

APA ÎN SISTEMELE BIOLOGICE

Apa este componentul principal al oricărui sistem biologic. Organismele vii reprezintă sisteme apoase înal compartimentate.

„Apa este originea și matricea vieții” (Albert Szent).

În evoluția sa ontogenetică procentul din corpul uman descrește continuu de la 97% la embrionul de două luni la 67 – 74% pentru nou născut și 58-67% în cazul organismului adult.

Datorită diferențierii celulare cu fiecare nouă zi de viață și datorită apariției țesuturilor dense, are loc o descreștere a conținutului de apă.

Apa este o moleculă triatomică, formată din doi atomi de hidrogen și un atom de oxigen. Este o moleculă plană caracterizată prin distanța de 0,958Å dintre atomii de hidrogen și atomul de oxigen în planul XoY, cât și de unghiul de 105° pe care îl formează axele celor doi atomi de hidrogen față de atomul de oxigen.

Cei 10 electroni ai moleculei de apă sunt distribuiți astfel: doi electroni ai oxigenului pe primul strat – se găsesc în permanență în apropierea nucleului; 8 electroni de valență gravitează pe niște orbite eliptice alungite.

Două perechi de electroni se află pe orbite axate pe direcțiile O – H. Aceștia sunt electroni ce formează legături covalente.

Alte două perechi de electroni gravitează pe două orbite situate perpendicular pe planul nucleului (electroni neparticipanți) molecula de apă are structură tetraedică – nucleul de oxigen este în centru.

Molecula de apă poate forma legături coordinative, punți de O₂ cu alte molecule. Fiecare moleculă de apă se poate lega coordinativ cu alte patru molecule formând structuri spațiale (ex: gheața).

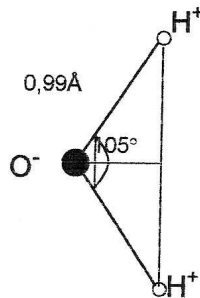


Figura nr. 1 – Structura moleculară a apei / desenată

Cei 10 electroni ai moleculei de apă sunt sistribuiți astfel: doi electroni ai oxigenului pe primul strat – se găsesc în permanență în apropierea nucleului; 8 electroni de valență gravitează pe niș orbite eliptice alungite.

Două perechi de electroni se află pe orbitr axate pe direcțiile O-H. Aceștia sunt elctroni care formează legături covalente.

Alte două perechi de elctroni gravitează pe două orbite situate perpendicular pe planul nucleului, molecula de apă are structură tetraedică – nucleul de oxigen este în centru.

Legătura dintre atomul de oxigen și atomii de hidrogen în molecula de apă este o legătură covalentă cu caracter parțial ionic (40%) care conferă oxigenului o încărcare electrică negativă și hidrogenului o încărcare electrică pozitivă. Comportarea electrică a moleculei de apă este în acest caz dipol.

Între moleculele de apă vecine se formează legături de hidrogen, fiecare moleculă putând forma două legături de hidrogen.

Datorită configurației dipolare a moleculei de apă se crează în jurul său un câmp electrostatic intens ceea ce permite legarea cu alte molecule de apă vecine prin legături de hidrogen. Ruperea legăturilor intermoleculare se face cu un consum de energie proporțională cu intensitatea legăturilor intermoleculare.

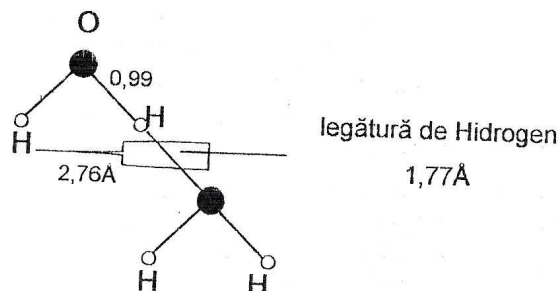


Figura nr. 2 – Legătura de hidrogen - desenat

Modele de structură a gheții și apei lichide

Apa se găsește în natură în cele trei stări de agregare: solidă, lichidă și gazoasă. Fiecare din cele trei stări prezintă particularități de structurare datorită caracterului dipolar a moleculei de apă și a legăturilor de hidrogen pe care această moleculă le poate realiza.

Starea gazoasă

Cu ajutorul difracției cu raze X pe cristale de gheață s-a demonstrat că moleculele de apă sunt dispuse în structură spațială tetraedrică.

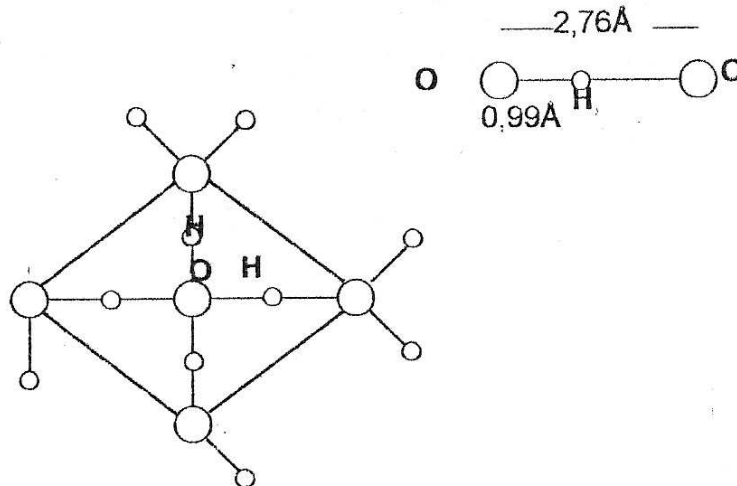


Figura nr.3 – Structura tetraedrică a apei solide -desenat

Această structură este destul de goală, având o densitate calculată de aproximativ $0,9\text{g/cm}^3$.

Un cristal de gheață este format din mai mulți tetraedri dispuși spațial care conferă stabilitate dar și o structură suficient de goală.

Prin topirea gheții forma tetraedrică se modifică, pentru modificarea configurației fiind necesară căldura latentă de topire. Distrugerea configurației de cristal se face ca unele spații din acest cristal să fie ocupate de alte molecule de apă ceea ce explică creșterea densității apei spre 4°C când densitatea este maximă de 1g/cm^3 . odată cu creșterea temperaturii peste 4°C apare o agitație termică suficient de mare ce determină micșorarea densității moleculelor de apă peste această temperatură.

Pentru ca o moleculă de apă să înghețe ea trebuie să cedeze mediului $1,44\text{kcal}$ știut fiindcă energia legăturilor de hidrogen pentru gheață este de 10kcal/mol . Din acest bilanț energetic se poate deduce că aproximativ 15% din legăturile de hidrogen se rup atunci când gheața se topește. Concluzia dedusă de aici este că apa conține încă 85% legături de hidrogen după dezghețare deci configurație spațială de gheață.

Pauling propune o formă de „cușcă” caracteristică pentru apa pură. În această configurație o moleculă de apă liberă este înconjurată de 20 de molecule de apă legată prin legături de hidrogen. Această structură poartă numele de clatrat, fiind specifică pentru apa la 4°C .

În interiorul celulei avem:

- apă de hidratare pe macromolecule
- apă legată cu rol specific de structuralizare a macromoleculelor cât și de structuralizarea a apei de către aceste macromolecule în diversele lor configurații spațiale.

Apa legată are proprietăți specifice față de apa normală.

Datorită forțelor electrostatice generate de legătura de hidrogen cât și de cuplareaa dintre moleculele de apă în apropierea unor macromolecule care își modifică structura prin modificarea funcției sale speciale.

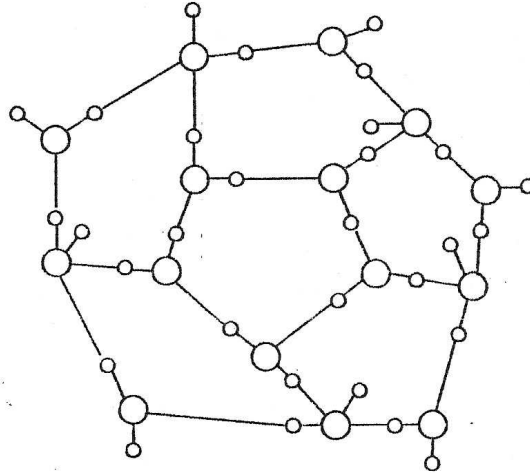


Figura nr. 4 – Structura de clatrat -dsenat

Straturile macromoleculare pot fi în număr limitat datorită forțelor de interacțiune dintre ele.

Primul strat față de macromoleculă este mai legat, cu o mobilitate scăzută iar stratul II și III fiind cu forțe de legătură mai scăzute.

Nu trebuie confundată în totalitate apa legată de apa de hidratare.

Apa citoplasmatică:

- rezistă la hidratare;
- nu îngheață chiar la -20°C ;
- nu are proprietățile obișnuite de solvent la cristaloizi;
- nu este transferată prin membrane în schimbul osmotic dintre celule și mediul extern;
- formare de cristali hidrați – moleculele hidrofobe, în momentul dizolvării în apă, crează o cavitate, devenite molecule interstițiale în structura de clatrat (cazul gazelor hidrocarburice – metan – sau al unor anestezice);
- formare de rețele de apă în apropierea macromoleculilor prin structurarea apei pe aceste macromolecule (exemplu: colagenul cu molecule de apă în formă de rețea);

Apa ca mediu dispersant, dizolvant și ionizat

Moleculele polare de apă determină în jur un câmp electric intens ceea ce implică ca apa să fie un foarte bun solvent. Apa este mediu dispersant al particulelor coloidale în care se desfășoară procesele biofizice și biochimice ale metabolismului celular.

Apa rupe coeziunea macroscopică a substanțelor dizolvate.

Dispersia substanțelor dizolvate prin interacțiune dintre dizolvant și dizolvat se numește solvare în cazul dizolvantului și hidratate în cazul apei.

Substanțele macromoleculare organice și macromoleculare nedisociabile dispersează în apă datorită existenței în molecula lor a legăturilor hidrofobe.

Solubilitatea lor depinde de numărul de legături hidrofobe raportate la greutatea moleculară a substanțelor (glucoza, uree).

Datorită $\epsilon = 80$ (constantă dielectrică a apei) electroliții induși în apă disociază.

Prezența acizilor (donori de protoni) sau bazele în apă (acceptori de protoni) modifică pH – ul soluției care variază între 14 și 0.

Apa în sisteme biologice

Organismul viu se prezintă ca un sistem de apă brodat cu proteine , lipide, glucide și alte molecule și macromolecule. În mediul apos, o apă cu un mare grad de structuralizare, au loc toate reacțiile importante.

Toate membranele sunt tapetate cu straturi foarte subțiri de apă fixate foarte bine de acestea și formează o structură semicristalină.

Se presupune că o mare importanță în rezolvarea multor probleme medicale este cea a structurii apei din interiorul țesuturilor.

Procentajul reprezentat de apă este legat de activitatea metabolică.

Dentina, cu cel mai redus metabolism din corp, conține doar 10% apă.

În cazul unui țesut malign are loc creșterea ponderei apei datorită tranziției de la metabolismul aerob la cel anaerob. Prin metode de rezonanță magnetică nucleară se poate determina procentul protonilor (implicat al apei) dintr –un țesut. O creștere peste un anumit nivel indică o tumoră sau edem.

Apa este matricea vieții. Constituie solventul universal atât în mediul interstițial cât și în cel intracelular. Este mediul de transport al substanțelor de la un organ la altul. Este mediul de eliminare al produșilor de dezasimilație, de dispersie. Este necesară în reacția de hidroliză. Este tampon pentru variațiile de temperatură. Degajarea de temperatură prin evaporare și rol de termostat prin căldură specifică mare. În organismele vii apa se găsește în procente diferite în funcție de specie și gradul de dezvoltare ontogenetică. La organismele superioare există apei se poate clasa astfel după locul în care se află în raport cu celula. Apa intracelulară: 70% din total. Apa extracelulară 30% - interstițial 20% și apa circulantă (vasculară) – 7%. După distribuția în țesuturi apa tisulară și extratisulară este reprezentată de umorile apoase, silicoase, lichid cefalorahidian și sânge. După interacția cu macromolecule biologice apa poate fi liberă sau legată (structurată). După proveniența în organism apa poate fi exogenă sau endogenă.

Cantitatea de apă în țesuturi depinde de coeficientul lipocitic; raportul dintre cantitate de colesterol hidrofил și cantitatea de acizi grași hidrofobi. Cu cât un organ sau țesut este sediul unor procese metabolice intense cu atât conținutul de apă este mai mare.

Deoarece anabolismul scade cu vârsta se constată și o scădere a procentului de apă cu vârsta: nou – născut → 76 – 80%; femei 60 – 80 ani → 56 – 60%.

O distribuție a apei:

- Păr – 4%
- Dentina – 10 - 9%
- Schelet și țesut adipos – 30%
- Cartilaj – 50%
- Substanță albă – 70%
- Substanță cenușie - 85%
- Ficat - 75%
- Mușchi - 76%
- Cord 77%

- Plămân – 81 %
- Plasmă - 93%
- Țesut embrionar - 97%

Modificările structurii apei în prezența solviților

Solvitul micșorează gradul de ordonare a moleculei de apă, similar cu creșterea temperaturii. Apa se dispune concentric în jurul ionilor formând primul și al 2-lea strat de hidratare. Moleculele hidrofobe creează cavități în apă și devin molecule interstițiale.

Proprietăți fizice particulare ale apei și implicațiile lor în biologie

1. *Căldura specifică a apei* (4,2 J/kgK) foarte mare față de oricare substanță solidă sau lichidă.
 - permite o stabilizare a temperaturii în diversele procese biologice;
 - căldura produsă în travaliu muscular sau în procesele energetice apărute în metabolism
2. *Conductibilitatea termică* (0,59 sec⁻¹cm⁻¹k⁻¹ la 20°C) mai mare ca altele lichide permite un „amortizor și transport termic” în vederea evacuării căldurii în jurul membranelor sau altor structuri care nu poate fi evacuată prin circulație de lichide.
3. *Densitatea*

Creșterea spre 4°C a densității apei permite supraviețuirea în apă cu gheață, la suprafața a peștilor. Constanta dielectrică explică capacitatea mare de ionizare a substanței dizolvate. Punctele de topire la 0°C și fierbere la 100°C permit un interval mare în care proprietățile apei se schimbă foarte puțin. Coeficientul de difuziune ce reprezintă cantitatea de substanță ce difuzează printr-o suprafață de 1cm²/sec permite difuziunea liberă a substanței existente în lichidele biologice. Coeficientul de viscozitate mic permite o deplasare a straturilor apei în mod liber aproape fără frecare și consum de energie. Coeficientul de tensiune superficială scade cu creșterea temperaturii datorită agitației termice și ruperii legăturii de hidrogen.

Rolul și proprietățile fizice ale apei în termoreglare

Omul = homeoterm ($t^{\circ}\text{corp} = \text{constantă}$) – în ciuda variațiilor de temperatură ale mediului sau ale proceselor biologice cu caracter energetic. Pentru a menține constantă temperatura este necesară existența unui sistem de termoreglare. Aportul apei în termoreglare trebuie studiat în condițiile:

1. în zona de confort termic ($t^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$)
2. la temperatură inferioară neutralității termice
3. la temperatură superioară neutralității termice
4. în condiții extreme de cald și rece

La temperatură mai joasă de confortul termic este necesar aportul de calorii → termogeneză, iar la temperaturi mai ridicate este necesar o pierdere de căldură → termoliză.

Căldura specifică ridicată a apei explicată prin caracterul puternic asociat al hemoglobinei de hidrogen, organismele vii pot primi cantități mari de căldură din afară sau din interior fără a-și ridica temperatura proprie.

Un adult are 65% apă în 70 kg de corp. Deci un aport de 45000 de calorii ridică un 1°C o masă de apă de 45kg. Sistemul metabolic produce pe zi 2500kcal. Apa termostatează ridicarea temperaturii prin:

- conductibilitate termică care îndepărtează hipertermiile locale;
- căldura latentă de evaporare care permite prin evaporare pulmonară și cutanată o pierdere importantă de căldură de către corp.

Rolul evaporării pulmonare în termoreglare

Un adult elimină prin plămân 300 – 400 g apă la 24 de ore. Hiperemia mediului ambiant antrenează o polipnee termică capabilă să crească eliminarea pulmonară a apei.

Evaporarea cutanată se face prin două mecanisme:

- a. perspirație insensibilă – este difuziunea invizibilă a vaporilor de apă sau a lichidului intracelular prin straturile cornoase ale epidermei. Prin acest mecanism se pierd 600 – 800 cm³H₂O/zi
- b. sudație – este eliminarea prin piele a unui lichid de excreție(sudația exocrină - adevărată). Prin acest mecanism se elimină pe zi între 1L și 1,5L în climat temperat. La temperaturi ridicate se ajunge până la 20 – 25L/zi. Eficacitatea sudației este legată de viteza de evaporare care depinde de suprafața pielii udate, de tensiunea de vapori la temperatură considerată.

Apa în reacțiile biochimice

Apa participă la hidroliză enzimatică; reacții de oxidoreducere; biosinteză prin deshidratare, biosinteză proteinelor.

Apa grea

În 1932 Urez observă că rezidurile bacurilor de electroliză au greutate mai mare decât apa obisnuită. Atunci a descoperit apa grea care se obține prin electroliză la tensiuni mari.

Proprietăți fizice:

- are greutatea maximă la 11,6°C față de 4°C apa normală;
- punctul de topire este la 3,802°C;
- punctul de fierbere este la 101,42°C în condiții normale de presiune;
- coeficientul de viscozitate este de 12,6 milipoise;
- apa de poate marca cu apa grea pentru studiul metabolismului, metoda se folosește în spectografia de masă sau retracție;

Acțiunea apei grele în organism este de a încetini metabolismul; inhibă diviziunea celulară; abolește parțial capacitatea de conducere a influxului nervos; inhibă transportul activ și contracția musculară.

Aceste modificări se explică prin structuralizarea modificată a apei grele; realizarea în celulă a unor complexe apă – proteină mai stabile. La înlocuirea apei cu apă grea se generează modificări profunde în funcția miocardului, forța de contracție scade iar timpul de latență crește.

Apa celulară și intracelulară

Forțele care mențin apa intracelulară (osmotice) acționând prin membrane. Apa intracelulară reprezintă 55% din greutatea organismului. Apa extracelulară este reprezentată de fluidul interstițial și fluidele circulante. În interiorul celulei există apă de hidratare pe macromolecule și apă legată cu rol specific de structuralizare a macromoleculelor cât și fenomen invers.

Apa celulară are o serie de proprietăți diferite de apa obișnuită atât din cauza dimensiunilor domeniilor cu aspecte chimice distincte pe care le ocupă în celulă precum și faptului că solviții au momente electrice de dipol puternice ce contribuie la organizarea clusterilor.

Apa celulară are o serie de caracteristici precum.

- rezistență neobișnuită la liofilizare
- nu îngheață nici la -20 grade celsius
- nu are proprietăți normale de solvatare ale cristalozilor
- nu poate fi transferată osmotic prin membrana celulară

Datorită forțelor electrostatice generate de legătură de hidrogen cât și de cuplarea dintre moleculele de apă în apropierea unor macromolecule putem vorbi de straturi monomoleculare de apă în apropierea macromoleculelor, straturi care își modifică structura prin modificarea structurii macromoleculelor. Straturile monomoleculelor pot fi limitate datorită forței de interacțiune dintre ele.

Primul strat față de macromoleculă este mai legat având o mobilitate scăzută față de stratul 2 și 3 care au forța de legatură mai mică.

Proprietățile apei citoplasmatică:

- rezistă la deshidratare;
- nu îngheață;
- nu are proprietăți obișnuite de solvent pentru cristalozii;
- nu este transferată prin membrană în schimbul osmotic dintre celule și mediul extern.

Aceste proprietăți caracterizează apa legată = apa fixată, necongelabilă, nesolvantă, intransferabilă, osmotic. În țesuturile animale aproximativ 5 – 10% din apa tisulară este apa legată.

Pentru determinarea structuralizării apei este rezonanța magnetică nucleară și tomografia de rezonanță magnetică nucleară care da imaginea structuralizată apei corelată cu modificările funcționale sau patologice ale diverselor structuri.

Compatibilitatea apei în organism

Apă intracelulară reprezentând locul reacțiilor metabolice. Apă extracelulară constituie mediul înconjurător fiecărei celule; este conținut fluidul circulant și interstițial.

Pentru evidențierea diferitelor compartimente pot fi utilizate metode de diluție, colorare sau izotopi radioactivi. Concentrația substanței test variază între compartimente în funcție de timp printr-o lege multiexponențială.

Metoda analizei compartimentale este generală atât pentru determinarea compartimentării apei cât și pentru studiul medicamentelor.

Proprietățile biofizice ale apei

1. Căldura specifică a apei (4,2 J/kgK) foarte mare față de oricare substanță solidă sau lichidă permite o stabilizare a temperaturii în diversele procese biologice (ex. căldura produsă în travaliul muscular sau în procesele energetice apărute în metabolism)
2. Conductibilitatea termică ($0,59 \text{ sec}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{k}^{-1}$ la 20°C) mai mare ca altele lichide este un „amortizor și transport termic” în vederea evacuării căldurii în jurul membranelor sau altor structuri care nu poate fi evacuată prin circulație de lichide.
3. Căldura latentă de vaporizare (2,43 J/kg la 37°C) este mult mai mare ca la alte lichide fiind un factor determinant și favorizant în homeotermie
4. Densitatea: creșterea la 4°C a densității permite supraviețuirea în apa cu gheață la suprafața a peștilor.
5. Constanta dielectrică $\epsilon = 78,5$ la 25°C explică capacitatea mare de ionizare a substanțelor dizolvate în apă
6. Punctele de topire 0°C și fierbere la 100°C permit o plajă mare în care proprietățile apei se schimbă puțin
7. Coeficientul de difuziune ($2,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) reprezintă cantitatea de substanță care difuzează printr-o substanță de 1cm^2 într-o secundă. Permite difuziunea liberă a substanțelor existente în lichidele biologice
8. Coeficientul de viscozitate este mic ceea ce permite o deplasare a straturilor apei în mod liber fără o frecare și consum de energie între ele
9. Coeficientul de tensiune superficială $75,6 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ la 0°C scade cu creșterea temperaturii, prin ruperea legăturilor de hidrogen și agitația termică.

Datorită proprietăților fizice și chimice excepționale, apa poate îndeplini în organism o serie de funcții:

- solvent universal
- reactant în reacțiile de electroliză
- agent de dispersie
- produs final al reacțiilor de oxidare și condensare
- vehicul de transport pentru oxigen, nutrienți și hormoni în fluidele circulante (de exemplu: sângele, limfa)
- lichid de flotație pentru anumite celule libere (leucocite, eritrocite, etc)
- instrument de eliminare a toxinelor (transpirația, urina,etc.)
- tampon termic datorită mării sale călduri specifice
- protector mecanic al structurilor sensibile (sistemul nervos central, fătul)

Importanța apei în lumea vie

Apa reprezintă cadrul molecular al proceselor vieții.

Este :

- solventul universal al substanței vii
- unul din reactanții reacției de fotosinteză prin care energia radiației solare este convertită în energie biochimică
- componentă în anumite reacții biochimice din interiorul celulelor
- mediul de transport a ionilor, moleculelor, macromoleculelor și al celulelor de la un organ la altul
- suportul prin care se face eliminarea produsilor toxici în afara organismului
- mediu de flotație a celulelor libere din plasmă

- agenr de protecție în cazul șocurilor mecanice a embrionului fătului și a sistemului nervos
- esențială în procesele de termoreglare la animalele homeoterme

Prin faptul că viața este atât de condiționată de apă, acest lichid, atât de comun, are proprietăți cu totul și cu totul remarcabile.

De reținut:

- **modele de structură a apei**
- **structura de clatrat**
- **rolul apei în sisteme biologice**
- **proprietățile biofizice ale apei**
- **caracteristicile apei celulare**
- **compatibilitatea apei în organism**