d'energia **ATP-ADP** pot representar-se en el següent esquema:



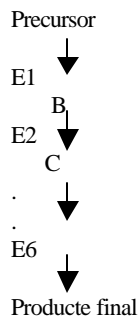
L'ADP format es fosforilitza de nou cap a ATP durant les reaccions del catabolisme, productores d'energia. P_i és el fosfat inorgànic.

Una altra manera de transportar energia química des de les reaccions del catabolisme fins les de síntesi, les quals precisen energia, és en forma d'àtoms de H o d'electrons. Els àtoms de H o els electrons es precisen per a la reducció dels dobles enllaços cap a senzills, en la biosíntesi dels àcids grassos. El transport es fa mitjançant els coenzims específics: Nicotinamida Adenin Dinucleotid Fosfat (**NADP**), el qual és el transportador d'electrons rics en energia, des de les reaccions catabòliques fins les anabòliques. L'esquema d'això és el següent:



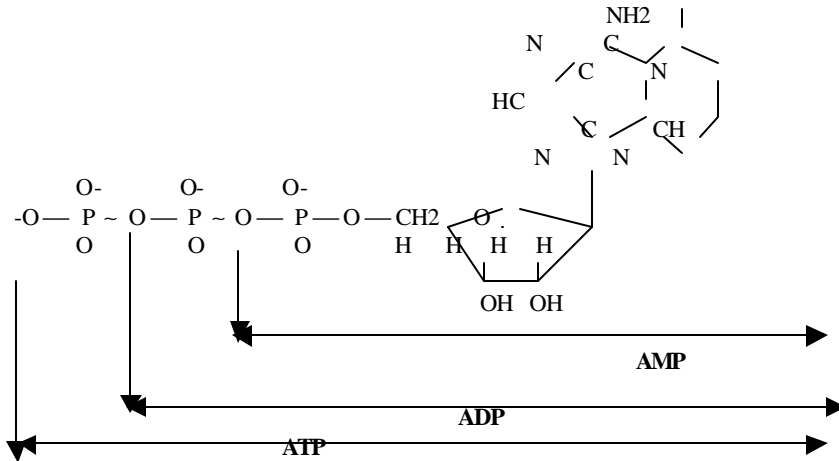
Hi ha tres nivells de regulació de les vies metabòliques:

- Acció dels enzims alostèrics, en la qual s'acompleix el principi de la màxima economia, es a dir que quan el precursor és activat per l'enzim alostèric i dona el producte final de la seqüència, aquest inhibeix l'enzim.
- Control provocat per la concentració d'enzims a la cèl·lula, la velocitat de síntesi d'un enzim està en equilibri amb la velocitat de degradació; a una cèl·lula hi ha enzims que sempre hi són presents, i altres que es sintetitzen com a resposta a la presència de substrats, són els enzims adaptatius o induïbles.
- Regulació endocrina, a organismes multicel·lulars, les glàndules endocrines segreguen hormones, que són missatgers químics que estimulen o inhibeixen les activitats metabòliques específiques en altres teixits o en altres òrgans.



PRINCIPIS DE BIOENERGÈTICA I CICLE DE L'ATP

ATP és el portador principal d'energia química a la cèl·lula.



A les cèl·lules que respiren normalment, l'ATP constitueix el 75 % dels nucleòtids.

Per entendre els processos energètics de les reaccions químiques caldrà repassar els principis de la termodinàmica, ciència que tracta dels intercanvis energètics.

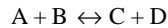
Un *sistema* és la matèria objecte d'estudi, l'*entorn* és la matèria que envolta el *sistema*, (o que el sistema està inclòs o pertany a l'entorn), l'*univers* és el conjunt del *sistema* més l'*entorn*.

El primer principi de la termodinàmica és el de la conservació de l'energia, en el sentit que l'energia total de l'*univers* es manté constant; el que sí pot fer és transformar-se, en energia de la llum, en calor, en química, etc.

Entropia és el grau de desordre que hi ha a l'*univers*, és a dir que tendeix a l'equilibri, i quan s'assoleix l'equilibri mai no es reordena per si mateix. Equilibri és l'estat en el qual cap canvi físic, químic, etc. hi té lloc, i en el qual la temperatura, la pressió i la concentració són uniformes. Imagini's un *univers* format per un recipient ple d'aigua, a temperatura ambient i a pressió atmosfèrica, a l'interior s'hi posa una bola de ferro calent, el recipient ple d'aigua és l'*entorn*, la bola el *sistema*, el conjunt és l'*univers*, la temperatura elevada de la bola farà que augmenti la de l'aigua, fins arribar a l'equilibri, a una temperatura estable, s'ha tendit cap al desordre, cap l'equilibri.

En qualsevol procés d'augment d'entropia, de tendència cap l'equilibri, pot realitzar-se treball, a causa de la variació d'energia lliure. L'energia lliure és més alta a l'inici del procés, però quan s'arriba a l'equilibri és mínima. Durant el procés és quan es podrà emprar aquesta energia lliure.

Pel que fa a les reaccions químiques s'ha de calcular aquesta energia lliure, i això es farà a partir de la constant d'equilibri de la reacció:



$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

A través de la següent equació es calcularà la variació d'energia lliure (ΔG°), que serà la que es podrà emprar en els processos metabòlics:

$$\Delta G^\circ = - 2.303 RT \log_{10} K_{eq}$$

R, és la constant dels gasos, 1.987 cal/mol

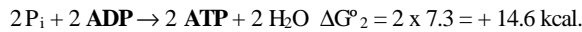
T, és la temperatura absoluta.

La variació d'energia lliure estàndard no és res més que la diferència entre l'energia lliure dels reactius, A i B, i el contingut d'energia lliure dels productes, C i D. Si $K'_{eq} = 1$ $\Delta G^\circ = 0$, quan $\Delta G^\circ < 0$ la reacció és exergònica, quan $\Delta G^\circ > 0$ la reacció és endergònica.

Exemple de procés exergònic,

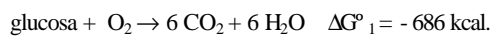


Exemple de procés endergònic,

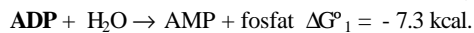
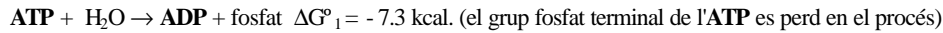


L'escissió de glucosa per donar lactat proporciona energia suficient per tal que dues molècules d'ADP es fosforilitzin cap a la formació d'ATP.

Un altre exemple de reacció exergònica és l'oxidació de la glucosa:



També la hidròlisi enzimàtica de l'ATP és una reacció exergònica:



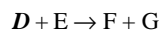
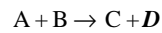
Tots els composts forforilats donen més o menys energia quan s'hidrolitzen.

A la següent relació pot veure's de més a menys els resultats de l'energia alliberada per aquests compostos:

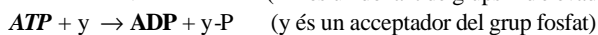
	<u>ΔG°_1, kcal</u>
Fosfoenolpiruvat	-14.80
1,3 Difosfoglicerat	-11.80
Fosfoacetat	-10.30
Acetilfosfat	-10.10
Fosfoarginina	-07.70
ATP	-07.30
Glucosa-1-fosfat	-05.00
Fructosa-6-fosfat	-03.80
Glucosa-6-fosfat	-03.30
1-Fosfat de gliceril	-02.20

La funció global del sistema ATP-ADP és la d'actuar com a transportador intermediari, obligatori, de grups de fosfat, originats a partir de compostos situats a l'escala en posició superior, és a dir d'aquells que alliberen més energia en la seva hidròlisi, fins a situar-los a molècules d'acceptadores, que es troben en l'escala inferior.

Exemple:



D és l'intermediari comú; l'única via mitjançant l'energia química de la primera reacció pugui ser transferida a la segona, a temperatura constant, és que tinguin un intermediari comú.



L'ATP és, per tant, el transportador intermediari D.

METABOLISME DELS GLÚCIDS

La degradació i la síntesi dels glúcids es realitzen a través de diverses vies metabòliques que parteixen d'un metabòlit comú, que és la **GLUCOSA-6-FOSFAT**, el qual es forma a través de dues vies: la directa que és la fosforilització de la glucosa (glucosa + **ATP** + *hexoquinasa*), i la indirecta a partir del glucògen per fosforolisi a nivell de l'enllaç 1-4 de la glucosa situada al final de la cadena.

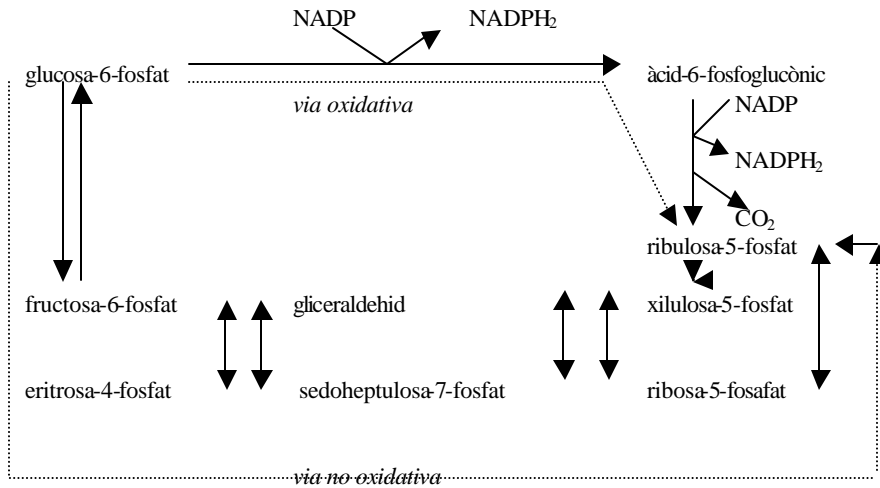
La **glucosa-6-fosfat** formada pot seguir, entre d'altres, dues vies metabòliques de degradació: la **glucòlisi** i la **via de les pentoses**. La **síntesi de glucògen** és també una altra via metabòlica de la glucosa-6-fosfat.

VIA DE LES PENTOSE

És una via no oxidativa per un costat, i per l'altre oxidativa: dues deshidrogenacions i una descarboxilació condueixen a dos sucres C_5 : XILULOSA -5-FOSFAT i RIBOSA -5-FOSFAT.

A l'oxidació de la glucosa per deshidrogenació l'hidrogen que queda lliure redueix el NADP en NADPH₂.

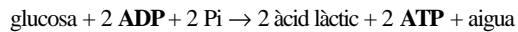
Els sucres en C_5 tornen a produir sucres en C_6 , fructosa-6-fosfat, i després glucosa-6-fosfat, mitjançant recombinacions successives en el decurs de les quals es formen sucre en C_3 , C_4 , C_5 i C_6 . Aquestes reaccions de recombinació són reversibles i obren dos camins per tal d'arribar a la **ribulosa-5-fosfat**: una via oxidativa, en el decurs de la qual es forma NADPH₂ i CO₂, i una via no oxidativa que passa per la fructosa-6-fosfat, que en combinar-se amb un sucre C_4 i a través d'altres dos en C_3 i C_7 , torna a donar dos sucres en C_5 , entre d'ells la RIBOSA-5-FOSFAT.



L'interès d'aquesta via de les pentoses radica en la producció d'un agent reductor, el NADPH₂, que és utilitzat en el decurs de nombroses síntesi, en particular en la dels àcids grassos. A la glàndula mamària hi té lloc aquesta via.

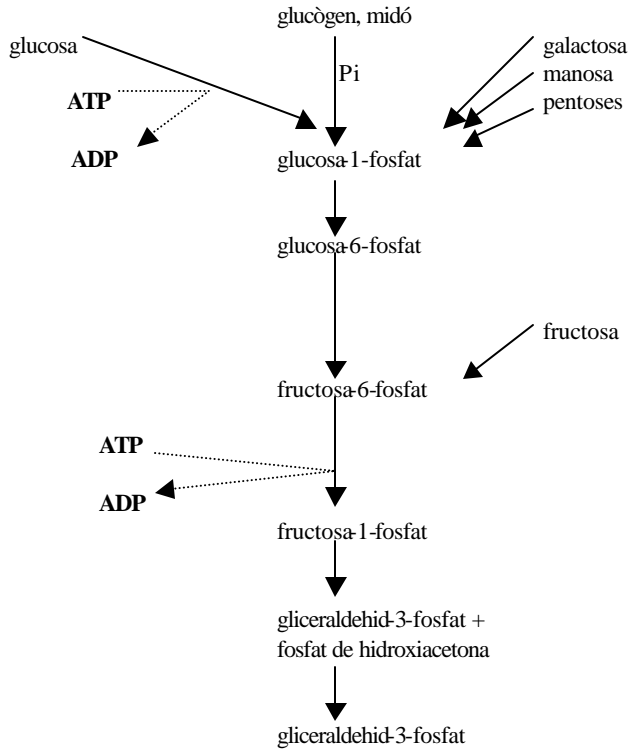
GLUCÒLISI

És la degradació de la glucosa cap a l'àcid làctic sense oxigen molecular, amb l'objectiu d'obtenir energia química; és una fermentació anaeròbica. La fermentació alcohòlica de la glucosa, provocada pel llevat, dóna lloc a l'etanol i CO₂. Les dues fermentacions segueixen rutes idèntiques. A les cèl·lules facultatives la fermentació anaeròbica és una fase obligada en el catabolisme de la glucosa, la qual es segueix de l'oxidació aeròbica dels productes de la fermentació. Les dues fermentacions difereixen en els productes terminals.

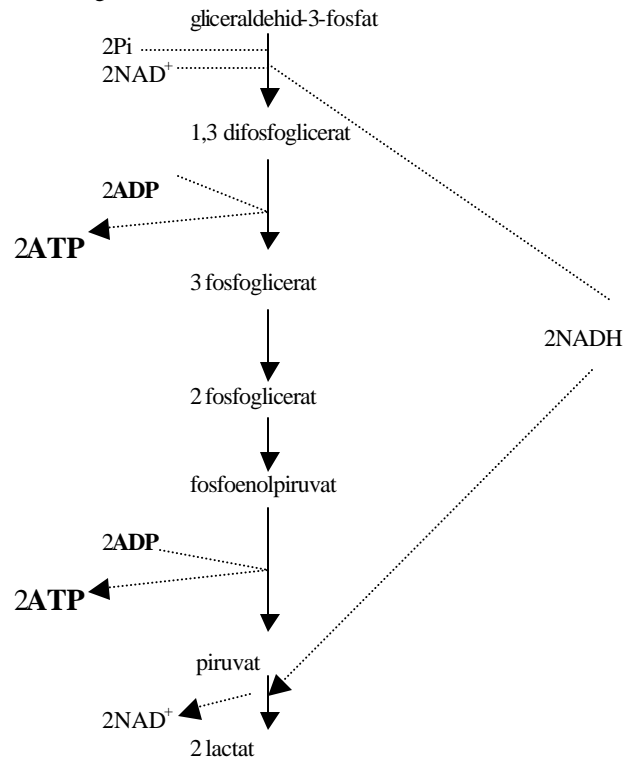


El pas de glucosa a àcid làctic és una reacció exergònica $\Delta G^{\circ}_1 = -47 \text{ kcal}$. i la formació d'ATP a partir de l'ADP i el fosfat és endergònica $\Delta G^{\circ}_2 = +14.6 \text{ kcal}$

La glucòlisi es fa en dues fases, catalitzada per onze enzims. En la primera fase la D-glucosa es fosforilitza enzimàticament per l'ATP, i s'escindeix, al final, donant dues molècules de **gliceraldehid-3-fosfat**. A la seqüència s'incorporen diverses hexoses, pentoses i glicerina, que també es converteixen en gliceraldehid-3-fosfat, després de la fosforilització prèvia. L'esquema d'aquesta primera fase és el següent:



En la segona fase el gliceraldehid-3-fosfat s'oxida pel NAD^+ , ($\text{NAD} \rightarrow \text{NADH}_2$), amb la incorporació del fosfat inorgànic i la formació del 1,3-difosfoglicerat. Aquest últim cedeix el grup fosfat, d'alt nivell energètic, cap a l'ADP, donant ATP i 3-fosfoglicerat, el qual finalment s'isomeritza cap a 2-fosfoglicerat. La enolasa catalitza la hidròlisi del 2-fosfoglicerat donant el fosfoenolpiruvat, que després cedeix el grup fosfat, d'elevat nivell energètic, cap a l'ADP, donant ATP. El piruvat així format es redueix a lactat, mitjançant el NADH que prèviament s'havia format en la deshidrogenació del fosfat de triosa. L'esquema d'aquesta segona fase és el següent:



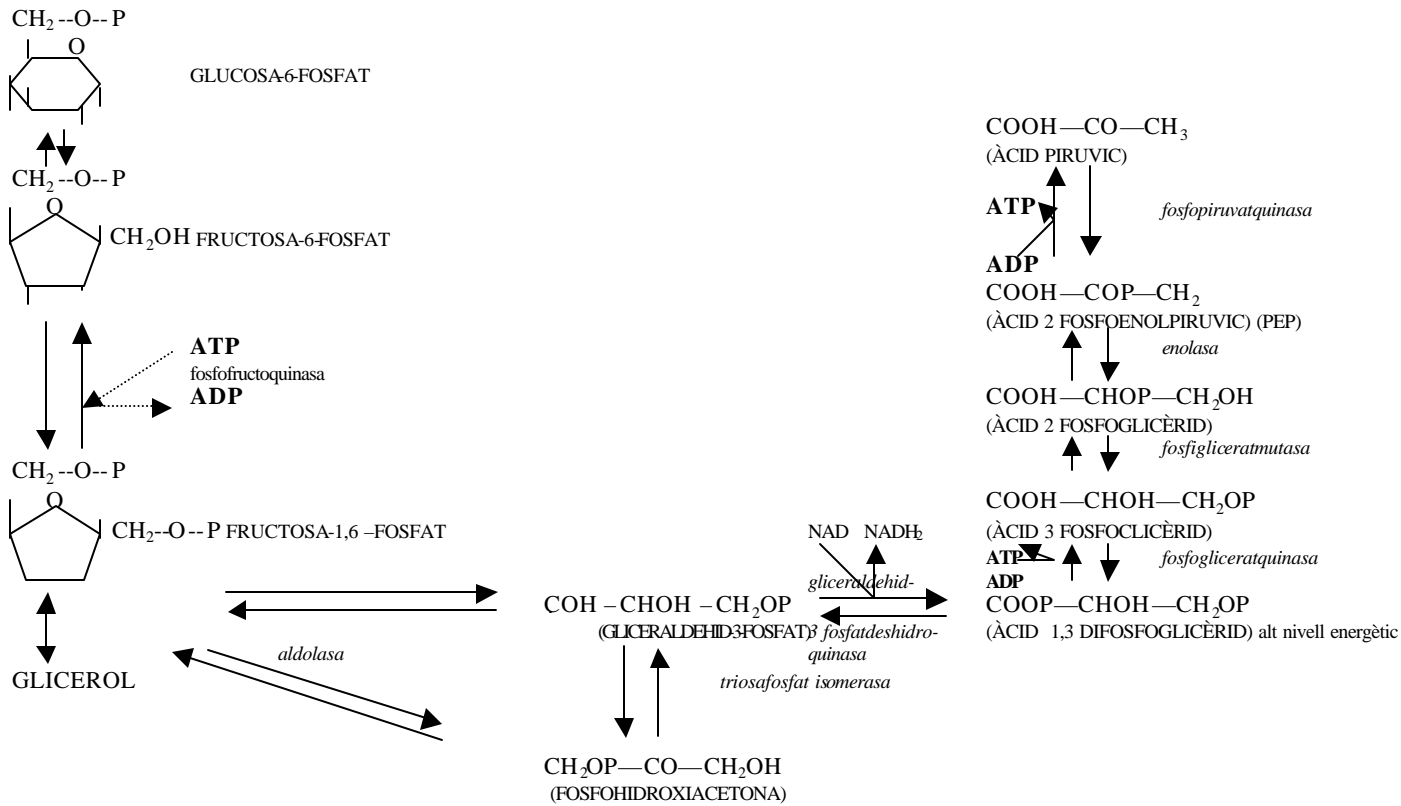
En resum, a la primera fase de la glucòlisi *ingressen* dues molècules d'**ATP**, i a la segona fase se'n formen 4 d'**ATP** a partir de l'**ADP**, amb un guany net de dues molècules d'**ATP** per cada mol de glucosa.

La incorporació a la glucòlisi de restes de glucosa del glucògen i del midó és possible gràcies als enzims, glucògen-fosforilasa, fosforilasa del midó, i la fosfoglucomutasa. A la pàgina següent pot veure's l'esquema de la glicòlisi.

La glicòlisi permet la regeneració de molècules d'**ATP** a partir d'**ADP**, i té lloc, sobretot, a les cèl·lules musculars. L'**ATP** és indispensable a moltes síntesis. La glicòlisi és la ruta més primitiva de recuperació d'energia química. Amb absència d'oxigen les cèl·lules facultatives conserven aquesta ruta. Té lloc en dues etapes. A la primera la glucosa és fosforilitada enzimàticament per l'**ATP** i dona 2 molècules de gliceraldehid-3-fosfat. A la segona aquestes molècules s'oxiden pel NAD^+ i forma el 1,3 difosfoglicerat d'alt nivell energètic. Continua fins el PIRUVAT on hi ha l'alternativa segons la disponibilitat d'acceptors d'electrons i està condicionat als enzims.

22 Resum sobre el metabolisme

ESQUEMA DEL CICLE GLICOLITIC



SÍNTESI DE GLUCÒGEN

glucosa-6-fosfat ↔ glucosa-1-fosfat ↔ glucògen

És la via de reserva.

RESUM DE LES VIES METABÒLIQUES DE LA GLUCOSA-6-FOSFAT

La **glucòlisi** permet la producció d'un compost ric en energia, l'**ATP**, indispensable a les síntesis.

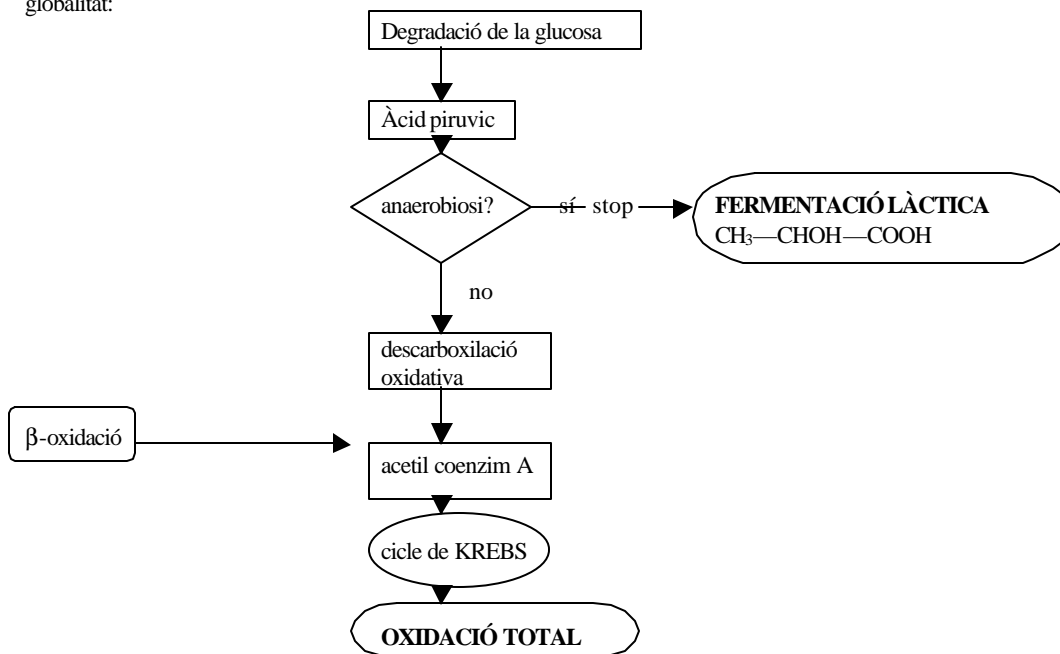
A la **via de les pentoses** es produeix un agent reductor, NADPH_2 , indispensable en algunes síntesis, com a les dels àcids grassos, de productes intermediaris que són punt de partida per a d'altres síntesis.

A les cèl·lules musculars la **glucòlisi** és pràcticament l'única via de degradació de la glucosa-6-fosfat.

A les cèl·lules mamàries, on la síntesi de lípids és molt important, la **via de les pentoses** és la preferent.

La **síntesi de glucògen** representa per a la cèl·lula una possibilitat d'emmagatzemar glucosa en forma no soluble.

A l'esquema següent pot veure's com continuarà el procés d'oxidació total, per tal de tenir una idea de la globalitat:



A la fermentació làctica es produeixen 2 mols d'**ATP** per cada mol de glucosa.

A l'oxidació completa (aerobiosi) se'n produeixen 38.

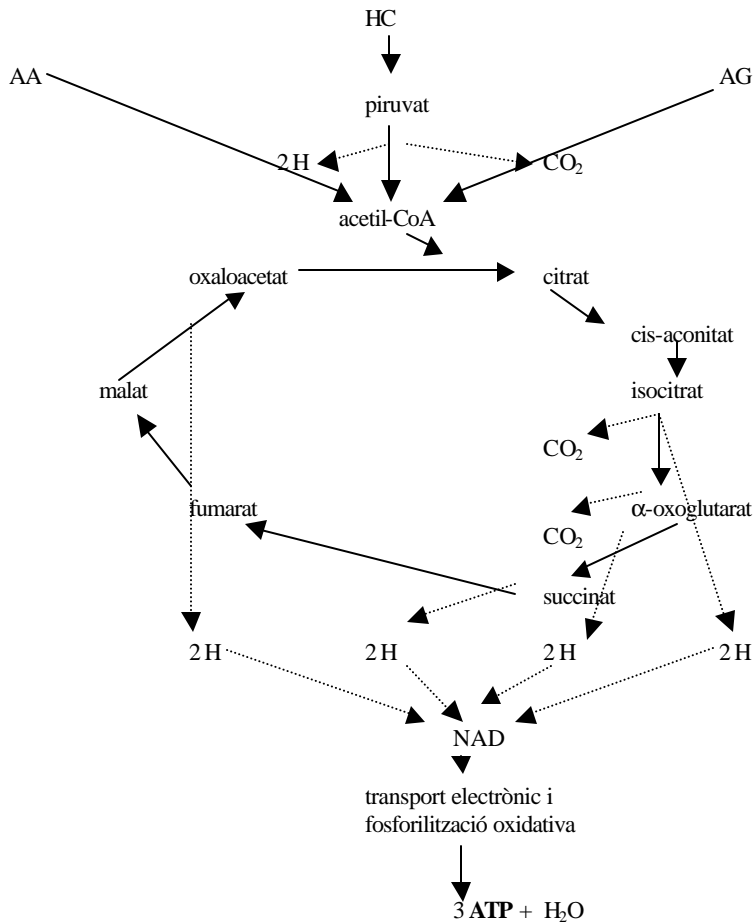
CICLE DE L'ÀCID TRICARBOXILIC I RUTA DEL FOSFOGLUCONAT

Les cèl·lules aeròbiques obtenen la quasi totalitat de l'energia de la respiració, per transferència d'electrons des de les molècules orgàniques combustibles que convergeixen finalment en el cicle de Krebs (carbohidrats (**HC**), àcids grassos (**AG**), aminoàcids (**AA**)) fins l'oxigen molecular.

glucosa → 2 lactat $\Delta G^{\circ}_1 = - 47.0 \text{ kcal}$

glucosa + 6 O₂ → 2 CO₂ + 6 H₂O $\Delta G^{\circ}_1 = - 686 \text{ kcal}$

L'esquema de la respiració pot veure's entre fases: en la primera el catabolisme d'AA, HC, i AG deriva en els grups acetil (acetil-CoA), els quals, en la segona fase, penetren en el cicle, que està catalitzat per multienzims, i en ell es deshidrogena l'àcid acètic formant-se CO₂ i H⁺. Els H⁺ s'incorporen a la cadena de transportadors electrònics i de la fosforilització oxidativa. Els electrons H⁺ passen a l'oxigen molecular alliberant-se molta energia, la qual es conserva en forma d'**ATP**:



A cada volta del cicle una molècula d'àcid acètic ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) es condensa en forma d'acetil-CoA amb una molècula de l'àcid oxalacètic ($\text{COOH-CO-CH}_2\text{-COOH}$).

El conjunt de reaccions del cicle té lloc en els mitocondris de les cèl·lules (els nuclis, els microsomes i la fracció soluble del citoplasma no mostren cap activitat al respecte). Els mitocondris s'anomenen les centrals energètiques de la cèl·lula).

L'àcid pirúvic, producte final de la glucòlisi en condicions aeròbies, i per tant el combustible principal del cicle, s'oxida mitjançant el sistema de la piruvato-deshidrogenasa que precisa 5 coenzims diferents, donant lloc a l'acetil-CoA i CO_2 .

El cicle comença amb la condensació de l'acetil-CoA amb l'àcid oxalacètic, donant àcid cítric.

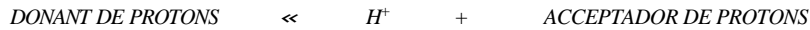
TRANSPORT ELECTRÒNIC I FOSFORILITZACIÓ OXIDATIVA

És l'última fase de l'oxidació biològica. Els electrons separats dels intermediaris del cicle de Krebs flueixen al llarg d'una cadena de múltiples grons - enzims de transport electrònic - fins trobar l' O_2 molecular, com a darrer acceptador electrònic de la respiració. Quan part de l'energia lliure dels electrons es conserva - a causa de la fosforilització oxidativa, en forma d'energia de l'enllaç de l'**ATP**.

A les reaccions d'oxido-reducció els electrons se transfereixen des del reductor (donant electrònic) fins l'oxidant (acceptador d'electrons):



I a les reaccions àcid-base:



Hi ha tres classes principals d'enzims d'oxido-reducció:

- 1) Deshidrogenasa lligada a la piridina: catalitzen una transferència *reversible* d' e^- des dels substrats cap als coenzims NAD i NADP, els quals es transformen en NADH i NADPH.
- 2) Deshidrogenases lligades a la flavina, que contenen FMN i FAD (coenzims de certs enzims, que contenen riboflavina)
- 3) Els citocroms, que transfereixen e^- des de les flavoproteïnes fins l' O_2 . Contenen grups prostètics *ferroprotoporfirínic*, i experimenten transicions de Fe^{++} a Fe^{+++} .

La seqüència de la cadena respiratòria de la mitocondria és la següent:

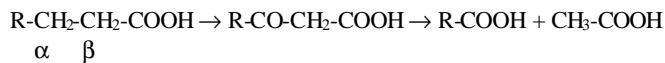
NADH, *flavoproteïnes*, *ferroproteïnes no hemàtiques*, *coenzim Q*, i *els citocroms b, c₁, c, a, a₃*; tots ells cedeixen e^- a l'oxigen.

OXIDACIÓ DELS ÀCIDS GRASSOS

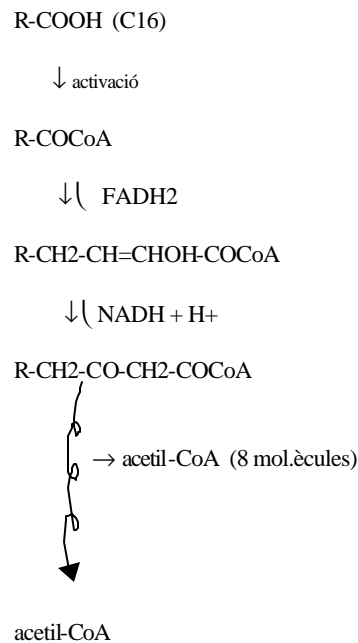
És una font important d'energia. La grassa neutra té un poder calòric de 9 kcal/g, i pot emmagatzemar-se en forma anhidra -petites gotes de grassa intracel·lular-, cosa que, per exemple, el midó, o el glucògen, (4 kcal/g) no poden fer, ja que s'han d'acumular hidratats ocupant molt més.

L'oxidació d'AG proporciona la meitat de l'energia necessària en el fetge, en els ronyons, als múscles cardíacs, i al múscle esquelètic en repòs.

És una β -oxidació successiva (s'oxida a l'àtom β per tal de donar β -oxo-àcid, amb posterior ruptura formant acètic i un àcid gras més curt).



L'oxidació dels AG es fa per eliminació successiva de fragments de 2 àtoms de C en forma d'acetil-CoA:



Els àcids grassos del citoplasma mitocondrial penetren a l'interior de la mitocondria en tres fases:

- 1) Esterificació enzimàtica de l'AG lliure amb el CoA, amb la col·laboració de l'ATP:

$$R-COOH + \text{ATP} + \text{CoASH} \leftrightarrow R-CO-SCoA + \text{AMP} + \text{PPi}$$
- 2) Transferència del grup acil-gras des del CoA a la carnitina (molècula transportadora cap a la membrana interior)
- 3) Transferència del grup acil-gras des de la carnitina al CoA intramitocondrial.

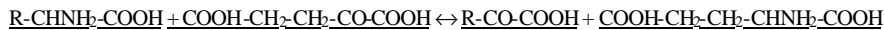
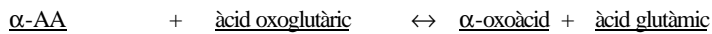
Es precisen 4 etapes de reacció, per eliminar cada resta d'acetyl-CoA:

1. Deshidrogenació dels àtoms de C 2 , 3 pels acil-gras CoA deshidrogenases dependents del FAD.
2. Hidratació del doble enllaç 2,3-trans resultant, mitjançant l'enoelhidratasa.
3. Deshidrogenació de l'acil-CoA del L-β-hidroxiàcid gras format, mitjançant una deshidrogenasa dependent del NAD+.
4. Ruptura, catalitzada per la tiolasa, de l'acil-CoA del β-oxàcid gras resultant, amb formació d'acil-CoA i de l'ester del CoA de l'àcid gras, escurçat en 2 àtoms de C.

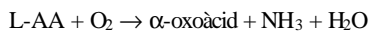
Per exemple, el 40 % de l'energia lliure estàndard de l'oxidació de l'àcid palmític es recupera per fosforilització oxidativa, en forma d'energia d'ATP. Els cossos cetònics, l'acetat-acetat, i el β-hidroxibutirat, es formen en el fetge, i són transportats a altres teixits, on s'oxiden, un cop transformats en acetyl-CoA, per incorporació a la via de l'àcid tricarbòxilic.

DEGRADACIÓ OXIDATIVA DELS AMINOÀCIDS

Els AA a més de formar les proteïnes, són, en certs casos, font d'energia, oxidant-se a CO₂ + H₂O + urea. Aquesta oxidació té lloc, principalment, al fetge. L'eliminació dels grups α-amino es produeix mitjançant transaminacions -reaccions enzimàtiques- catalitzades per transaminases o aminotransferases: el grup α-amino és transferit a l'àtom α~ d'un α-oxoàcid (habitualment l'àcid α-oxoglutàric) provocant l'aminació de l'àcid α-oxoglutàric que es transforma a àcid glutàmic:

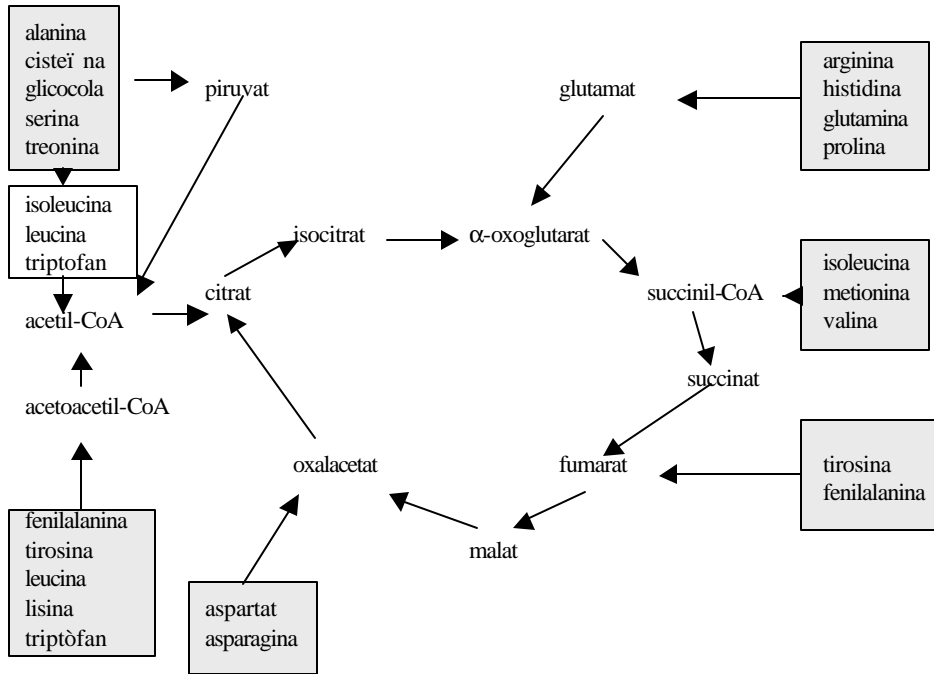


Una altra ruta d'eliminació d'α-AA és la desaminació oxidativa, de menor importància:

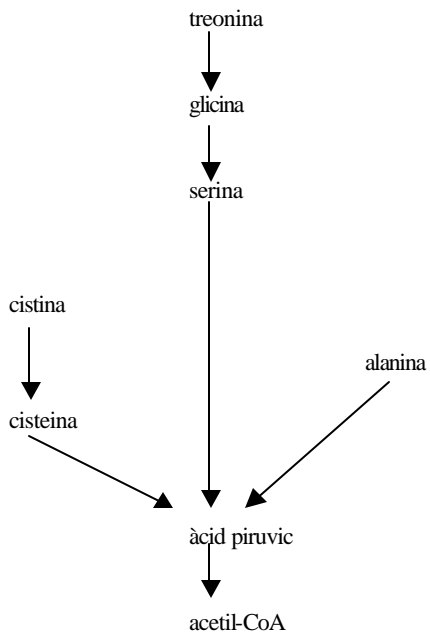


Les rutes d'incorporació dels esquelets carbonats dels AA al cicle de Krebs són 5:

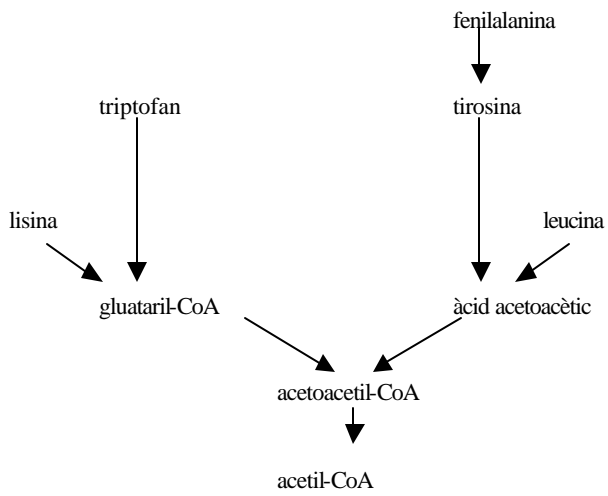
1. Via de l'acetyl-CoA.
2. Via de α-oxoglutarat.
3. Via del succinat.
4. Via del fumarat.
5. Via de l'oxalacetat.

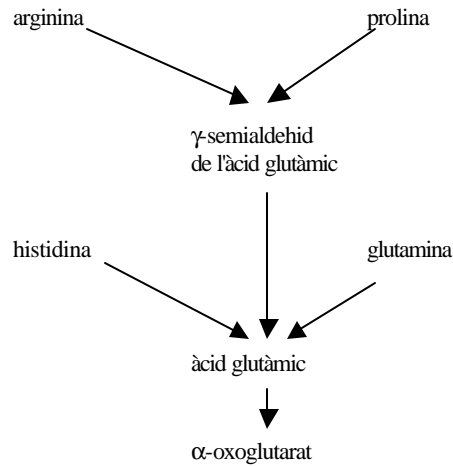
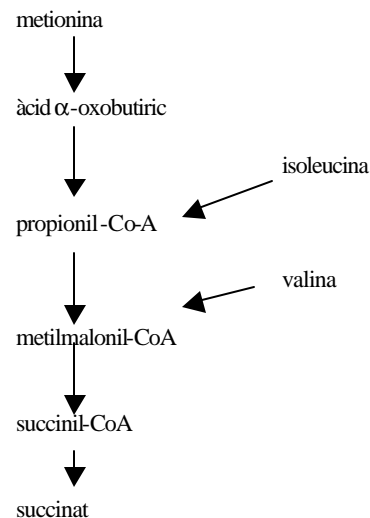


Rutes cap a l'acetil-CoA, via àcid piruvic



Rutes cap a l'acetil-CoA, via acetoacetyl-CoA



Rutes cap α -oxoglutaratRutes de la metionina, la isoleucina, i la valina cap el succinat

La majoria dels organismes tendeixen a emprar novament els grups amins derivats del metabolisme dels AA per tal de sintetitzar nous AA. Els altres grups són excretats en una de les formes més comunes: urea, amoníac, o àcid úric. Quasi tots els vertebrats terrestres excreten N en forma d'urea, són els ureotèics.

TRANSPORT ELECTRÒNIC FOTOSINTÈTIC I FOTOFOSFORILITZACIÓ

Els organismes fotosintètics, excepció dels bacteris, empen l'aigua com a donant d'electrons (H^+) per reduir el CO_2 o d'altres acceptadors electrònics.



$$\Delta G^{\circ} = + 686 \text{ kcal}$$

Els bacteris fotosintètics no produeixen ni empen O_2 , en lloc d'aigua empen compostos inorgànics com a donants electrònics, com per exemple el sulfur d'hidrogen:



La similitud és evident si s'escriu l'equació de la següent manera:



En la qual H_2D representa un donant de hidrogen i D és la seva forma oxidada.

La fotosíntesi a les plantes verdes compren dues fases:

- Les reaccions lluminoses, les quals depenen directament de l'energia de la llum.
- Les reaccions obscures que poden tenir lloc sense llum.

A les lluminoses s'absorbeix l'energia lluminosa per la clorofil·la i s'empra per produir oxigen i dos productes finals rics en energia, l'ATP i l'agent reductor **NADPH**. En les reaccions obscures subsegüents, l'ATP i el **NADPH** s'empen per reduir el CO_2 formant glucosa i altres productes orgànics.

La fotosíntesi té lloc en els til·lacoides, vesícules planes de l'interior dels coloroplastos. Les cèl·lules fotosintètiques contenen tres tipus de pigments que captem la llum, les clorofil·les, els carotenoides i les ficobilines.

L'energia lluminosa s'absorbeix pel conjunt de pigments que es torna excitat i dóna electrons en un estat d'energia elevada. Existeixen dos tipus de fotosistemes que desprenen oxigen: el fotosistema I conté clorofil·la *a* i és activat per les longituds d'ona més llargues de la llum; el fotosistema II, té un segon tipus de clorofil·la el qual és activat per longituds d'ona més curta, és el responsable de la creació i sortida de l'oxigen. Els dos fotosistemes estan connectats en sèrie.

BIOSÍNTESI I UTILITZACIÓ DE L'ENERGIA DE L'ENLLAÇ FOSFAT

Els processos cel·lulars que requereixen energia lliure són els següents:

1. Biosíntesi, en la qual es realitza **treball químic**.
2. La contracció muscular, i la motilitat, que són formes de **treball mecànic**.
3. El transport actiu de nutrients, o d'ions inorgànics, contra gradients de concentració, i que implica **treball osmòtic** o de concentració.
- 4.

L'energia lliure que es requereix per a tal processos la proporciona, principalment, l'enllaç fosfat de l'ATP.

Els principis d'organització de les rutes biosintètiques són els següents:

1. El primer diu que la ruta química que es segueix a la biosíntesi d'una biomolècula no és, en general, idèntica a la ruta seguida en la degradació; les dues rutes poden, no obstant, tenir un o més graons idèntics, però sempre existeix una etapa enzimàtica que és diferent, a la ruta catabòlica i a la ruta anabòlica, que parteixen i acaben en una biomolècula determinada. Si les reaccions del catabolisme i de l'anabolisme, estiguessin catalitzades pel mateix conjunt d'enzims que actuessin en forma reversible, no podria existir cap estructura biològica estable, amb certa complexitat, ja que les macromolècules cel·lulars canviarien en quantitat, sempre i quan les concentracions dels seus precursors fluctuessin.
2. El segon principi de l'organització, consisteix en que els processos biosintètics que requereixen energia, necessàriament estan acoblats amb la degradació de l'ATP, que proporciona energia, de tal manera que la reacció global acoblada és exergònica (el sistema perd E, la dóna a l'entorn), i per tant irreversible en el sentit de la biosíntesi. La quantitat total d'energia de l'enllaç fosfat emprada en una determinada ruta biosintètica, excedeix en general a la quantitat mínima d'energia lliure requerida per dur a terme la biosíntesi.

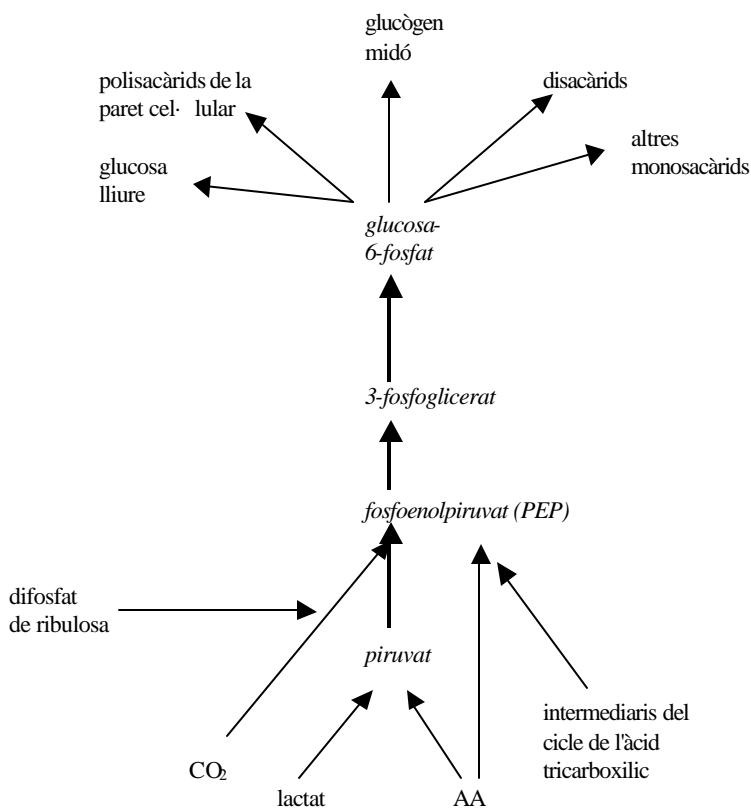
3. El tercer principi consisteix en que les reaccions biosintètiques estan regulades amb independència dels mecanismes que controlen les corresponents reaccions catabòliques. Aquest control independent és possible gràcies a que els enzims que regulen la velocitat de la ruta catabòlica no participen en la ruta anabòlica. Les rutes anabòliques biosintètiques són controlades per les concentracions dels productes finals. L'enzim regulador sotmès a control mitjançant el producte final, és quasi sempre, el primer dels enzims de la seqüència. Aquest dispositiu evita malversació de precursors en la formació d'intermediaris. S'acompleix així el principi de la màxima economia de la lògica molecular de les cèl·lules vivents.

BIOSÍNTESI DELS CARBOHIDRATS

És un dels processos més prominents i es fa a partir de precursors senzills. El piruvat, el lactat, els AA i d'altres es converteixen en glucosa i també en glucògen.

La transformació del piruvat en glucosa-6-fosfat és la ruta central de la biosíntesi dels carbohidrats. La formació de carbohidrats a partir de no carbohidrats, com ara els AA, o l'àcid làctic se'n diu gluconeogènesi (la formació de glucosa a partir de l'àcid làctic es fa al fetge després d'una intensa activitat muscular).

Ruta central de la biosíntesi dels carbohidrats a partir de precursors senzills

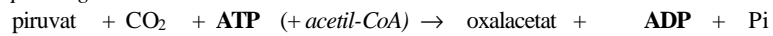


La biosíntesi de l'àcid pirúvic cap a glucosa està catalitzada per enzims del cicle glucolític. Tot i així, a la ruta glucolítica "costa avall", hi ha tres etapes irreversibles que no s'empren en la ruta "costa amunt" de la neogluconeogènesi des del piruvat a la glucosa. Aquestes etapes són sortejades *by-pass* per reaccions alternatives més favorables a la biosíntesi. La primera és la conversió del piruvat en PEP, la qual no pot realitzar-se per inversió directa a causa del canvi positiu d'energia lliure estàndard:



(això es fa per reaccions de rodeig o *by-pass*) (tot passa dins de la mitocondria)

primer graó:



segon graó:

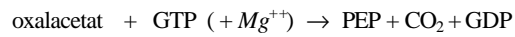
reducció de l'oxalacetat mitjançant NADH



A continuació el malat surt a l'exterior de la mitocondria, al citoplasma, on és reoxidat

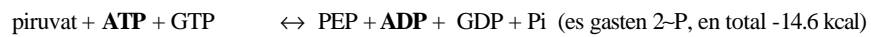


Sobre l'oxalacetat format actua la PEP carboxiquinasa donant PEP:



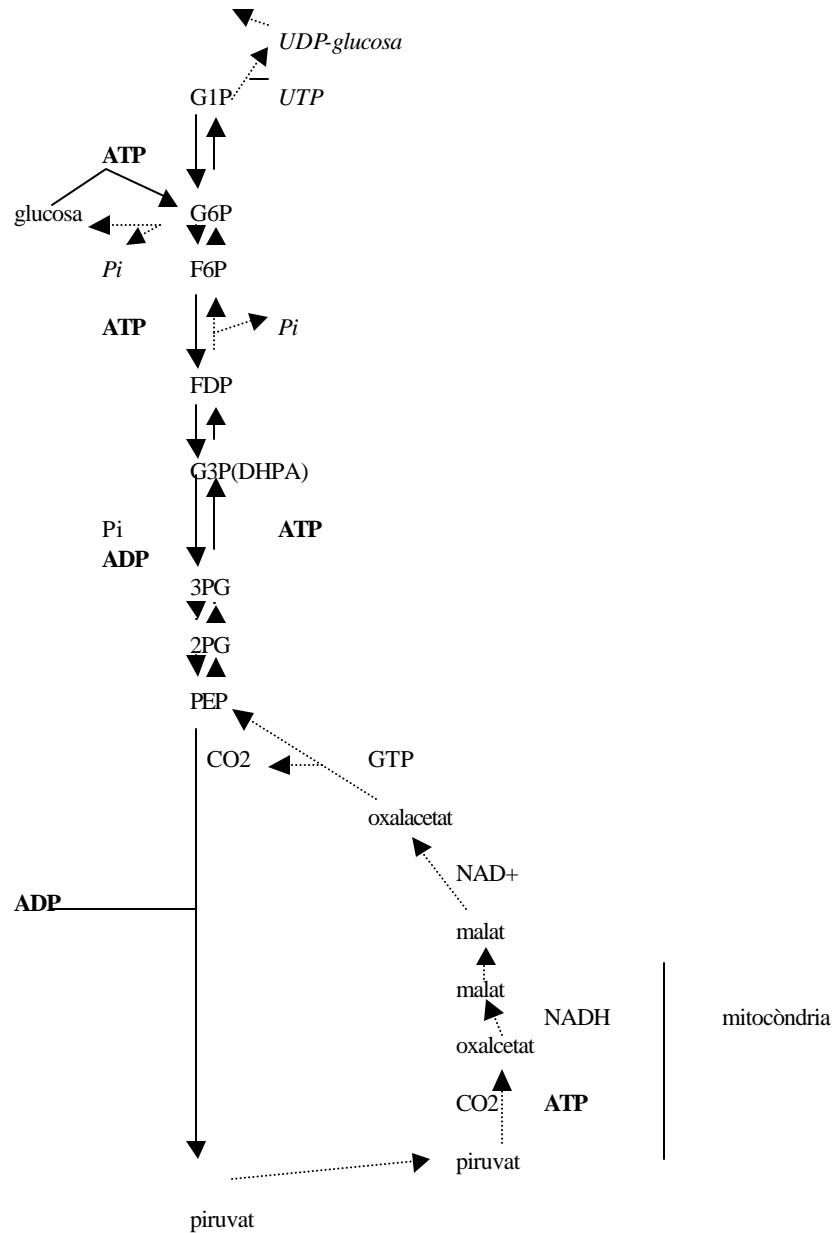
(GTP: trifosfat de guanosina)

En resum,

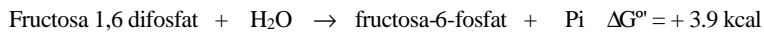


Reaccions de rodeig -bypass- en la síntesi de la glucosa i del glucògen a partir del piruvat:

glucògen

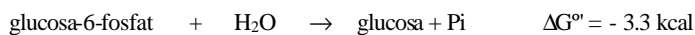


La segona de les reaccions de la glucòlisi que es salva per un rodeig, durant la neoglucogènesi, és la fosforilització del fructós-quinasa:

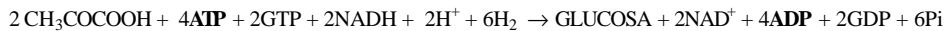


A continuació el F-6-P ↔ glucosa-6-fosfat

En els vertebrats, en el fetge, dóna glucosa que va a la sang:



En definitiva, cal adonar-se'n que les reaccions de la glucòlisi no són les mateixes que les de la neoglucogènesi:

Neoglucogènesi

Per impulsar la formació de glucosa s'han d'invertir sis enllaços fosfat d'elevada energia, per tal de proporcionar l'empenta necessària.

Glucòlisi

Els productes intermediaris del cicle de l'àcid tricarboxílic poden experimentar la conversió neta en glucosa, ja que cadascun d'ells pot formar oxalacetat, de la mateixa manera que lactat. També aquells AA capaços de formar oxalacetat, poden transformar-se en glucosa. En els teixits animals ni l'acetil-CoA ni el CO_2 poden convertir-se en glucosa. En canvi a les plantes i als microorganismes, l'acetil-Co-A s'hi pot convertir, mitjançant el cicle del glioxilat.

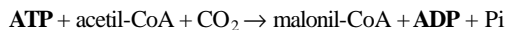
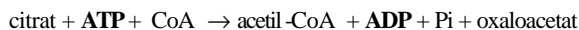
En la fotosíntesi de les plantes, el CO_2 penetra a l'esquelet de la glucosa, mitjançant una reacció obscura amb el ribulós-1,5-difosfat, produint dues molècules de 3-fosfoglicerat, el qual pot convertir-se en glucosa. Amb l'ATP i el NADPH generats a les reaccions lluminoses, sis molècules de CO_2 poden convertir-se finalment en glucosa, pel mecanisme del cicle de Calvin, que està integrat per reaccions de les rutes del fosfogluconat i de la glucòlisi.

BIOSÍNTESI DELS ÀCIDS GRASSOS I LIPOIDES

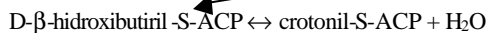
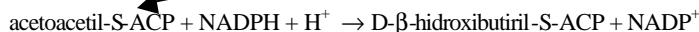
En els animals superiors la capacitat per emmagatzemar polisacàrids és molt limitada, de manera que l'excés de glucosa ingerida es converteix en **AG**, i aquests en **TG** o grasses neutres que es dipositen en el teixit adipós. La ruta sintètica no és la mateixa que l'oxidativa, i està catalitzada per enzims diferents i té lloc en una part diferent de la cèl·lula.

Una molècula d'acetil-CoA i set de malonil-CoA es combinen i redueixen (pel NADPH) donant àcid palmític. L'acetil-CoA actua com iniciador del procés.

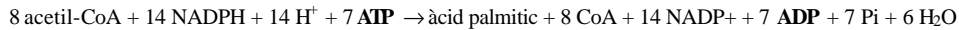
En els teixits animals, en el citoplasma, la font immediata de tots els **C** de l'àcid palmític és l'acetil-CoA, que procedeix de l'oxaloacetat, formant citrat que passa al citoplasma on s'escindeix donant acetil-CoA.



Una característica del mecanisme de la síntesi d'àcids grassos és que els intermediaris *acil* són tioesters d'una proteïna de petit pes molecular anomenada proteïna portadora d'*acils* (ACP) que posseeixen un grup -SH.

Etales en la síntesi dels àcids grassos

La reacció global de la síntesi de l'àcid gras és:



En el fetge i en el teixit adipós aquest cicle funciona de manera molt activa.

L'àcid palmític pot allargar-se a àcid esteràric, per la reacció amb l'acetil CoA a les mitocondries, o amb el malonil-CoA en els microsomes. Els àcids palmítolèic i l'olèic es formen a partir del palmític i de l'esteàric, respectivament, per l'acció d'oxigenases mixtes, que requereixen NADPH. Els àcids grassos essencials linolèic i linolènic, són produïts fàcilment per les plantes, però no pels mamífers, i per tant s'hauran d'incloure a la dieta.

Els TG es formen per una seqüència de reaccions, en la qual dues molècules de l'acil-CoA gras reaccionen amb glicero-3-fosfat per formar l'àcid fosfatídic, el qual es desfosforilitza i després s'acila, mitjançant una tercera molècula d'acil-CoA grassa.

BIOSÍNTESI D'AMINOÀCIDS I DE NUCLEOTIDS

La biosíntesi dels AA i dels nucleòtids és important ja que són els precursors de les proteïnes, i dels àcids nucleics, respectivament. Els AA essencials són els que l'organisme ha d'aconseguir a través de la dieta, en canvi els AA no essencials són aquells que pot sintetitzar-los.

En la biosíntesi dels AA no essencials, el precursor de l'esquelet carbonat de l'AA és un oxoàcid derivat de productes intermitjos del cicle de l'àcid tricarbòxilic; el grup amino $-NH_2$ s'introdueix, generalment, com a resultat d'una transaminació amb l'àcid glutàmic.

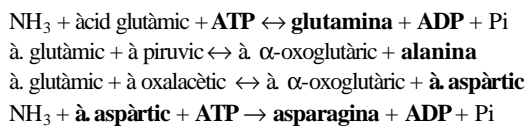
Aquesta última reacció és la següent:



L-glutamat es converteix en donant de grups amino per a la biosíntesi de la majoria dels AA.

En la formació dels AA no essencials cada ruta té un màxim de 5 etapes.

Exemples:

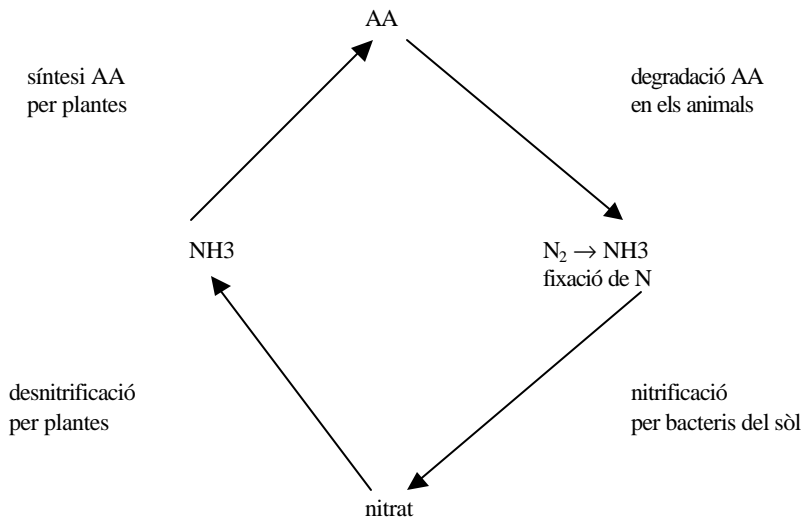


En la biosíntesi dels AA essencials les rutes són més complicades i més llargues, i es formen a partir de determinats AA no essencials i d'altres metabòlits.

Les rutes biosintètiques que donen AA estan subjectes a inhibicions alostèriques o pel producte final.

Generalment l'enzim regulador és el primer de la seqüència. Els AA són els precursors de moltes biomolècules importants; l'anell porfirínic de les hemoproteïnes, deriva de la glicina i del succinil-CoA. El nucli purínic dels nucleòtids de la purina es construeix per formació d'un ribonucleic de cadena oberta, a partir de la ribosa-5-fosfat.

La formació de NH_3 , per fixació del N molecular en els nòduls de les arrels de les lleguminoses, la nitrificació de l'amoniac formant nitrat pels microorganismes del sòl i la desnitrificació del nitrat per les plantes superiors, completen el **cicle del nitrogen**.



REGULACIÓ HORMONAL DEL METABOLISME DELS AA

Ja s'ha vist que els **AA** tenen dos orígens, un alimentari i l'altre endogen del catabolisme proteic. L'ús dels **AA**, com també s'ha vist, és per a la síntesi proteica i per a la síntesi de glucosa (neoglucògenesi), i es fa sota control hormonal.

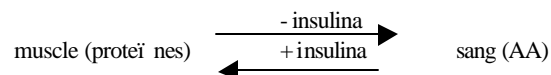
Les hormones que hi intervenen són:

- **Insulina** secretada al pàncreas.
- **Hormona del creixement** secretada al lòbul posterior de la hipòfisi.
- **Esteroides anabolitzants** que regulen la síntesi proteica.
- **Glucocorticoides** secretades a la zona cortical de les glàndules pararenals, regulen la neoclucògenesi.
- **Glucanón** secretada al pàncreas, regula la neoglucògenesi.
- **Tiroxina** secretada per la glàndula tiroide.

El 30-35 % dels **AA** absorbits són dipositats a l'organisme, el coeficient de retenció és, per tant, feble. Hi ha un desequilibri d'**AA** indispensables. Aquests febles coeficients de retenció poden explicar-se pel desequilibri dels **AA** indispensables i per la utilització dels **AA** per a d'altres funcions (neoglucògenesi).

Insulina

Després de menjar s'incrementa la secreció d'insulina, incrementant-se la formació proteica i disminuint-se la neoglucògenesi, hi ha per tant una baixada de la glucèmia. La insulinèmia depèn de la matèria seca ingerida (MSI), a més MSI més insulinèmia. La funció de la insulina és la de disminuir el catabolisme de les proteïnes musculars, com més insulina menys destrucció de proteïnes (*és important que en el període del postpart s'estimuli la ingestió, per tal d'evitar la proteolisi*)



Quan l'aportació d'energia és suficient s'augmenta la captació d'**AA** pels teixits perifèrics amb l'ajuda de la insulina. Amb l'edat (a més edat) hi ha més insulinèmia i s'afavoreix l'engreixament.

Hormona del creixement

Té un paper molt important en els remugants en creixement. La concentració plasmàtica d'hormona del creixement està correlacionada positivament amb la velocitat de creixement o amb la taxa de múscles a la canal, i ho està negativament amb la taxa de teixits adiposos a la canal.

La incorporació d'hormona del creixement (més tiroxina) provocarà un augment de pes viu, de proteïnes fixades, i una disminució de matèries grasses. No obstant, aquesta millora dependrà de la dosi, de la manera d'administració i de les condicions nutricionals.

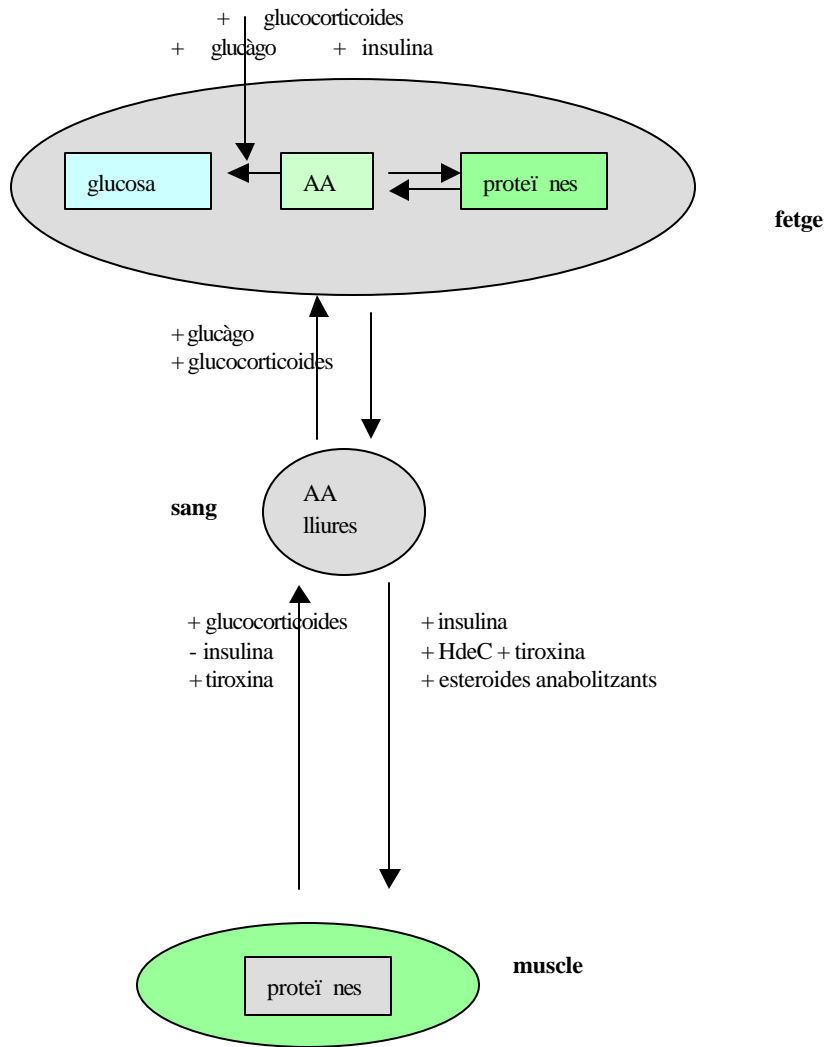
Glucocorticoides

Quan la taxa de glucocorticoides és alta, augmenta el catabolisme de les proteïnes musculars, i també la utilització dels AA a la neoglucogènesi.

Glucàgo

Completa l'acció dels glucocorticoides i contrabalanceja la de la insulina (menys neoglucogènesi).

Després de menjar, augmenta el nivell d'insulina (es formen proteïnes als múscles) i baixa el nivell de glucosa a la sang, però la presència de glucàgo farà que augmenti la captació d'AA glucoformadors al fetge, amb la qual cosa la neoglucogènesi que tindrà lloc al fetge, farà augmentar la glucosa a la sang, i en definitiva farà que es mantingui el nivell de glucosa a la sang.



En els remugants en producció intensiva (lactació, creixement intensiu) l'augment de les aportacions proteiques afavoreixen no solament la síntesi proteica sinó també la neoglucogènesi, amb la qual cosa hi ha una millora en els rendiments.

METABOLISME EN ELS MAMÍFERS

En el procés de digestió, en el tracte gastro-intestinal, els principals nutrients es degraden fins els *cantons* de la construcció.

Polisacàrids

El midó, el glucògen, s'hidrolitzen formant glucosa lliure, començant amb la masticació i la insalivació (*amilasa*, enzim de la saliva). A l'intestí prim es continua amb la hidròlisi, on el suc pancreàtic -portador d'*amilasa*- es secretat. La sacarosa - mitjançant la *invertasa* - s'hidrolitza a glucosa i fructosa. I així quasi tots els polisacàrids.

La cel·lulosa no es degrada - excepció dels remugants, on en el rumen els bacteris secreten l'enzim cel·lulasa, que catalitzarà la seva hidròlisi cap a sucres senzills.

Només els monosacàrids poden absorbir-se per les cèl·lules epitelials de l'intestí prim; l'energia que proporciona la hidròlisi de l'**ATP** permet el transport dels sucres a través de la membrana. Un cop han penetrat experimenten noves reaccions enzimàtiques, donant D-glucosa, la qual va al torrent sanguini, dirigint-se cap el fetge, que és l'òrgan distribuïdor.

Proteïnes

La hidròlisi té lloc a l'estómac, mitjançant l'enzim pepsina del suc gàstric - no així als remugants. A pH entre 1 i 2 la majoria de proteïnes es desnaturalitzen i es fan assequibles a la degradació enzimàtica.

La *pepsina* és molt específica per a la tirosina, el triptofan, la fenilalanina i per a la leucina. A l'intestí prim, el suc pancreàtic és portador de tres enzims proteolítics : tripsinògen, quimotripsinògen, procarboxipeptidasa, formes enzimàticament inactives, i que a causa d'altres enzims es tornen actives.

D'aquesta manera les proteïnes ingerides s'hidrolitzen cap a **AA** lliures, que seran transportats a través de la membrana de les cèl·lules epitelials de l'intestí prim, gràcies a l'energia de l'**ATP**.

Lípids

Abans de l'absorció almenys han de sofrir una degradació parcial. L'enzim *lipasa* secretat al pàncreas catalitza, a l'intestí, la hidròlisi dels TG, eliminant 1, 2 o 3 restes *acil* de la glicerina.

Les *fosfolipases* hidrolitzen els fosfolipoides donant **AG**, glicerina i altres alcohols, i àcid fosfòric. L'emulsió forma una fina dispersió; les gotes de grassa contenen **TG**, **AG** lliures, mono i diglicèrids, passen a les cèl·lules epitelials, i la grassa apareix finalment a la limfa, la qual drena l'intestí en forma de d'un líquid lletós anomenat quilo - suspensió de quilomicrons - petites micelles o gotes de **TG** emulsionats d'un diàmetre d'una mil·lèsima de mm. Els quilomicrons passen al torrent sanguini fins el fetge. El procés d'emulsió i l'absorció de líquids a l'intestí es facilita per l'acció de derivats dels àcids biliars.

En l'absorció intestinal hi ha diversos sistemes de transport actiu. Totes les cèl·lules tenen la propietat de mantenir la composició interna en ions i en metabòlits, tot i les fluctuacions a l'entorn aquós. Aquesta capacitat és possible gràcies al transport de metabòlits a través de la membrana, a expenses d'energia.

Les cèl·lules disposen de sistemes de transport específics. Les membranes són prou impermeables i selectives per només deixar passar aquells soluts per als quals existeixen sistemes de transport específics.

Exemple: El sistema de transport de sucre només deixa passar D-glucosa, D-fructosa i D-manosa, però no ho deixa fer ni als disacàrids, ni a la L-glucosa, ni en algunes D-pentoses .

Un altre atribut important de molts sistemes de transport és el de que poden transportar els substrats **en contra** d'un determinat gradient de concentració, la qual cosa requereix energia. Aquesta energia serà:

$$\Delta G = 2.303 RT \log C_2/C_1$$

On R és la constant dels gasos 1.98 cal/mol/gra ; T la temperatura absoluta, C_1 la concentració a la zona 1, C_2 la concentració a la zona 2, essent $C_2 > C_1$. Aquesta energia prové de la capacitat de provocar la hidròlisi de l'ATP cap ADP i fosfat.

Les cèl·lules epitelials tenen sistemes de transport actiu per a la glucosa i per als AA.

Composició de la sang

La sang és el vehicle pel qual són transportats els nutrients cap el fetge i altres òrgans, i també el vehicle per on retornen cap els pulmons i els ronyons els productes de desfeta. També és el vehicle de transport de l'oxigen des dels pulmons cap els teixits, i el de l'eliminació del CO_2 . La sang també porta les hormones des de les glàndules endocrines als llocs on han d'actuar.

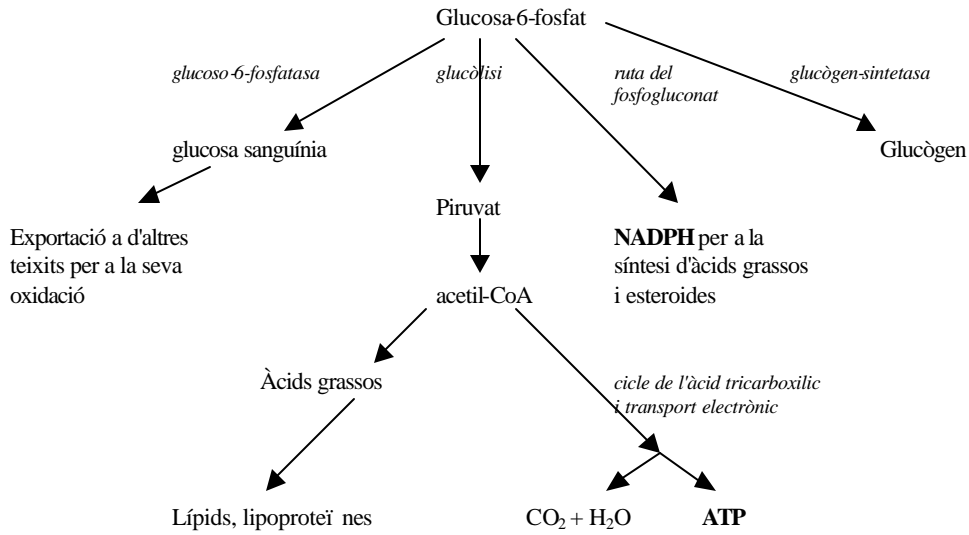
Els principals ions inorgànics són Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Cl^- i HCO_3^- i fosfat.

La meitat del volum sanguini és ocupat pels glòbuls vermells (eritròcits) i en menor quantitat pels glòbuls blancs (leucòcits) i les plaquetes. La part líquida és el plasma sanguini amb un 10 % de soluts dissolts (majoritàriament proteïnes). La concentració de molts dels components a la sang serveixen com a guia del funcionament del metabolisme.

El fetge

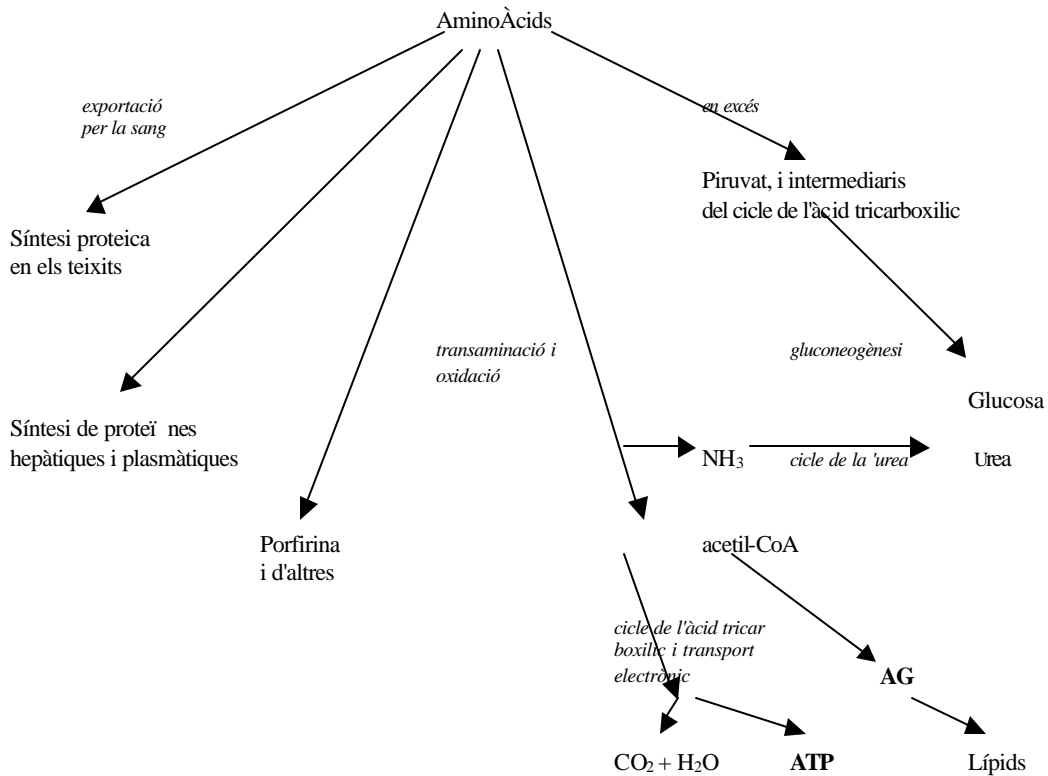
És el principal centre de distribució dels nutrients. En els següents esquemes poden veure's les diferents destinacions de la glucosa, dels AA i dels lípids.

Destinació de la glucosa-6-fosfat en el fetge

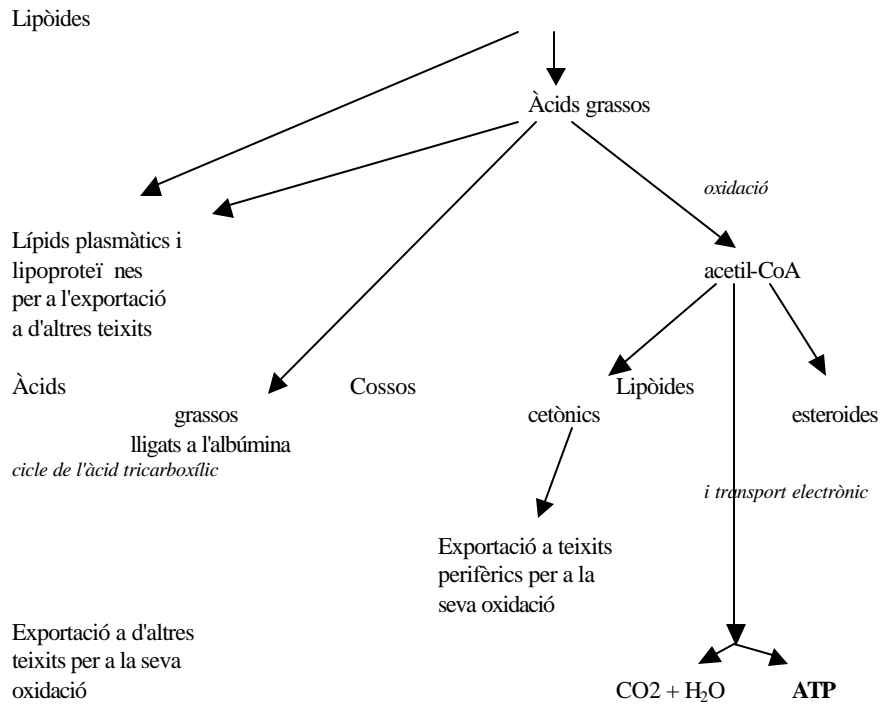


A causa d'un procés enzimàtic, en el fetge els sucres es transformen en glucosa-6-fosfat, la qual segueix almenys 5 rutes diferents.

Destinació dels AA en el fetge



Destinació dels lípids en el fetge



RESUM DEL METABOLISME EN ELS REMUGANTS

1.- Metabolisme de les substàncies no nitrogenades

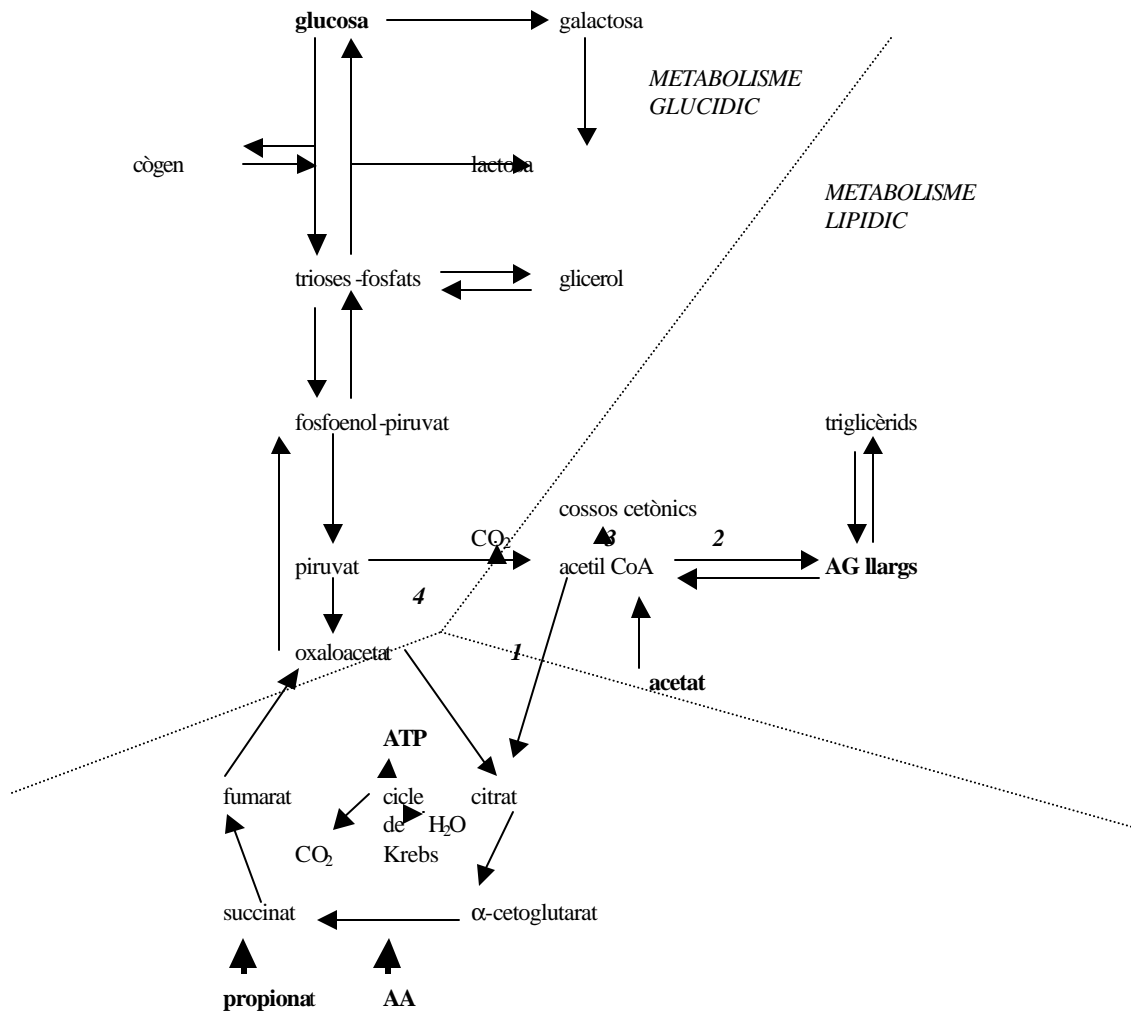
Les substàncies no nitrogenades són la glucosa, els àcids grassos volàtils (AGV) i els àcids grassos (AG), i són les que subministren més energia a l'organisme, per tant el seu metabolisme correspon al metabolisme energètic del ruminant. Tot i això cal recordar que una part important de l'energia absorbida (al voltant del 20 % en les racions farratgeres i en les equilibrades en nitrogen) prové del metabolisme energètic dels nutrients nitrogenats, és a dir dels AA.

Els **nutrients** emprats amb finalitats energètiques tenen dues funcions:

- a) **Per catabolisme oxidatiu**, subministren compostos rics en energia (**ATP**) emprats pels sistemes enzimàtics per a la biosíntesi (anabolisme): els principals processos oxidatius són la glicòlisi, el cicle de Krebs, oxidació dels àcids grassos llargs.
- b) **Per anabolisme energètic**, permeten la biosíntesi dels constituents dels teixits i/o de la llet.

En el següent esquema poden veure's les diferents vies metabòliques, que estan en relació entre elles i que hi ha un cert nombre de *carrefours* (trioses fosfats, piruvat, etc.) que permeten la connexió; la majoria de les reaccions són reversibles, però algunes són irreversibles:

ESQUEMA SIMPLIFICAT DE LES VIES METABÒLIQUES ENERGÈTIQUES



(en negreta els nutrients; les línies discontinues separen els dos metabolismes)

Metabolisme de la glucosa

La degradació de la glucosa, **glucòlisi**, és una via metabòlica que du a la formació del piruvic (piruvat) amb subministrament d'energia (**ATP**): hi ha una deshidrogenació dels substrats, i l'hidrogen és acceptat pels transportadors d'energia. És un procés que té lloc en el citoplasma de les cèl·lules musculars. Un *carrefour* important és el format per les trioses-fosfats que són els precursors del glicerol, que és la base de la síntesi dels lípids corporals (TG).

El **cicle de Krebs** és un sistema que permet degradar els productes terminals dels metabolismes de les *oses*, dels àcids grassos i de nombrosos AA, formant o subministrant la major part de l'energia necessària per a les cèl·lules. És un procés que té lloc als mitocondris de les cèl·lules del **fetge** i dels **muscles**. Subministra energia a les cèl·lules que respiren i és un *carrefour* de diferents metabolismes. A l'igual que la glicòlisi subministra energia.

1 mol de glucosa té un poder calòric de 673 kcal, el cicle de Krebs i la glicòlisi permeten la síntesi de 38 **ATP**, i cada **ATP** té un poder calòric de 7 kcal, per tant el rendiment d'aquestes reaccions és del 39 %, les pèrdues són l'energia del calor, i els productes de desfeta són CO₂ i H₂O.

Els **papers de la glucosa** són, entre d'altres, subministrar, com a única forma possible, energia a les cèl·lules nervioses, a les dels múscles llisos i als glòbuls vermells; subministra entre el 30 i el 40 % de l'energia necessària per al funcionament de la mamella; a més la glucosa és l'element precursor de la **lactosa**, a la vegada que pot servir, també, a la síntesi del **glicerol**, a la dels **àcids grassos**, i per tant a la **síntesi dels TG**. En la formació del fetus, la glucosa és el substrat energètic essencial i el principal element precursor dels lípids.

Tot i així, la glucosa no és, en els ruminants, el nutrient energètic principal, ja que no representa més que el 5 % de l'energia absorbida. En la vaca en gestació i en la vaca en lactació les necessitats en glucosa (de l'ordre de 1 a 2.3 kg/dia) són molt superiors a les aportacions (de l'ordre de 600 g/dia).

Origen de la glucosa

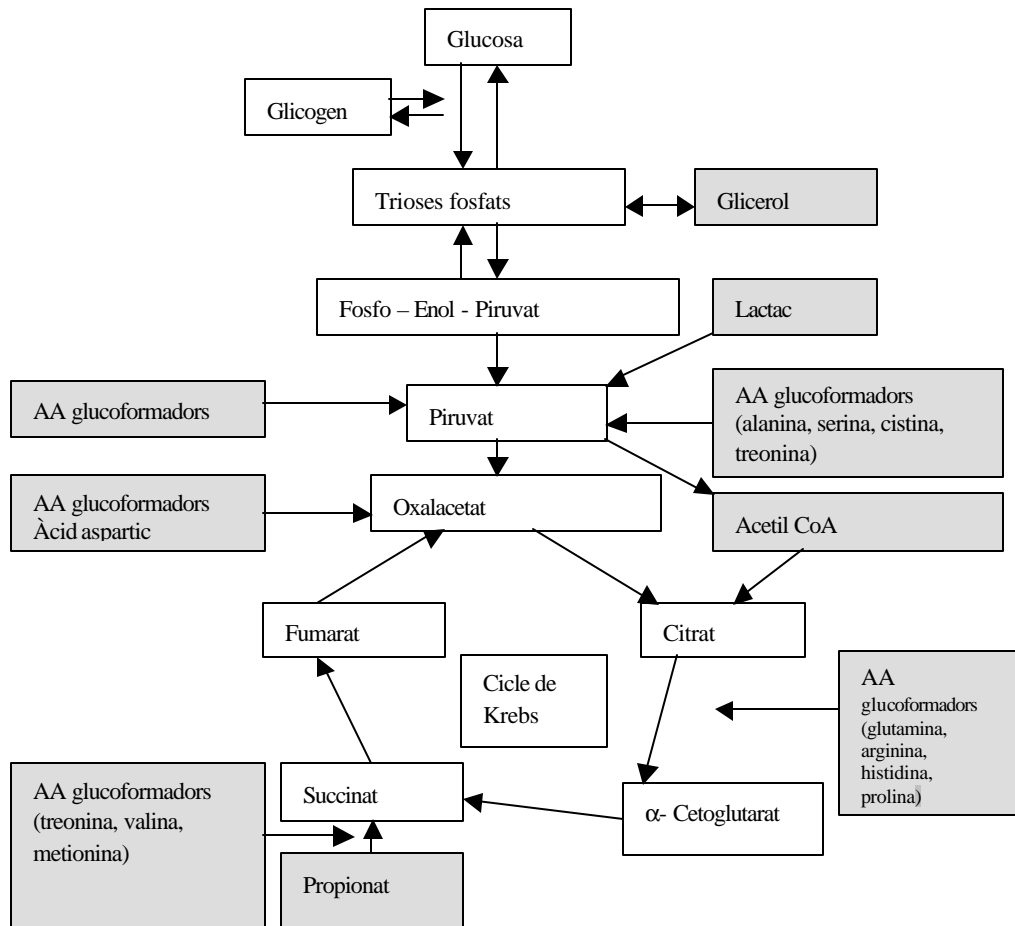
Per una banda hi ha l'absorció intestinal, limitada al 15% del total, i la resta, el 85 %, provindrà de la **neoglucogènesi** a partir de substàncies glucoformadores.

Les principals substàncies glucoformadores són les següents:

- El **propionat** que penetra en el cicle de l'àcid tricarboxílic i que per si mateix pot abastar més de la meitat del dèficit en glucosa.
- Els **àcids aminats glucoformadors** d'origen alimentari o bé procedents del catabolisme tissular. En general són els AA no essencials, que en el cicle es transformen en intermediaris (succinat, oxaloacetat, piruvat).
- El **lactat** procedent del metabolisme del propionat a través de la paret del rumen, i també de l'activitat muscular, com a producte final d'un esforç.
- El **glicerol** procedent del catabolisme dels TG.

Totes aquestes reaccions estan sota control hormonal, principalment del glucagon que afavoreix la neoglucogènesi.

Esquema simplificat de la NEOGLUCOGÈNESI en el remugant



A la vaca de llet, la importància de les substàncies glucoformadores varia en funció de la ració i del nivell energètic alimentari, com pot veure's al següent quadre:

UTILITZACIÓ DELS PRINCIPALS SUBSTRATS GLUCOFORMADORS EN EL FETGE D'UNA VACA DE LLET (INRA 1978)		
	règim molt digestible, fermentacions riques en propiònic C₃	règim poc digestible, fermentacions riques en acètic C₂
Propionat	50 - 60 %	30 %
AA glucoformadors	30 %	40 %
Àcid làctic	10 %	20 %
Glicerol	--	5 - 10 %

Metabolisme dels àcids grassos volàtils (AGV):

Els AGV absorbits per la paret ruminal representen la principal font energètica, entre el 60 i el 80 % de l'energia posada a disposició de l'organisme.

Els principals AGV són els següents:

Àcid acètic C₂ (acetat)

És emprat directament per la mamella per a la síntesi dels AG curts i mitjans de les matèries grasses de la llet. També és metabolitzat ràpidament en acètil CoA, que és una molècula orgànica rica en energia, que ocupa una posició clau en els metabolismes, com per exemple com introductor d'àcids grassos. Les destinacions del acètil CoA poden ser a través de 4 vies: (marcades amb números a l'esquema anterior: vies metabòliques energètiques)

via 1: Pot entrar en el cicle on serà oxidat i subministrarà **ATP**, per a la qual cosa es necessita suficient quantitat d'oxalacètic per tal d'alimentar la combustió.

via 2: L'acètil CoA pot servir com a punt de partida per a la biosíntesi dels àcids grassos llargs, que serviran per alimentar la formació de TG (*lipogènesi*).

via 3: Quan les vies 1 i 2 estan saturades o són impossibles per manca de propionat (i en conseqüència per manca d'oxaloacetat) pot tenir lloc la via 3, formant-se cossos cetònics, els quals poden emprar-se amb finalitats energètiques (si no hi són en excés). Si són en excés provocaran, per la seva toxicitat, acetonèmia o acetosi. Per aquest motiu es diu que l'acètic és cetògen. També pot servir, l'acètil CoA, com a precursor del colesterol, com a precursor dels àcids biliars, de les hormones esteroides i de la vitamina D₃.

via 4: És una via impossible, ja que la reacció del piruvat cap a l'acètil CoA és irreversible, i per això es diu que l'acètic no és glucoformador.

Àcid propiònic C₃ (propionat)

Passa al cicle a través del succinat, on és oxidat per subministrar energia **ATP**. Pot anar a diverses vies metabòliques:

- Permet la formació de glucosa, per una de les vies de la neoglucogènesi; és per tant glucoformador, essent la principal font de glucosa endògena, podent cobrir el 60 % de les necessitats en glucosa d'una vaca en lactació i en gestació.
- Permet la formació de glicerol, per la via de les trioses fosfats, alimentant d'aquesta manera la formació de TG
- Permet la formació de l'acètil CoA, pel *carrefour* del piruvat; l'acètil CoA pot servir ell mateix a la síntesi dels AG llargs.

Àcid butíric C₄ (butirat)

És cetogènic, dona cossos cetònics, principalment β-OH butirat, i el butíric restant és metabolitzat en el fetge on fa el paper de glucoformador.

Metabolisme dels lípids

En els teixits es donen dos fenòmens antagònics: la lipogènesi i la lipòlisi.

Lipogènesi: És la síntesi de grasses corporals TG a partir del glicerol i dels AG llargs (d'origen alimentari, absorbits a l'intestí, esterificats en TG, transportats per la limfa, i vessats a la sang per tal de que els teixits adiposos i la mamella els utilitzin, o bé d'origen endogen sintetitzats a partir de l'acètil CoA).

La síntesi de TG (via acetat) és un procés costós en els ruminants, d'un rendiment de l'ordre de 45 a 60 %. Les racions que afavoreixen la formació de propiònic (racions molt digestibles, riques en midó) afavoriran la lipogènesi, ja que incrementaran la glicèmia (via neoglucogènesi).

Lipòlisi: És la inversa, i és catalitzada per les lipases activades per l'adrenalina, els corticoides i el glucàgo. Els lípids corporals, d'aquesta manera, poden ser mobilitzats per a la síntesi dels lípids de la llet. La relació insulina/glucàgo controla els mecanismes de lipogènesi i lipòlisi, afavorint la lipogènesi quan la relació és elevada.

Importància de cada via en el metabolisme energètic

Després de la digestió els nutrients via la vena porta són posats a disposició de l'organisme, per tal de cobrir les despeses energètiques. Aquests nutrients són els **AGV** i els **ossos cetònics** (els cetònics procedents del metabolisme del butíric a la paret del rumen), la **glucosa**, els **AG llargs** dels lípids alimentaris i microbians, i els **AA**. La proporció de l'energia absorbida es distribueix més o menys entre ells de la següent manera:

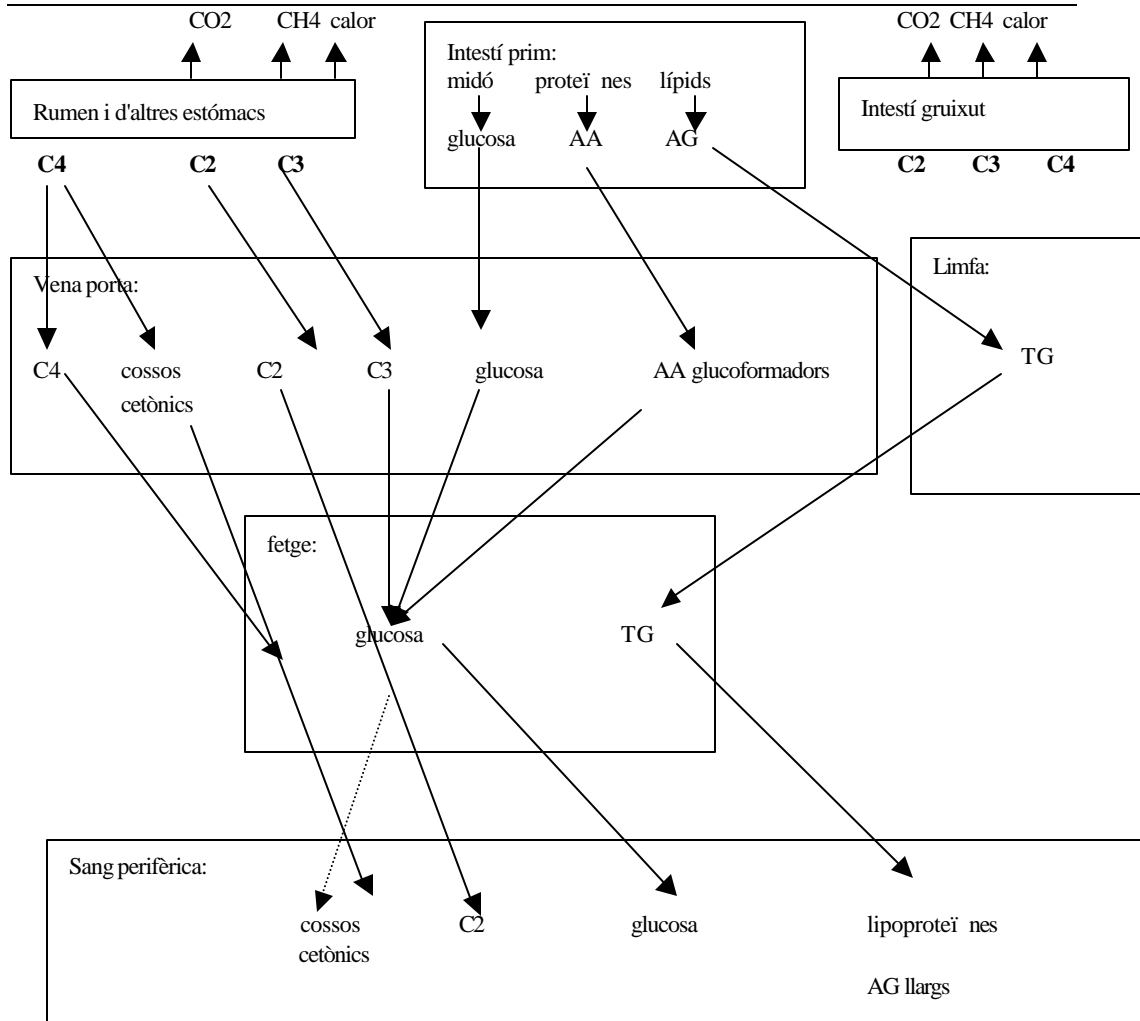
- **AGV i ossos cetònics** 60 a 80 %.
- **Glucosa** 1 a 5 %.
- **AG llargs** 5 a 10 %.
- **AA** 15 a 20 %.

Cal observar la importància dels **AGV** en l'aportació d'energia, i també la relativa als **AA**. Això dona idea que no sempre les aportacions de proteïnes a la ració es destina a la formació de proteïnes de llet, sinó que l'acció primordial és l'obtenció d'energia.

La proporció dels diferents **AGV** depèn de la composició de la ració, tot i així l'energia de cadascun d'ells és diferent: **C₂** 209 kcal/mol, **C₃** 367 kcal/mol, i **C₄** 524 kcal/mol.

Un cop realitzat el metabolisme intermediari (epiteli del tub digestiu i fetge), els nutrients emprats pels teixits són l'**acetat**, els **ossos cetònics**, la **glucosa**, i els **AG llargs**. Al següent esquema pot veure's tot això:

ESQUEMA DEL METABOLISME ENERGÈTIC DELS PRODUCTES TERMINALS DE LA DIGESTIÓ A L'EPITELI DEL TUB DIGESTIU I EL FETGE.



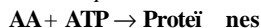
Utilització dels principals substrats energètics pels principals teixits de la vaca de llet.

	Fonts d'energia	Ús de l'energia
<i>Cervell i cèl·lules sanguínies</i>	GLUCOSA	<i>Funcionament cel·lular</i>
<i>Tub digestiu: R (rumen) I (intestí)</i>	ACETAT, BUTIRAT (R) ÀCIDS GRASSOS LLARGS (R) GLUCOSA (I) ÀCID GLUTÀMIC (I) COSSOS CETÒNICS (I)	<i>Absorció Motricitat Síntesi de secrecions digestives Renovació cel·lular</i>
<i>Fetge</i>	ÀCIDS GRASSOS CURTS, MITJANS, LLARGS	<i>Neoglucogènesi Ureogènesi Proteosíntesi Síntesi de lipoproteïnes</i>
<i>Ronyó</i>	ÀCIDS GRASSOS LLARGS ÀCIDS AMINATS	<i>Excreció, reabsorció Neoglucogènesi Lluita contra l'acidosi</i>
<i>Glàndula mamària</i>	ACETAT GLUCOSA	<i>Lipògenes i Proteosíntesi Síntesi de lactosa</i>
<i>Muscle</i>	ÀCIDS GRASSOS LLARGS ACETAT COSSOS CETÒNICS GLUCOSA	<i>Contracció cel·lular Proteosíntesi</i>
<i>Teixit adipós</i>	ACETAT GLUCOSA (LACTAT)	<i>Lipògenes i</i>

Ús dels productes energètics terminals per a les síntesis

- **Producció de carn**

Síntesi de proteïnes



Els **ATP** els aporten la glucosa, els cossos cetònics i l'acetat

Síntesi de lípids



Formació en el teixit adipós.

El glicerol prové de la glucosa; Els AG provenen principalment de l'acetat (la síntesi d'acetat es fa amb baix rendiment); Els AG d'origen alimentari són importants, ja que poden subministrar entre el 6 i 10% de l'energia absorbida, i es dipositen sense pràcticament cap modificació en el teixit adipós.

El rendiment de la lipogènesi depèn de l'energia aportada per l'acetat i el butíric, de la glucosa i els compostos glucoformadors (**propionat**). Si aquests són en quantitat insuficient (farratges poc digestibles), l'acetat és mal utilitzat i el rendiment és molt baix.

El **propionat** és interessant per a l'engreix: 367 kcal/mol (l'acetat només 209), és glucoformador i pot ser, per tant, precursor del glicerol i dels AG. En conseqüència les raciones afavoridores de propiònic en el rumen són interessants per produir carn (engreix).

Eficàcia dels AGV per a l'engreix

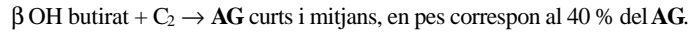
AGV	% molar	Eficàcia energètica
C ₂	100	32.9
C ₃	100	56.3
C ₄	100	61.9
C ₂ + C ₃ + C ₄	75 - 15 - 10	31.8
C ₂ + C ₃ + C ₄	25 - 45 - 30	58.1

• **Producció de llet**

Síntesi de lactosa: 100 % a la mamella.

Síntesi de proteïnes: 90 % a la mamella.

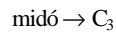
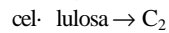
Síntesi d'AG: 35 % a la mamella (xifra molt variable):



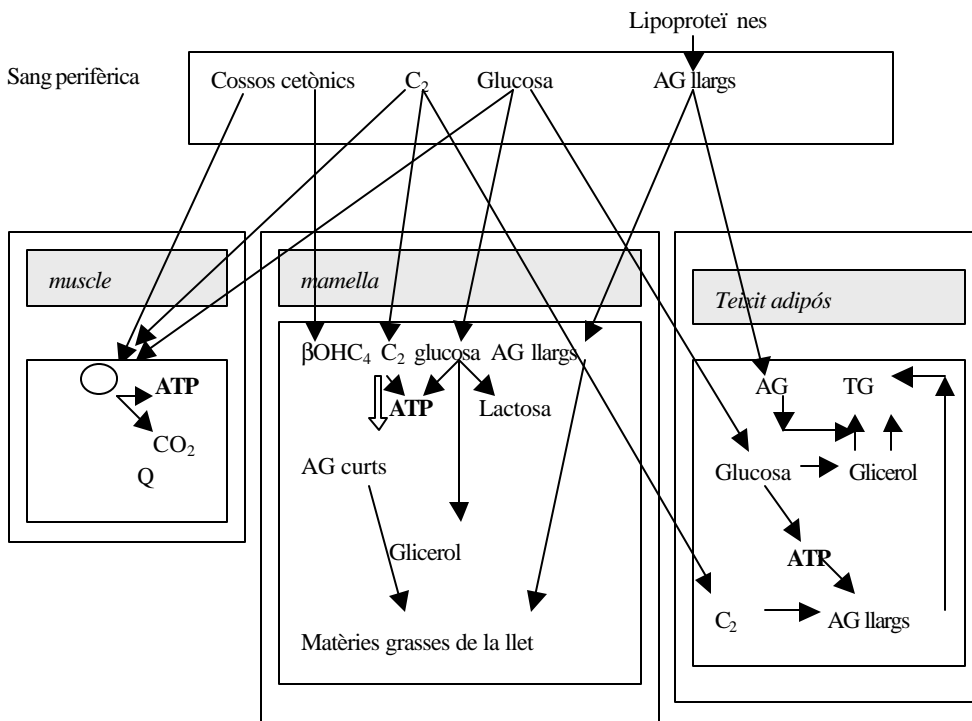
Els AG llargs provenen de les lipoproteïnes d'origen alimentari o d'origen endogen (mobilització de reserves). Directament de la sang.

El C₃ és important a la mamella, per l'acció glucoformadora: la glucosa és precursora de la lactosa, i és un substrate energètic, i igualment subministra glicerol: AG + glicerol → matèries grasses.

L'ensitjat de blat de moro (cel·lulosa i midó):

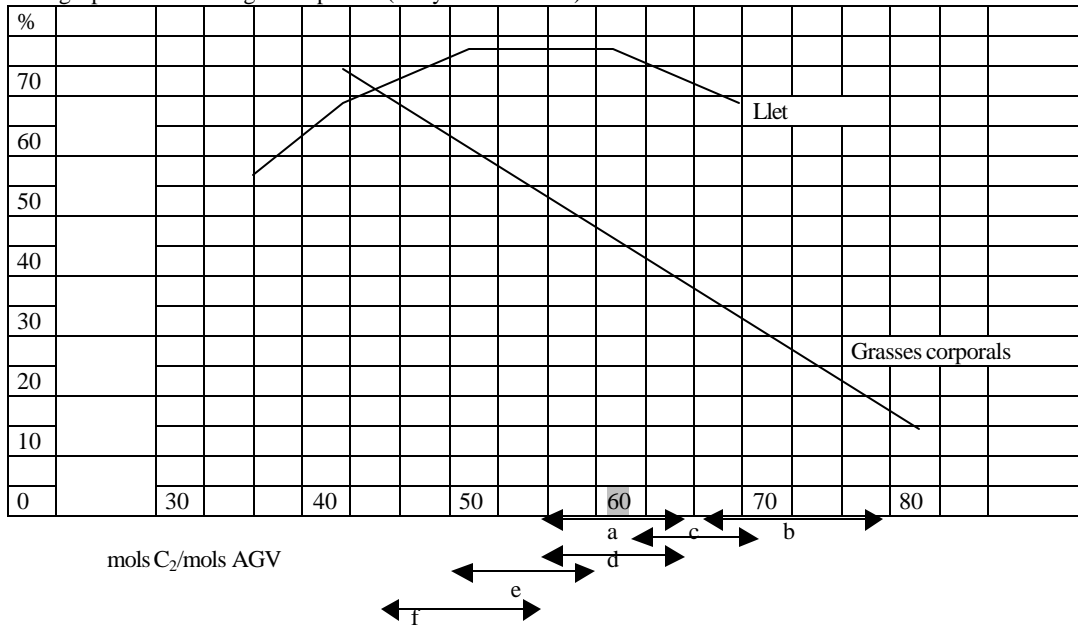


ESQUEMA DE L'ÚS ENERGÈTIC DELS PRODUCTES TERMINALS PER A LES SÍNTESIS



Eficàcia de l'energia posada a disposició de l'organisme per a la producció de llet i de grasses corporals, en funció de les proporcions relatives d'AGV (proporció d'acètic).
 Com més augmenta la proporció d'acètic en el rumen l'eficàcia per produir greix baixa, de manera lineal. en canvi per a la lactació, l'eficàcia augmenta fins que la proporció d'acètic és del 60 %, i després baixa.

Energia produccions/energia a disposició (menys manteniment)



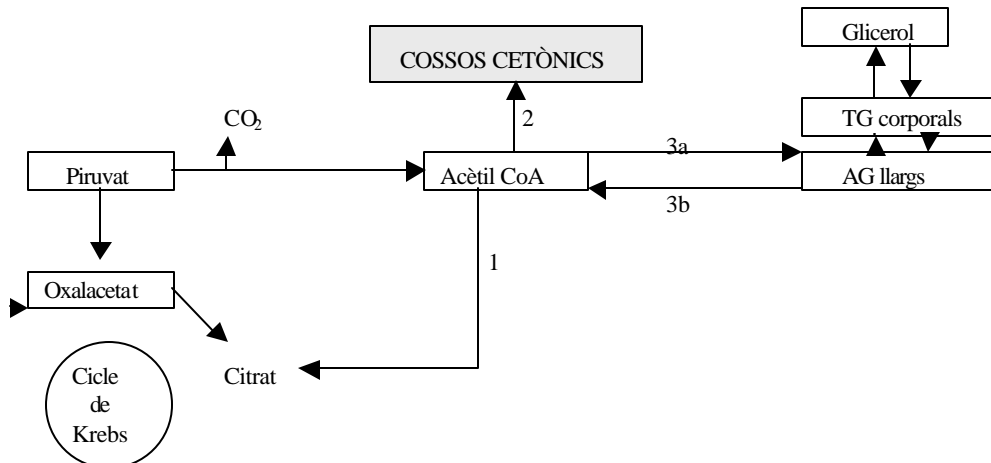
Règim alimentari:

- a) fenc + cereals (< 35%)
- b) fenc
- c) ensitjat d'herba
- d) ensitjat de blat de moro
- e) farratges deshidratats aglomerats
- f) fenc + cereals (>50%)

EXEMPLES SOBRE LES PARTICULARITATS DEL METABOLISME ENERGÈTIC EN EL REMUGANT

Acetonèmia o acetosi

L'acetonèmia està lligada a les possibles destinacions de l'acetil-CoA en el fetge.



- Si hi ha prou glucosa i compostos glucoformadors, en el cicle de Krebs hi haurà suficient oxaloacetat i l'acètil CoA podrà ser cremat en aquest cicle: la via de la destinació de l'acètil CoA serà la **1**, dirigida cap el cicle de Krebs.
- Si no n'hi ha prou, la via **1** perd força en favor de les vies **2** cap a la formació de cossos cetònics, i la **3a** cap a la formació d'AG llargs.

Exemple:

Ració amb dèficit energètic

ració deficitària en energia \Rightarrow \downarrow compostos glucoformadors \Rightarrow \downarrow glucosa \Rightarrow \downarrow oxaloacetat, en el cicle de Krebs \Rightarrow no es pot oxidar l'acètil Co A en el cicle \Rightarrow la via **2** és prioritària \rightarrow formació de cossos cetònics. La via 3a (formació d'AG) és impossible ja que un animal en dèficit energètic mai no disposa greixos corporals.

Quan hi ha, per tant una feble capacitat d'ús dels cossos cetònics es presenta una hiperacetonèmia, i aquest excés a la sang és detectable en l'alè, en l'orina i en la llet.

Ració amb dèficit energètic i animal en mobilització de reserves corporals

TG corporals \rightarrow Glicerol (un 20 %) \rightarrow Glucosa (via neoglucoènesi)

\downarrow

AG llargs (**80%**)

\downarrow *en el fetge*

Acetil Co A (via 3b)

\downarrow

Cossos cetònics, ja que el dèficit energètic de la ració impedeix la formació de glucosa i oxaloacetat que podria cremar l'acètil CoA

En general quan hi ha mobilització de reserves corporals, el TG que passen a AG llargs són captats a la mamella per a la formació del greix de la llet, però en el cas comentat, amb dèficit energètic a la ració, la taxa de greix baixa a causa de la formació de cossos cetònics.

Síntomes

- Baixa la producció de llet.
- Canvis en el comportament alimentari.
- Ruminació en buit.
- Trastorns digestius.
- Espasmes musculars.
- Olor a acetona.

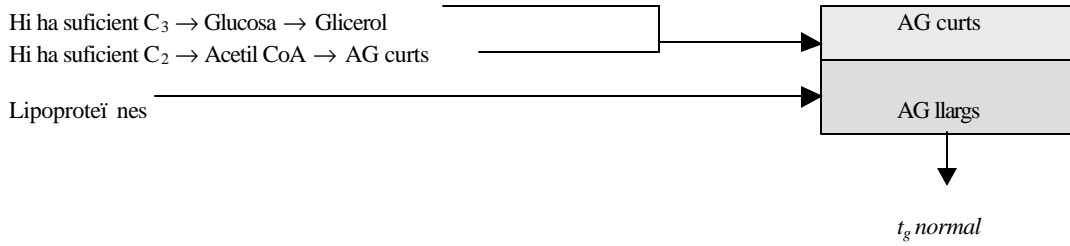
Els bovins més exposats a l'acetonèmia són les vaques de llet, principalment les d'alt potencial productori, a l'inici de la lactació.

L'acetosi és un tipus d'acetonèmia provocada també per una insuficiència hepàtica. La manca d'exercici pot ser determinat, ja que les cossos cetònics es consumeixen en els múscles.

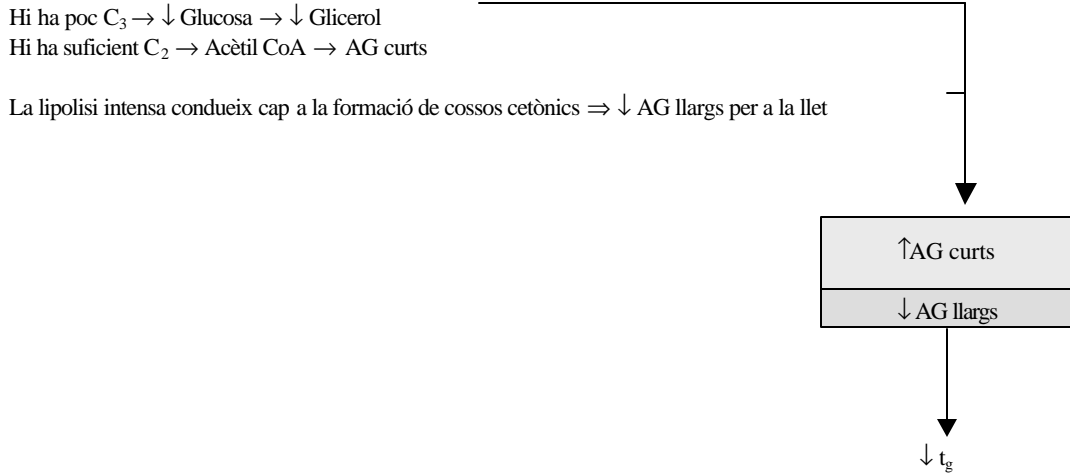
L'esteatosi està lligada a l'acetonèmia, i és la invasió de les cèl·lules hepàtiques per els TG corporals mobilitzats, que es reparteixen en forma de vacuoles i poden envair la cèl·lula hepàtica. Això provocarà la disminució de les funcions hepàtiques, especialment la formació de la glucosa.

Baixada de la taxa de greix de la llet

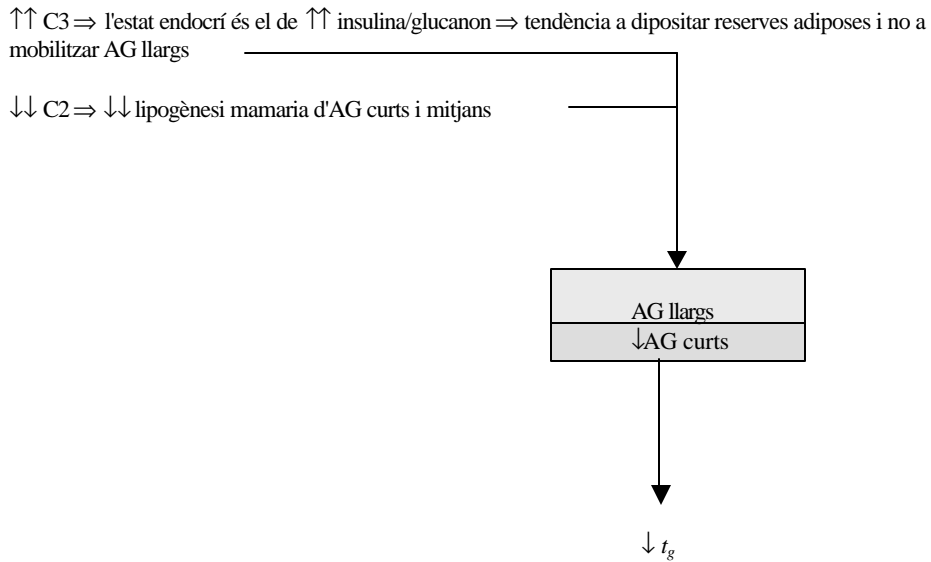
Ració suficient en farratges, sense dèficit energètic



Ració amb dèficit energètic i animal amb mobilització de reserves corporals

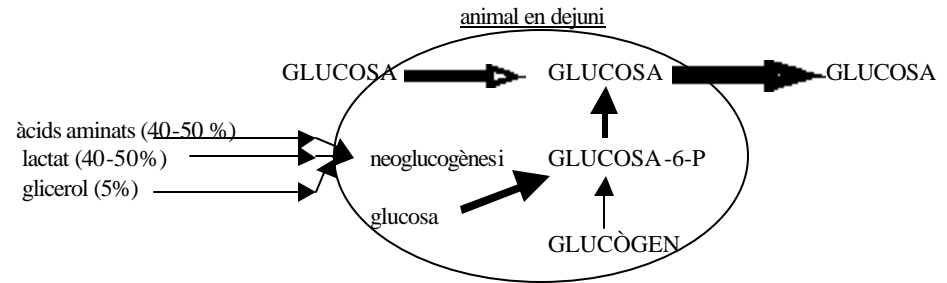
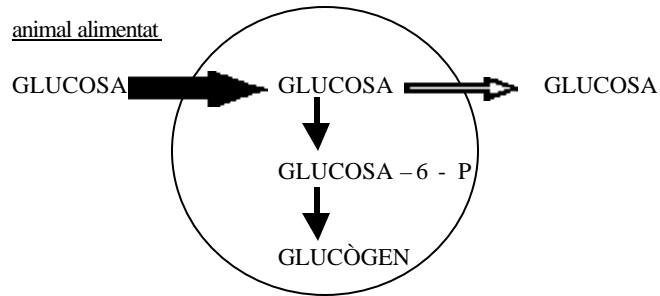


Ració pobre en farratges i molt rica en midó



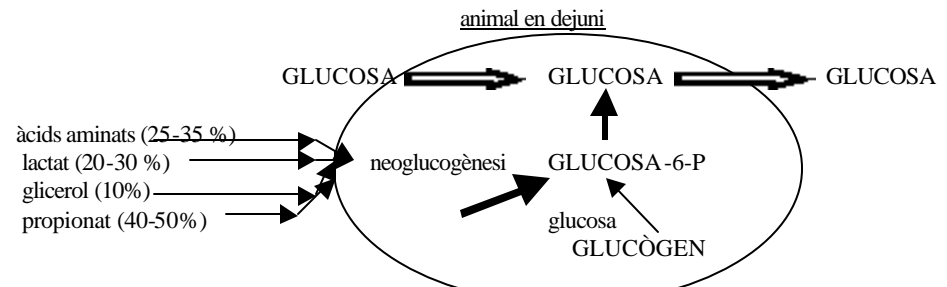
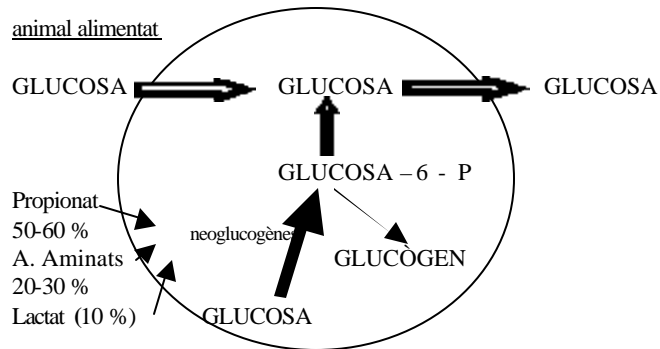
COMPARACIÓ DEL METABOLISME HEPÀTIC EN EL MONOGASTRIC I EN EL REMUGANT

MONOGASTRIC



El glucògen dona glucosa-6-P, i en 24 hores queda esgotat, hi ha per tant, mobilització de proteïnes (*proteolisi*) alta, i després baixa. També hi ha una *lipomobilització* constant. Quan els substrats AA, glicerol, s'esgoten, la neoglucògensis minva, i és a partir del lactat, provinent dels múscles (*glicogenolisi* muscular), que en lloc de donar glucosa donen làctic (són els típics cruiximents o *agulletes*). Les xifres corresponen a la contribució dels substrats glucoformadors a la glucosa formada.

REMUGANT



La neoglucògensis s'alenteix ja que hi ha menys substrats glucoformadors.

La importància de la neoglucogènesi en el rumugant queda de manifest en les següents xifres:

Necessitats en glucosa d'una vaca seca = 1000 g/dia que equivalen a 1.67 x aportacions normals.

Necessitats en glucosa d'una vaca 30 l = 2300 g/dia que equivalen a 3.87 x aportacions normals.

L'absorció intestinal de glucosa, aproximadament, és al voltant del 15 % de les necessitats, per tant, la resta, fins el 85 % de les necessitats s'obté per la neoglucogènesi en el fetge.

Les substàncies neoglucoformadores són : **propionic, àcids aminats glucoformadors, àcid làctic i glicerol.**

2. Metabolisme de les substàncies nitrogenades

Els **AA** són els nutrients resultants de la digestió de les matèries nitrogenades alimentàries o microbianes, i tenen un paper essencialment plàstic, com ara la construcció de les cèl·lules i dels teixits, però que també poden tenir un paper energètic quan són degradats per subministrar glucosa per a certes vies de la neoglucogènesi.

Les proteïnes, com passa amb els lípids, tenen la seva dinàmica, renovant-se en el decurs de la seva vida, produint-se els successivament l'anabolisme proteic a partir dels **AA**, i el catabolisme proteic generador d'**AA**.

A través dels tub digestiu s'aporten **AA**, per tal de satisfer les necessitats de gestació, lactació, etc., que en cas de no ser suficients seran completades per la mobilització de les proteïnes corporals, que no és altra cosa que la degradació de certs teixits: fetge, massa muscular, etc.

Els diferents pròtids a l'organisme

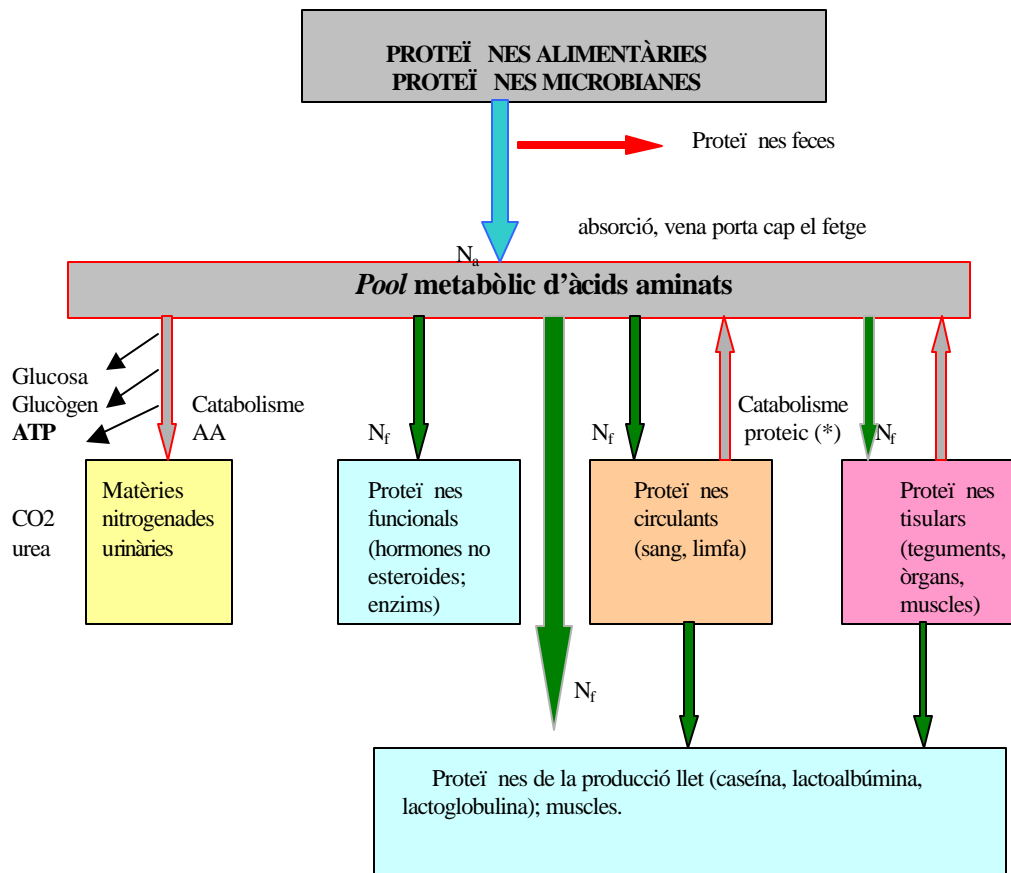
Els pròtids presents a l'organisme es classifiquen en les següents formes:

1. Proteïnes de circulació.
 - Proteïnes plasmàtiques: *fibrinògen* (coagulació de la sang), *albúmina* (sintetitzada al fetge), *globulines* (precursors dels anticossos).
 - Hemoglobina (glòbuls vermells).
 - Nucleoproteïnes dels glòbuls blancs.
2. Proteïnes tisulars. Cada teixit té les proteïnes específiques.
 - Osseïna de l'os.
 - Keratina dels faners.
 - Mioglobina, Actina i Miosina dels múscles vermells.
 - Colagen i Elastina dels teixits conjuntius.
 - Etc.
3. Proteïnes funcionals. Són tots els enzims i les hormones, amb excepció de les hormones sexuals i corticoides que són esteroides.
4. Proteïnes de producció.
 - caseïna, Lactalbúmina, Lactoglobulina, a la llet.
 - Les que hi ha als teguments i als múscles i a d'altres teixits emprats a l'alimentació humana.
5. Àcids aminats.

Els **AA** indispensables són els que no són sintetitzats en els teixits animals, o bé que tot i ser sintetitzats hi són presents en poca quantitat en comparació a les necessitats, o bé que la síntesi és lenta.

En els rumugants la síntesi de proteïnes al rumen permet cobrir les necessitats de la majoria d'**AA indispensables**. A vaques d'alta producció és possible certa mancança.

En el quadre següent es veu el resum dels pròtids a l'organisme:



N_a Nitrògen absorbit

N_f Nitrògen fixat

CUM, Coeficient d'utilització metabòlica (*eficàcia*)

$$\text{CUM} = 100 * (N_f / N_a)$$

En els bovins, sense tenir en compte el manteniment, el **CUM** està entre 60 i 65 %, i si es té en compte el manteniment entre 30 i 35 %. És un rendiment bastant baix, degut a l'existència d'un desequilibri entre AA indispensables, i l'ús que se'n fa dels AA per altres funcions (neoglucogènesi, per exemple). Hi ha en el rumiant una forta competència en l'ús dels AA entre la proteosíntesi i la neoglucogènesi. En l'engreix de vedells és freqüent, per aquest baix rendiment, l'ús d'anabolitzants.

Els anabolitzants provoquen un augment en la retenció de N, i són semblants a iguals a les hormones sexuals i derivats. Tenen, també, altres efectes biològics a nivell dels òrgans de la reproducció i dels caràcters sexuals secundaris. També participen en d'altres metabolismes (*glucidic, lipidic*), i tenen igualment un paper immunoestimulant (estimulació de les defenses orgàniques).

El mecanisme d'acció biològica és directe i indirecte:

- *directe*

Els anabolitzants androgènics actuen sobre la fibra muscular estimulant la proteosíntesi als ribosomes.

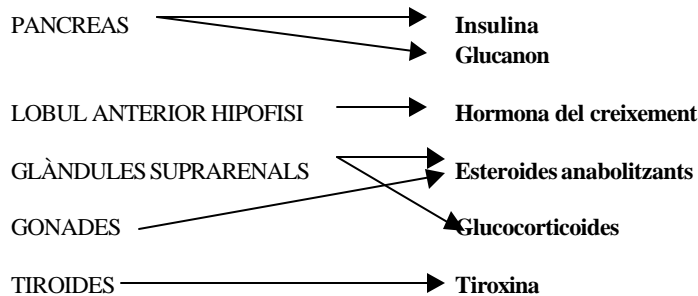
- *indirecte*

A través dels anabolitzants estrogènics: hi ha interferències hormonals, de manera que l'*hipotalamus* allibera la hormona del creixement (HdeC), la qual té acció anabolitzant molt marcada.

En l'esquema anterior pot observar-se que el **pool metabòlic d'àcids aminats** té dues fonts: una font exògena des del tub digestiu a partir de la proteïna alimentària i la proteïna microbiana. Els **AA** absorbits a l'intestí prim poden, també, emprar-se per la paret intestinal per tal d'assegurar-se la renovació de les cèl·lules descamades i la síntesi del mucus i d'enzims digestius. D'aquesta manera les aportacions d'**AA** a la sang a través del tub digestiu és sensiblement diferent de les quantitats que han desaparegut a la llum intestinal.

L'altre font és endògena (*) catabolisme de les proteïnes circulants i de les tisulars, i de la síntesi d'**AA** no indispensables a partir de certs nutrients (síntesi *de novo*).

L'ús dels **AA** està sota control hormonal:



Insulina

La insulina fa que augmenti la captació d'**AA** pels teixits perifèrics, quan l'aportació d'energia és suficient. Per aquest motiu els efectes de la insulina són la disminució del catabolisme proteic, i l'augment de la formació proteica, amb la qual cosa la neoglucogènesi disminueix (manca de glucoformadors) i la glicèmia baixa.

Després de menjar ↑ secreció d'insulina. En augmentar la insulinèmia baixa l'activitat de la *lipasa SH*, la qual cosa provoca ↓ lipolisi, i per tant la ↓ mobilització de lípids.

Glucanon

Potencia l'activitat dels glucocorticoides, i amorteix l'acció de la insulina:

Després de menjar:

↑ insulinèmia ⇒ ↑ proteosíntesi muscular ⇒ ↓ glicèmia

↑ glucanon ⇒ ↑ captació d'**AA** en el fetge ⇒ ↑ neoglucogènesi ⇒ ↑ glicèmia

Hormona del creixement

Té un paper molt important en els remugants en creixement. La presència de HdeC fa que augmenti la proteosíntesi muscular, i que l'activitat de la *lipasa SH* també augmenti, amb la qual cosa la lipolisi

s'incrementa i es produeix la mobilització lípids corporals. És, per tant, una hormona específica de la producció de carn sense greix.

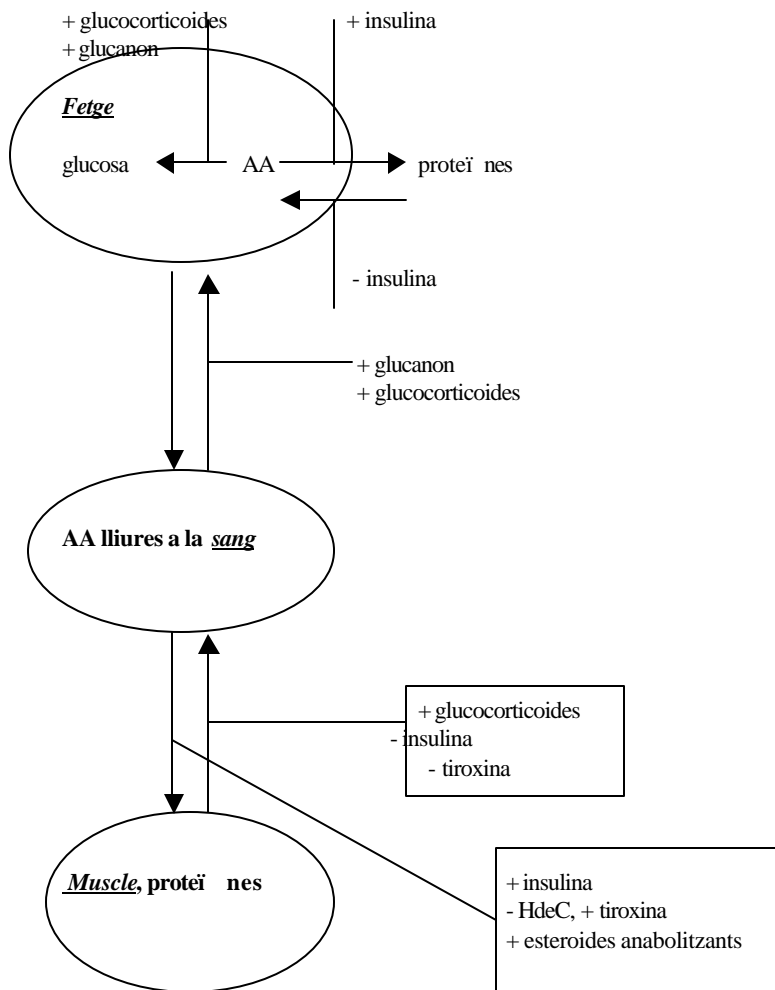
La $[HdeC]_{\text{plasma}}$ està correlacionada positivament amb la velocitat de creixement o amb la taxa de múscles a la canal, i negativament amb la taxa de teixits adiposos a la canal.

La incorporació de HdeC i la presència de **tiroxina** fan que augmenti el pes viu, ja que s'augmenten les proteïnes fixades, disminueixen les matèries grasses. Tot i que depèn de la dosi, de la forma d'administració, i de les condicions nutricionals.

Glucocorticoides

Si la taxa de glucocorticoides és alta, s'incrementa el catabolisme de les proteïnes musculars (acció inversa a la de la insulina), i s'augmenta la utilització dels AA a la neoglucòlisi.

En el següent esquema es resumeix aquest control hormonal:



Destinació dels AA

Anabolisme proteic o proteosíntesi

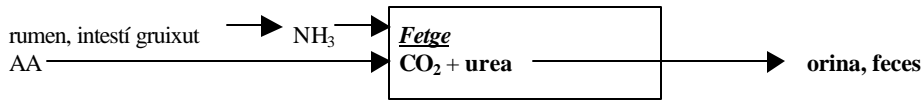
AA → pèptids i polipèptids → proteïnes necessàries per al manteniment de la homeostasi, a la integritat i al bon funcionament de l'organisme i al creixement.

Aquesta síntesi de proteïnes té lloc en els ribosomes, amb una gran quantitat d'enllaços ric en energia (ATP), i amb les etapes comunes als remugants i als monogàstrics:

- Activació dels AA.
- Lligam amb l'ARN de transferència a través de l'ARN missatger.
- Formació de l'enllaç peptídic.
- Establiment de les estructures de la proteïna.

Catabolisme dels AA

Els AA que provenen del tub digestiu o del catabolisme proteic, i que no són emprats per l'anabolisme proteic, es catabolitzen en el fetge (principalment), donant com a productes del mateix CO₂ i urea



El catabolisme dels AA, a més del CO₂ i urea, permet satisfer les necessitats energètiques a través de la neoglucògensis. Els AA més emprats en aquesta via són els no indispensables, entre d'ells el que hi destaca és l'alanina, el qual es produeix principalment en el fetge i en els ronyons.

En el remugant hi ha un forta competició entre proteosíntesi i neoglucògensis pel que fa a l'ús dels AA no indispensables.

Exemples dels mecanismes metabòlics a diferents tipus de bovins

Animal en manteniment

proteosíntesi = proteolisi.

La proteosíntesi permet simplement reemplaçar les cèl·lules emprades.

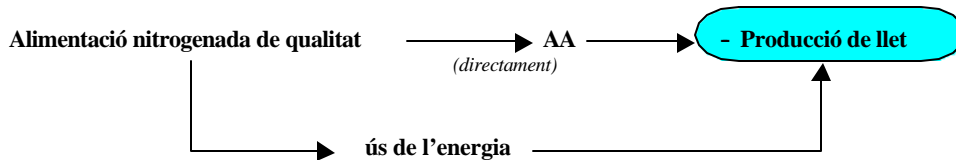
Vaca en lactació

Les proteïnes específiques de la llet es sintetitzen a la mamella a partir dels AA lliures de la sang.

Després del part, l'exportació de proteïnes per la llet és màxima al final de la primera setmana, i les aportacions necessàries per al procés de proteosíntesi ha de provenir del tub digestiu, ja que la mobilització proteica és feble, entre 5 i 10 kg (un 5 % de la massa total proteica), a més que aquesta mobilització portaria a la caiguda de la producció de llet. Les reserves proteiques amb possibilitat de mobilitzar-se no permeten més que el cobriment de les necessitats relatives a 100 kg de llet.

La síntesi microbiana en el rumen, s'incrementa després del part a un ritme lent, paral·lel a com ho fa l'apetit. Per això caldrà que el subministrament de proteïnes alimentaries sigui de qualitat, en el sentit de que no es degradin tant fàcilment en el rumen, i puguin accedir a l'intestí de manera que siguin aprofitades en la proteosíntesi. Durant el període o fase del postpart és quan es recomana l'ús de proteïnes no degradables en el rumen.

Quan l'absorció digestiva d'energia és deficitària, cosa que passa en el postpart, i sent la neoglucògensis una via metabòlica prioritària, els AA passen a ser els precursors de la síntesi de la glucosa, agreujant-se el dèficit en AA després del part. En aquest cas, com en el cas de raciones poc digestibles o en el cas de que les fermentacions en el rumen estiguin dirigides cap a C₂ i siguin pobres en C₃, la neoglucògensis es fa en el 40 % basant-se en els AA.



L'efecte d'una bona alimentació proteica sobre l'ús de l'energia es deu a que amb ella ⇒ - **ingestió farratges**, - **digestibilitat energia**, - **disponibilitat de glucosa** (per a la neoglucògensis), - **mobilització reserves lipídiques corporals** (almenys hi ha la possibilitat, ja que una absorció elevada d'AA disminueix la insulina/glucagon afavorint la mobilització lipídica)

Boví en creixement

proteosíntesi > proteolisi

Per a cada kg d'increment de pes viu els bovins dipositen el 17 % de proteïnes, o sigui 170 g/dia per a cada kg d'augment de pes viu. Tot depèn però de la categoria de l'animal (genètica, sexe, tipus de producció), i no és un augment lineal, sinó que disminueix a partir d'un cert pes i edat.

La retenció de N és feble en el boví. Sense tenir en compte el manteniment, les proteïnes fixades a l'organisme, en les millors condicions, no representen més que el 60-65 % de les proteïnes digestibles disponibles per a la producció. Això significa que el 35-40 % són emprades en d'altres vies (neoglucogènesi, principalment). A l'igual que en les vaques en lactació a l'inici de la mateixa, en el bovins en creixement l'increment de les aportacions nitrogenades afavoreix la síntesi proteica i les aportacions energètiques a la via de la neoglucogènesi.

Nomenclatura

- **β-oxidació:** degradació oxidativa dels àcids grassos cap acetyl-CoA, mitjançant oxidacions successives a l'àtom de C β.
 - **absorció:** és el transport dels productes de la digestió des de l'intestí prim cap el torrent sanguini.
 - **ADP, adenosin-difosfat:** ribonucleòsid-5-fosfat emprat com *acceptador* de grups fosfat, en el cicle energètic de la cèl·lula.
 - **àcids biliars:** faciliten l'emulsió i l'absorció dels lípids per l'intestí. Les sals sòdiques d'aquests àcids són detergents potents, que ajuden a la formació i a l'estabilització de les micelles de lípids.
 - **agent oxidant:** és el que accepta electrons en una reacció de oxid-reducció.
 - **agent reductor:** és el que dóna electrons en una reacció de oxid-reducció.
 - **AMP:** important segon missatger de l'interior de la cèl·lula.
 - **anabolisme:** és una fase del metabolisme intermediari que requereix energia, i que condueix a la biosíntesi de components cel·lulars, a partir de molècules precursors més petites.
 - **ATP, adenosin-trifosfat:** ribonucleòsid-5-trifosfat emprat com a *donant* de grups fosfat, en el cicle energètic de la cèl·lula.
- $$\begin{array}{cc} \text{C} & \text{CH} \\ | & | \\ \text{C} & \text{N} \end{array}$$
- **cadena respiratòria:** cadena de transport electrònic, constituïda per una seqüència de proteïnes, portadores d'electrons, que transfereixen aquests electrons des dels substrats cap a l'oxigen molecular.
 - **catabolisme:** és la fase del metabolisme que implica la degradació exergònica de molècules nutrients.
 - **cicle de l'àcid tricarboxilic:** sèrie cíclica de reaccions enzimàtiques, que tenen lloc en l'oxidació cap a CO₂ de restes acetyl; és la ruta central de la respiració.
 - **cicle de l'urea:** ruta metabòlica que, en el fetge, és la responsable de la síntesi de la urea, a partir de grups aminos i de CO₂.
 - **coenzim A:** coenzim que conté àcid pantotènic, i que serveix com a portador de grups acil en determinades reaccions enzimàtiques.
 - **coenzim:** cofactor orgànic necessari per a l'activitat de certs enzims, i que, freqüentment, conté una vitamina com element estructural.
 - **deshidrogenasa:** enzims que catalitzen l'eliminació de parells d'àtoms d'H de substrats específics.
 - **difusió:** és la tendència de les molècules a traslladar-se en direcció de la concentració menor, igualant les concentracions i uniformant-les en tot el sistema.
 - **digestió:** és la hidròlisi enzimàtica dels principals nutrients a l'estómac i a l'intestí prim, per tal d'alliberar les *claus* (molècules que serveixen d'unitat estructural d'una macromolècula biològica) de construcció que els componen
 - **FAD:** és un *coenzim* de certs enzims oxido reductors, conté riboflavina.
 - **FMN:** és un *coenzim* de certs enzims oxido reductors, conté riboflavina.
 - **fosforilació a nivell del substrat:** és la fosforilació enzimàtica de l'ADP acoblada a l'oxidació d'un substrat orgànic i prèvia al transport electrònic des de el primer acceptador d'electrons a l'oxigen.
 - **fosforilació oxidativa:** és la fosforilació enzimàtica de l'ADP a ATP, acoblada amb el transport electrònic, des del substrat a l'oxigen molecular.
 - **glucòlisi:** tipus de fermentació anaeròbica en la qual la glucosa dóna dues molècules d'àcid làctic.
 - **gluconeogènesi:** biosíntesi d'un nou carbohidrat, a partir de precursors que no són hidrats de carboni.
- **hidròlisi:** és la subdivisió d'una molècula en dues o més, de grandària més petita, amb la reacció amb l'aigua.
 - **lipoproteïna:** proteïnes conjugades que contenen un lípid o un grup de lípids.
 - **metabolisme intermediari:** són les reaccions cel·lulars catalitzades enzimàticament, que extreuen energia química de les molècules nutrients, i que l'empren per acoblar les macromolècules requerides pel creixement de la cèl·lula.
 - **metabolisme:** són les transformacions, catalitzades per enzims, de les molècules orgàniques nutrients que tenen lloc a les cèl·lules vives.
- **NAD:** coenzim **nicotinàmida-adenin-dinucleotid**.
 - **NADP:** coenzim **nicotinàmida-adenin-dinucleotid-fosfat**: **NAD** i **NADP** són *coenzims* que contenen nicotinàmida, i que funcionen com a *transportadors* de protons i d'electrons, en determinades reaccions enzimàtiques d'oxid-reducció.

NH₂

- **Nucleòsid:** compost integrat per una base purínica o pirimidínica, unida per covalència a una pentosa.
- **Nucleòtid:** nucleòsid fosforilat en un dels hidròxils de la seva pentosa. Els tres principals són **ATP**, **ADP**, i **AMP**.
- **oxidació:** pèrdua d'electrons per part d'un compost.
- **purina:** compost nitrogenat de caràcter bàsic, present en els nucleòtids i en els àcids nucleics, que conté un anell pirimidínic i un altre purínic fusionats.
- **quilomicro:** micèl: les petites o gotetes de TG emulsionats, d'1 micra (mil·lèsima de mm) de diàmetre. Passen al torrent sanguini i després són tractats al fetge per tal de ser transportats cap els teixits perifèrics.
- **reacció de oxid-reducció:** és la reacció típica en el metabolisme, per la qual des d'un donant d'electrons (molècula donant) es transfereixen a una molècula acceptora.
- **reacció endergònica:** reacció química que té un canvi positiu d'energia lliure estàndard; és una reacció "costa amunt", s'efectua amb increment d'energia del sistema.
- **reacció exergònica:** reacció química que té un canvi negatiu d'energia lliure estàndard; és una reacció "costa avall", s'efectua amb disminució d'energia del sistema.
- **reducció:** guany d'electrons que experimenta un compost.
- **ruta del fosfogluconat:** ruta oxidativa, que partint de la glucosa-6-fosfat, condueix a la formació de NADPH, pentoses, i d'altres productes, passant pel 6-fosfogluconat com intermediari.

Bibliografía consultada

Lehninger AL. 1985. **Curso breve de bioquímica**. Ed. Omega SA. Barcelona.
INRAP. 1983. **Alimentation des bovins**. Ed. ITEB. París.

	<i>proteïna</i>	<i>midó</i>	<i>sucrosa</i>
<i>RUMEN</i>	no fermentada fermentació microbiana sintesi microbiana àcids aminats	no fermentada fermentació microbiana: metà, C ₂ , C ₃ , altres AGV, CO ₂ , calor	no fermentada fermentació microbiana: metà, C ₂ , C ₃ , altres AGV, CO ₂ , calor
<i>QUALL</i>	una part de la no fermentada i els microbis són transformats, mitjançant <i>renina</i> , <i>pepsina</i> , a proteases, pèptids, polipèptids		
<i>B. PRIM</i>	una part de la no transformada, i els productes anteriors del quall, ho és aquí, mitjançant <i>tripsina</i> i altres, en proteases, pèptids, polipèptids, aminoàcids, tots els quals, mitjançant <i>pèptidases</i> i <i>erepsina</i> , són definitivament transformats en aminoàcids.	una part, mitjançant <i>amilasa</i> , passa a maltosa, i amb la <i>maltasa</i> , passa a glucosa	una part, mitjançant <i>sucrasa</i> , passa a glucosa i a fructosa
CEC, B. GRUIXUT	la part no transformada que arriba al cec, mitjançant <i>tripsina</i> i <i>pèptidases</i> , es transforma en proteoses i aminoàcids.	la resta que prové d'abans, no transformada, segueix la mateixa transformació	una part, mitjançant <i>sucrasa</i> , passa a glucosa i a fructosa

	<i>lactosa</i>	<i>cel·lulosa</i>	<i>grassa</i>
<i>RUMEN</i>	no fermentada	no fermentada fermentació microbiana: metà, C ₂ , C ₃ , C ₄ , altres AGV, CO ₂ , calor.	no fermentada fermentació microbiana: AG + glicerol, el glicerol fermenta a C ₃
<i>QUALL</i>			una part, mitjançant <i>liàpases</i> , passa a AG + glicerol
<i>B. PRIM</i>	una part, mitjançant <i>lactasa</i> , és transformada en glucosa i en galactosa.		una part, mitjançant <i>components bilials</i> , passen a sabó, glicerol i amb <i>lipases</i> , passen a AG, glicerol, monoglicèrids.
CEC, B. GRUIXUT	la part no transformada que arriba al cec, mitjançant <i>lactasa</i> , es transforma en glucosa i galactosa.	fermentació microbiana: metà, C ₂ , C ₃ , C ₄ , altres AGV, CO ₂ , calor.	una part, mitjançant <i>lipases</i> , passen a AG, glicerol, monoglicèrids.

RESUM DE LA DIGESTIÓ
font INRA 88

FUNCIONS DELS NUTRIENTS DELS ALIMENTS

(Lehninger AL. 1985. Curso breve de Bioquímica)

nutrient/funció	<i>matèria estructural per a construcció del cos i el seu manteniment</i>	<i>energia per a: calor de producció, treball, i deposició de grassa</i>	<i>regulació</i>	<i>fonts de nutrients per a la producció de llet</i>
PROTEÍNA	sí	sí	només alguns aminoàcids	sí
CARBOHIDRAT	només quan la grassa formada sigui part de l'estructura del creixement cel·lular	sí	sí	sí
GRASSA	només quan la grassa formada sigui part de l'estructura del creixement cel·lular	sí	només alguns àcids grassos	sí
MINERAL	sí	no	sí	sí
VITAMINA	no	no	sí	sí
AIGUA	sí	no	sí	sí

Components emprats per modificar les fermentacions del rumen i llocs on actuen. (Van Nevel et Demeyer 1988 citat a Jouany, 1994).

Additius i lloc on actuen i alguns aspectes d'interès

IONÒFORS

Monensin (nom comercial, Rumensin): (Degradació parets cel·lulars, Proteolisi, Desaminasa, Producció AGV i proporció relativa, Producció de metà, Producció de lactat, Nombre de protozous, Creixement microbià i eficiència, Cinètica de la digesta en el rumen, Conversió L-Trptòfan en 3-Metilindol). *S'empra a vedells d'engreix; incorporació al corrector mineral, provoca l'augment de propiònic, baixant les pèrdues de la producció de metà, a dietes altes en concentrats, retarda la proteolisi en el rumen, i, per tant, augmenta la producció de proteïna bypass, disminuint la de proteïna microbiana. Quan el contingut de proteïna de la ració és limitant, o que depèn molt de la part nitrogenada no proteica, no és aconsellable la seva incorporació. (Van Soest, 1994)*

Lasalocid: (Degradació parets cel·lulars, Proteolisi, Desaminasa, Producció AGV i proporció relativa, Producció de metà, Producció de lactat, Nombre de protozous, Cinètica de la digesta en el rumen, Conversió L-Trptòfan en 3-Metilindol). *Similar actuació a la del monensin.*

Abierixin: (Proteolisi, Creixement microbià i eficiència)

Nigericin: (Producció AGV i proporció relativa)

Cationomicina: (Degradació parets cel·lulars, Proteolisi, Producció AGV i proporció relativa, Producció de metà, Creixement microbià i eficiència)

Tetronasina: (Proteolisi, Desaminasa, Producció AGV i proporció relativa, Producció de lactat)

ALTRES ANTIBIÒTICS

Avoparcina: (Proteolisi, Desaminasa, Producció AGV i proporció relativa, Producció de metà). *Redueix la quantitat d'aliment consumit per kg d'augment de pes (vedells d'engreix)*

Tilosina: (Degradació parets cel·lulars, Producció AGV i proporció relativa, Producció de lactat)

Clortetraciclina: (Degradació parets cel·lulars, Proteolisi, Desaminasa, Producció AGV i proporció relativa, Producció de metà, Producció de lactat, Nombre de protozous, Creixement microbià i eficiència, Cinètica de la digesta en el rumen, Conversió L-Trptòfan en 3-Metilindol)

Penicilina: (Degradació parets cel·lulars, Proteolisi)

Tiopeptina: (Proteolisi, Producció AGV i proporció relativa, Producció de lactat). *Conté S, i s'empra per reduir la formació de làctic en els canvis d'alimentació quan es passa de farratges a concentrats (vedells d'engreix: en el cas de passar de la pastura al'engreix)*

Flavomicina: (Degradació parets cel·lulars, Producció AGV i proporció relativa, Producció de metà)

Virginiamicina: (Proteolisi, Desaminasa, Producció AGV i proporció relativa, Producció de metà, Producció de lactat, Creixement microbià i eficiència, Conversió L-Trptòfan en 3-Metilindol)

FACTORS DE CREIXEMENT

Àcids grassos Iso C4-C5: (Creixement microbià i eficiència)

Niacina: (Creixement microbià i eficiència)

Tiamina: (Producció AGV i proporció relativa, Creixement microbià i eficiència)

Àcid fenilpropanoic: (Degradació parets cel·lulars)

Àcid fenilacètic: (Degradació parets cel·lulars)

ESTIMULANTS DE LA INSALIVACIÓ

Slaframina: (Degradació parets cel·lulars, Producció AGV i proporció relativa, Creixement microbià i eficiència, Cinètica de la digesta en el rumen)

Pilocarpina: (Producció AGV i proporció relativa, Cinètica de la digesta en el rumen, NH₃ en el rumen)

Carboxol: (Producció AGV i proporció relativa, Cinètica de la digesta en el rumen)

INHIBIDORS DE METÀ

Cl - i Br - metà (Desaminasa, Producció AGV i proporció relativa, Producció de metà, Creixement microbià i eficiència, Conversió L-Trptòfan en 3-Metilindol)

AG de cadena llarga: (Degradació parets cel·lulars, Producció AGV i proporció relativa, Producció de metà, Nombre de protozous, Creixement microbià i eficiència, Cinètica de la digesta en el rumen, NH₃ en el rumen)

Benzo [1,3] dioxines, sulfat-sulfit, àcid bromoetanosulfònic: (Producció AGV i proporció relativa, Producció de metà)

Àcids nitrat-nitrit: (Producció de metà)

INHIBIDORS DE PROTEASA/DESAMINASA

Diarylodonium: (Desaminasa, Producció AGV i proporció relativa, Producció de metà)

p-Clormercuribenzoat: (Proteolisi)

Ditiotreitòl: (Proteolisi)

Clormetil cetona: (Proteolisi)

EDTA: (Proteolisi)

SALS MINERALS (TAMPONS)

NaHCO₃, Na₂CO₃, MgO, CaCO₃, Alkaten: (Producció AGV i proporció relativa, Creixement microbià i eficiència, Cinètica de la digesta en el rumen)

AGENTS DESFAUNANTS (ELIMINEN PROTOZOARIS)

Sulfat de coure, Dioctil sodi sulfosuccinat (Manoxol OT), Alcohol etoxilat (Teric GN 9), Peròxid de calci (Ixper 80C): (Degradació parets cel·lulars, Proteolisi, Producció AGV i proporció relativa, Producció de metà, Nombre de protozous, Creixement microbià i eficiència, Cinètica de la digesta en el rumen, NH₃ en el rumen)