

A top-down view of a variety of carbohydrate-rich foods arranged on a light-colored wooden surface. In the center is a small black chalkboard with the word "CARBS" written in white chalk. Surrounding the chalkboard are several items: a large loaf of rustic bread on the left; a pile of uncooked spaghetti in the top left; two metal tins, one containing brown lentils and the other a mix of beans; a bunch of yellow bananas in the top right; a basket of small, light-colored potatoes on the right; a yellow bowl of rolled oats in the bottom right; a glass jar of white quinoa in the bottom left; several orange slices and a whole orange in the bottom center; and a stalk of green corn on the cob in the bottom left corner.

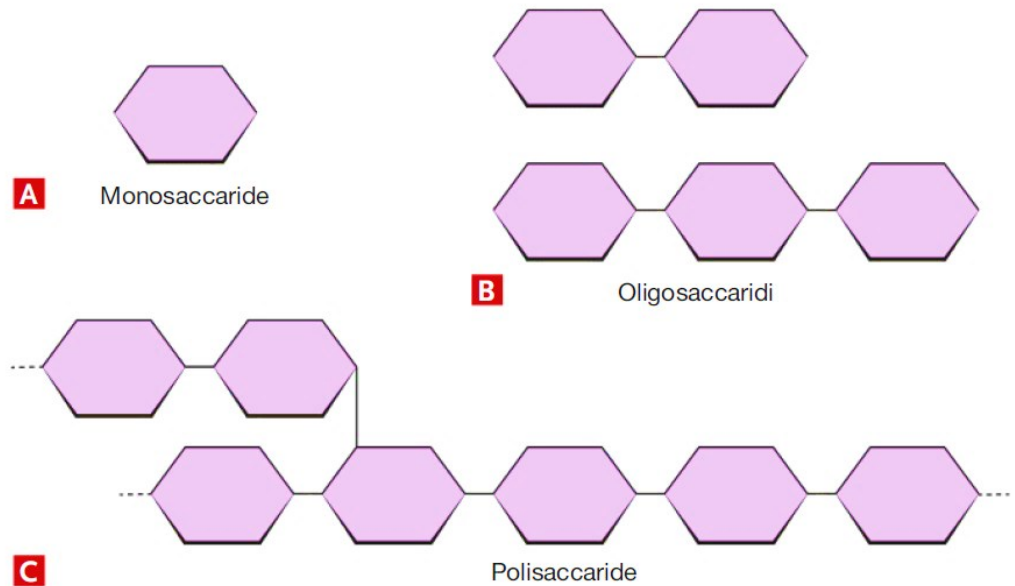
CARBS

# Gli zuccheri: struttura

Sono costituiti da molecole la cui formula molecolare generale è  $C_n(H_2O)_n$ , dove n è un numero mai inferiore a tre e spesso non superiore a sei.

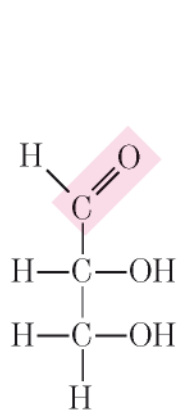
- I **Monosaccaridi** sono zuccheri semplici costituiti da una sola unità di poliidrossi aldeidi o poliidrossi chetoni.
- Gli **Oligosaccardi** formati da una catena corta di monosaccaridi unite tra loro da legami glicosidici.
- I **Polisaccaridi** costituiti da più di venti unità di monosaccaridi.

**Funzioni:** produzione di energia, riserva di energia, strutturale e rivestimento, protezione delle cellule vegetali, risposta immunitaria.

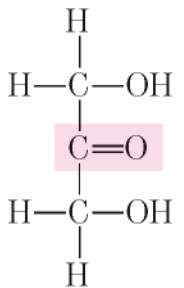


# Le due famiglie dei monosaccaridi: gli aldosi e i chetosi

Lo scheletro è costituito da una catena di atomi di carbonio non ramificata in cui tutti gli atomi di carbonio sono uniti da legami singoli nella forma a catena aperta, uno degli atomi di carbonio è legato con un doppio legame a un atomo di O<sub>2</sub> formando un gruppo carbonilico. Tutti gli altri atomi di carbonio hanno come sostituente un gruppo OH.

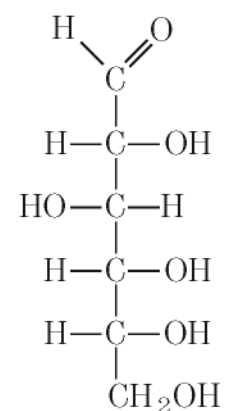


D-Gliceraldeide,  
un aldotriosio

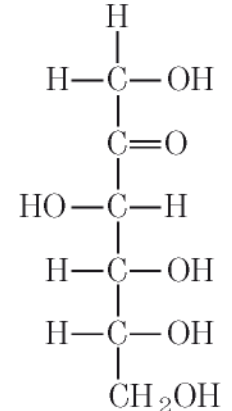


Diidrossiacetone,  
un chetotriosio

(a)

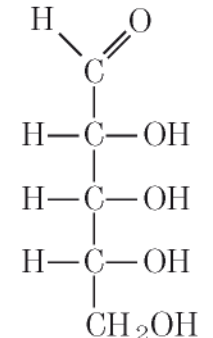


D-Glucosio,  
un aldosesio

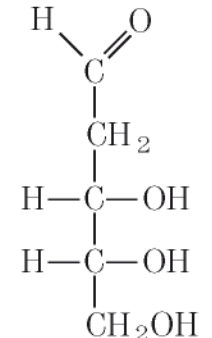


D-Fruttosio,  
un chetosesio

(b)



D-Ribosio,  
un aldopentosio

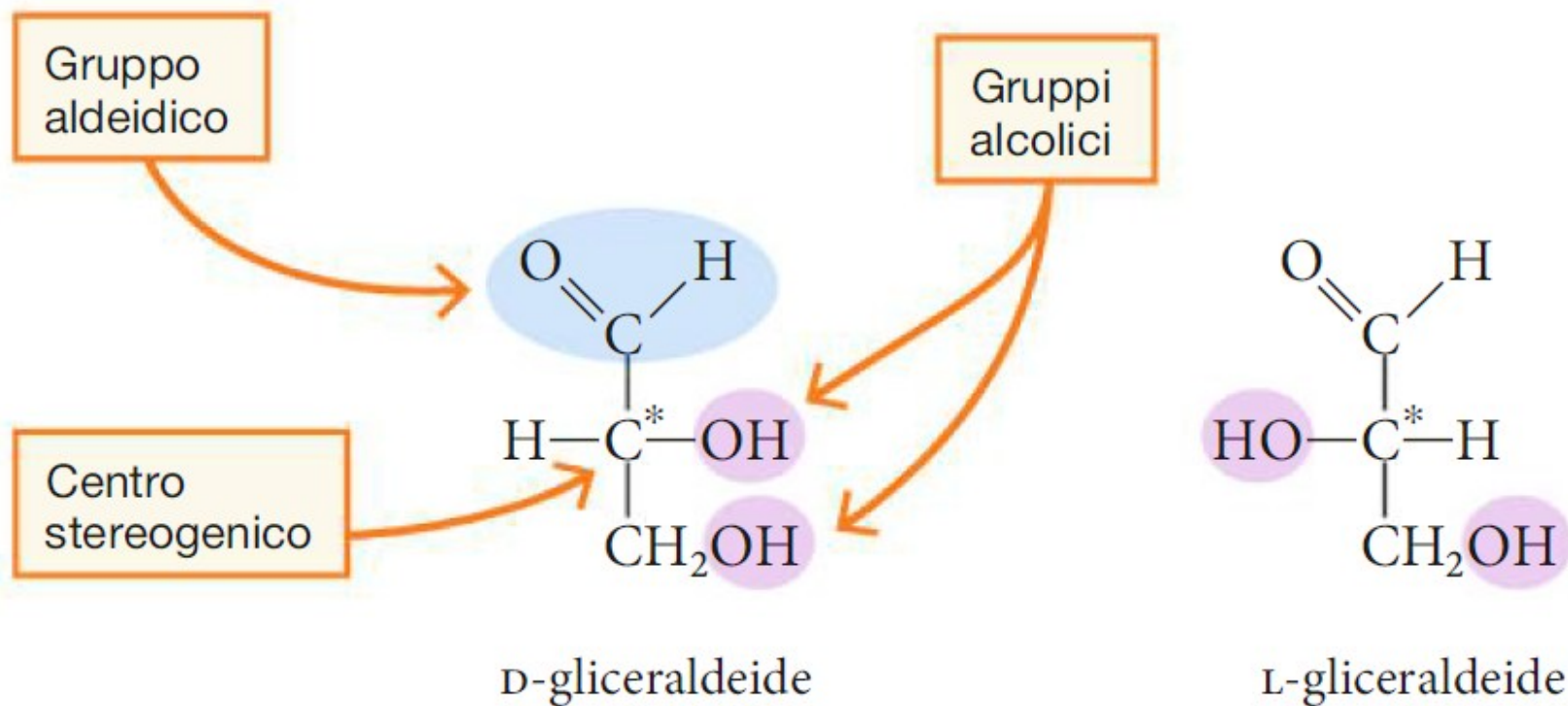


2-Deossi-D-ribosio,  
un aldopentosio

(c)

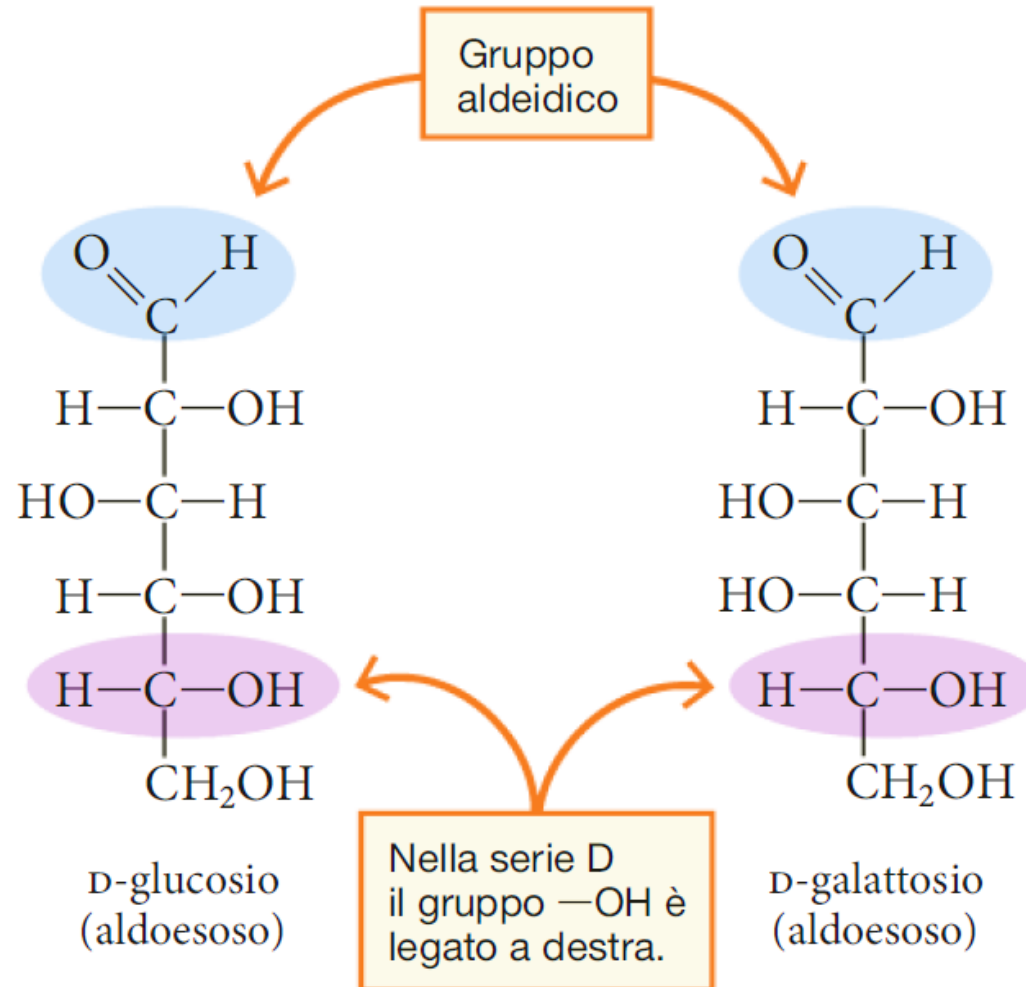
Se il gruppo carbonilico è a una delle estremità della catena carboniosa fa parte di un gruppo aldeidico, il monosaccaride viene chiamato aldoso; se il gruppo carbonilico è in qualunque altra posizione, cioè fa parte di un gruppo chetonico, il monosaccaride viene detto chetoso.

L'aldoso più semplice è la gliceraldeide  $C_3H_6O_3$ , della quale esistono due possibili isomeri, chiamati D-gliceraldeide e L-gliceraldeide. Le molecole di D-gliceraldeide e L-gliceraldeide sono **enantiomeri**, cioè l'una è l'immagine speculare e non sovrapponibile dell'altra. Si tratta di due isomeri ottici per la presenza di un centro stereogenico o chirale.

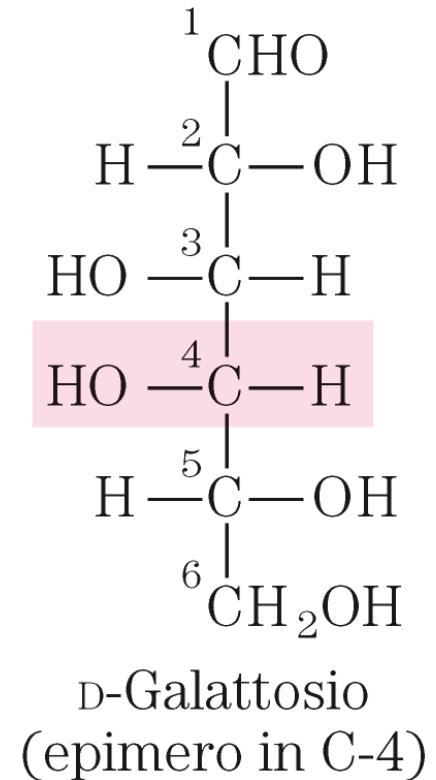
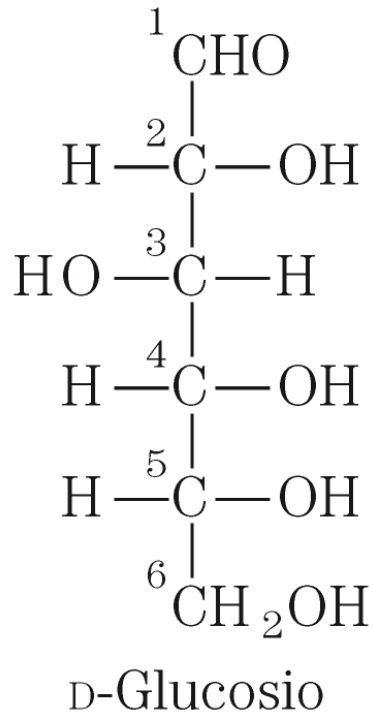
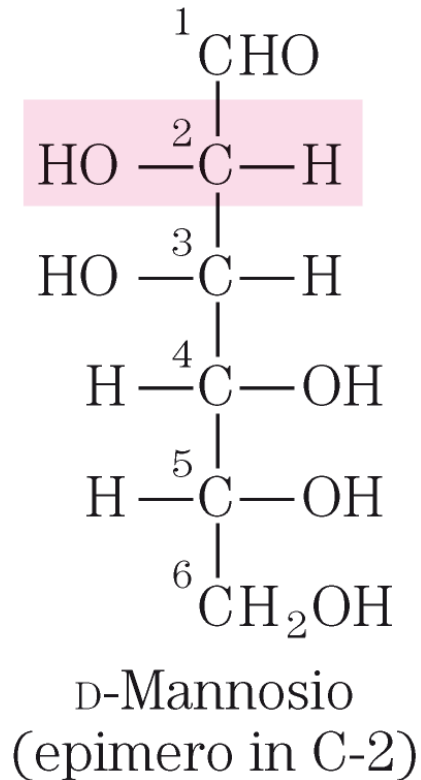


Le lettere D (destro) e L (levo) che precedono il nome dello zucchero si riferiscono alla posizione del gruppo OH sul secondo atomo di carbonio della gliceraldeide (C-2). L'assegnazione della lettera D oppure L dipende dalla convenzione proposta dal chimico tedesco Emil Fischer (1852-1919), da cui derivano le **formule di proiezione di Fischer**.

Con l'aumentare del numero di atomi di carbonio nella molecola, aumenta il numero dei centri chirali e quindi il numero di isomeri ottici possibili. Una molecola di monosaccaride appartiene alle serie D oppure L a seconda della disposizione del gruppo OH legato all'atomo di carbonio chirale più lontano dal gruppo aldeidico (o chetonico): se questo gruppo OH è disposto a destra, la molecola appartiene alla serie D, altrimenti appartiene alla serie L.

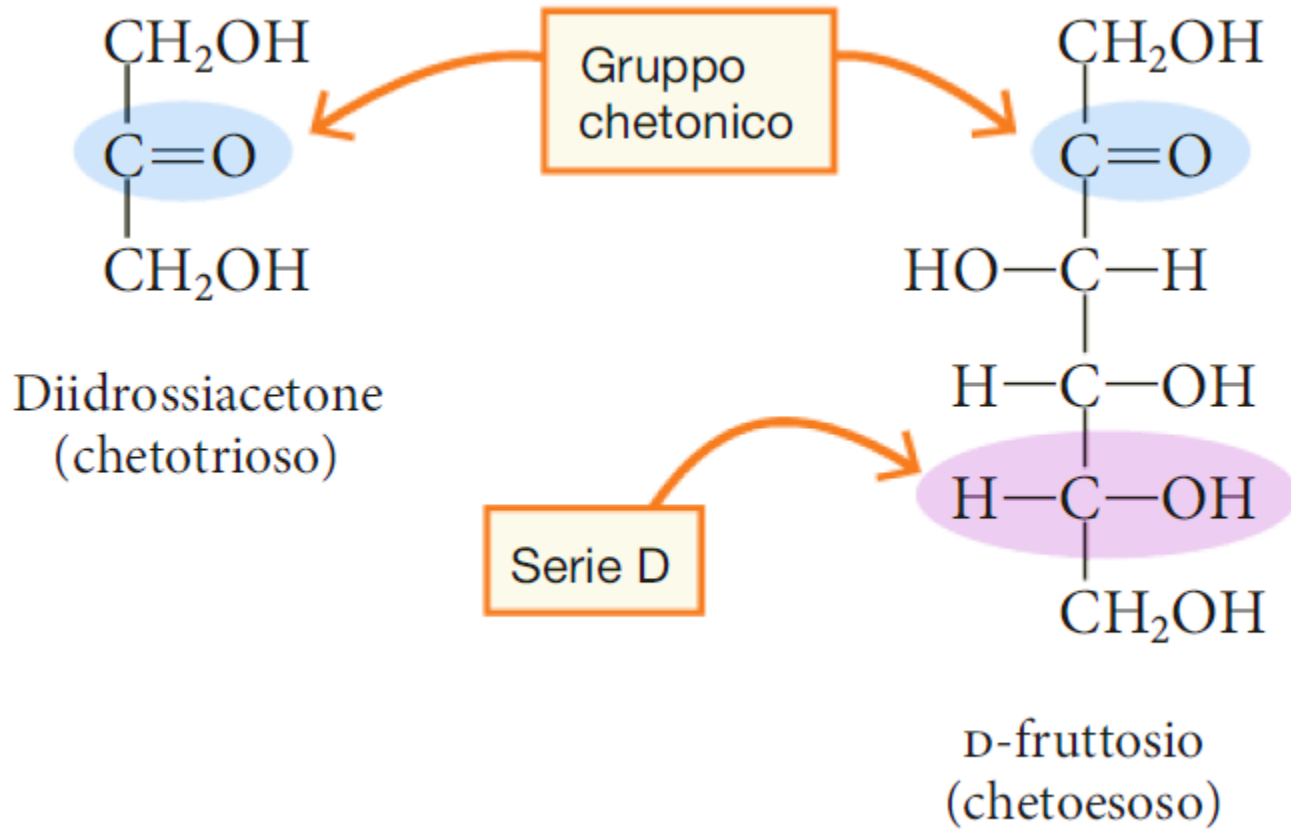


## Epimeri



Quando due zuccheri differiscono soltanto nella configurazione di un solo atomo di carbonio vengono detti epimeri.

Il chetoso più semplice è il **diidrossiacetone** un intermedio a tre atomi di carbonio ( $C_3H_6O_3$ ) del metabolismo degli zuccheri che non presenta centri stereogenici. Appartiene ai chetosi anche il **D-fruttosio**, un esoso ( $C_6H_{12}O_6$ ) che si trova nella frutta



Gli atomi di carbonio vengono numerati, in sequenza, partendo dal primo.

Il carbonio del gruppo aldeidico è scritto in cima ed è definito carbonio 1, nel chetoso il gruppo chetonico diventa carbonio 2.

Numero del carbonio

1

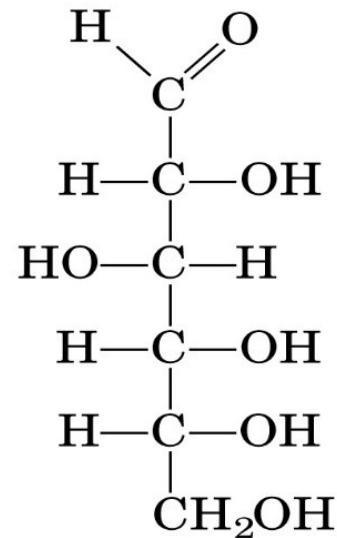
2

3

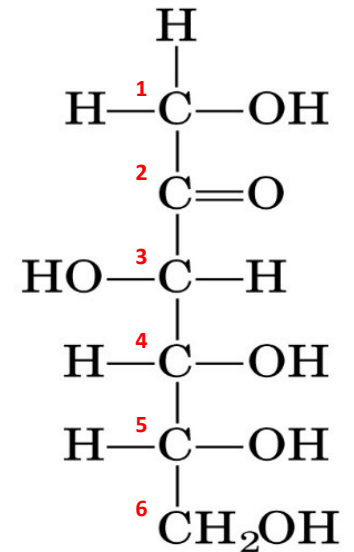
4

5

6



D-Glucose,  
an aldohexose



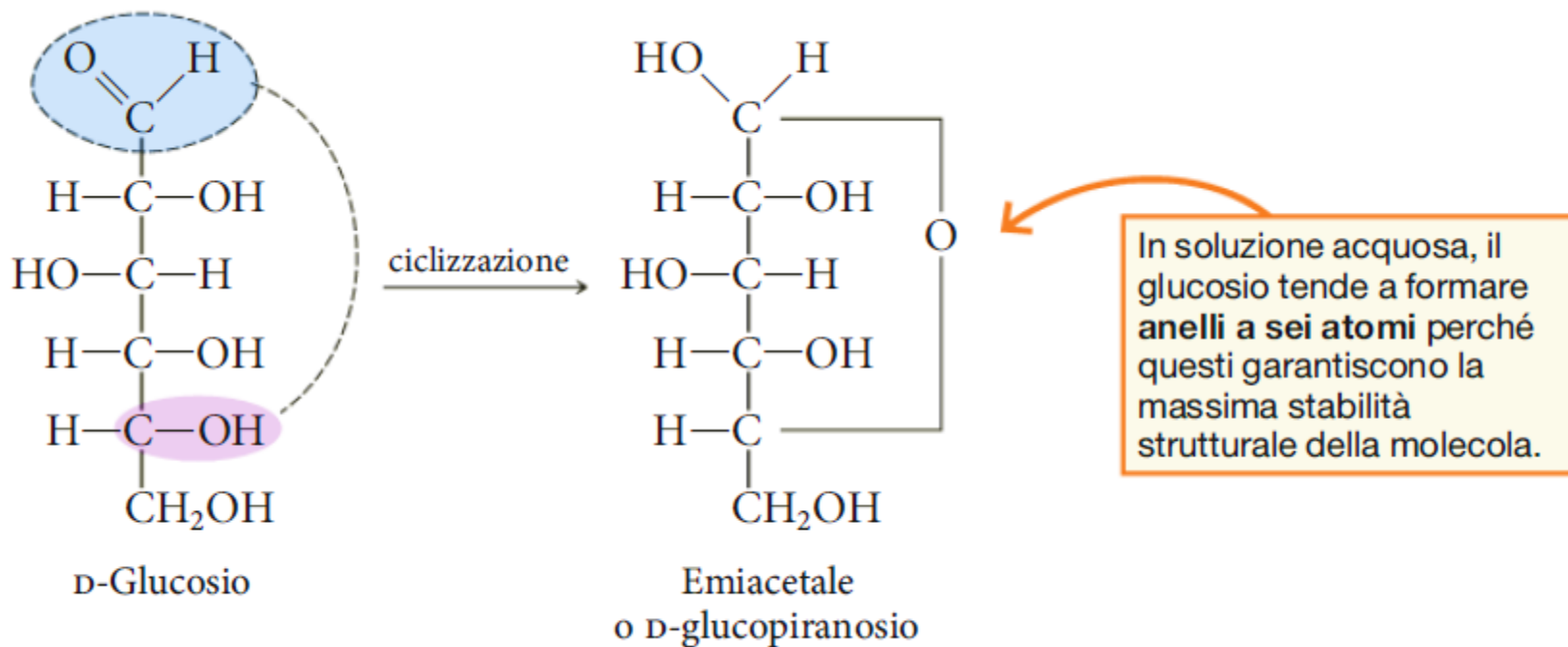
D-Fructose,  
a ketohexose



# Emiacetali e Acetali

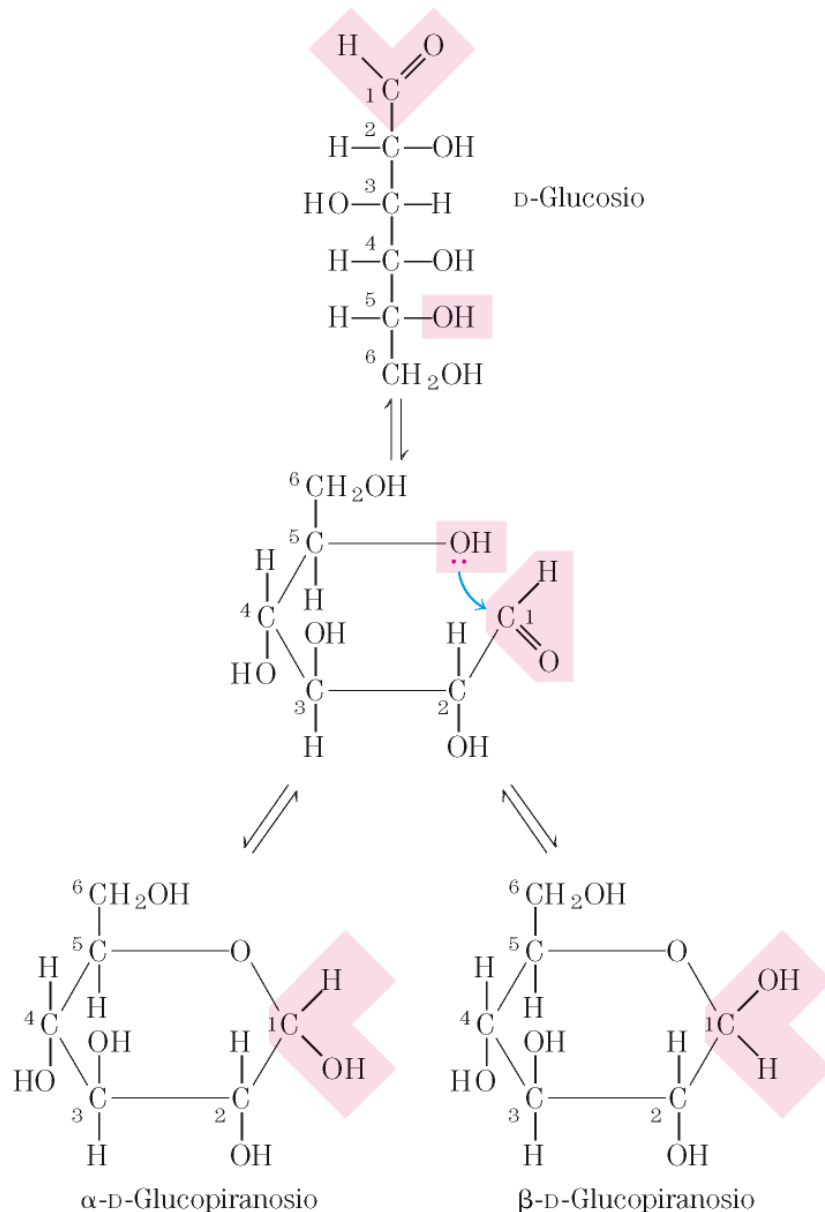
Gli **emiacetali** si ottengono quando un gruppo aldeidico reagisce con un gruppo alcolico in una reazione di **addizione nucleofila**.

In soluzione, le molecole dei monosaccaridi a cinque e sei atomi di carbonio formano prevalentemente **strutture cicliche**. La chiusura dell'anello avviene tramite una reazione di addizione nucleofila fra il gruppo ossidrilico legato a uno degli atomi di carbonio terminali della catena e il gruppo aldeidico (o chetonico) con formazione di un **emiacetale ciclico**. Circa il 99% delle molecole di glucosio in soluzione si trova in forma di emiacetale, in cui il gruppo aldeidico ha reagito con il gruppo alcolico in posizione C-5



# Formazione delle due forme cicliche del

## D-glucosio



La miglior rappresentazione dei monosaccaridi in forma ciclica si deve al chimico britannico Norman Haworth (1883-1950).

Il glucosio in soluzione forma un emiacetale ciclico intramolecolare in cui il gruppo -OH libero sul C5 reagisce con il C1 aldeidico. Nella reazione questo atomo di carbonio carbonilico diventa asimmetrico e fa nascere un nuovo centro chirale (detto carbonio anomero).

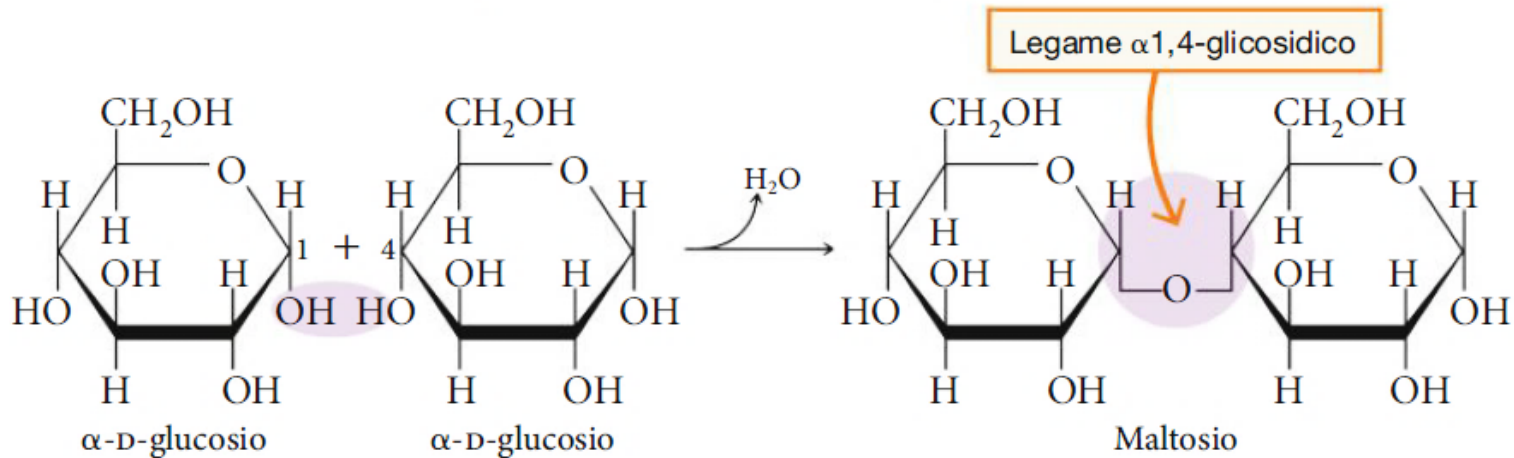
Ciò dà origine a due nuovi isomeri ottici, detti **anomeri**, in equilibrio fra loro.

Nel caso del D-glucosio, si hanno due anomeri, con diverse funzioni biochimiche:

- **$\alpha$ -D-glucosio**, con il gruppo OH disposto sotto il piano dell'anello (in trans rispetto al gruppo CH<sub>2</sub>OH legato al C-5);
- **$\beta$ -D-glucosio**, con il gruppo OH disposto sopra il piano dell'anello (in cis rispetto al gruppo CH<sub>2</sub>OH legato al C-5).

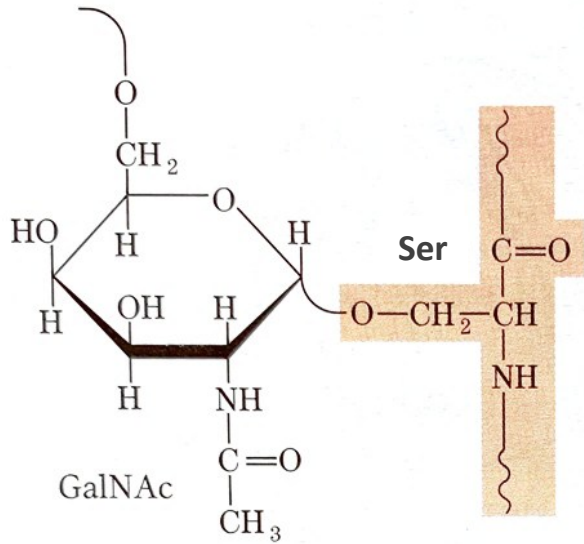
# Il legame glicosidico e i disaccaridi

Il legame fra alcune molecole di monosaccaridi (fino a non più di una decina) porta alla formazione degli **oligosaccaridi**. Tra questi, i disaccaridi derivano dall'unione di due monosaccaridi per reazione dell'ossidrile anomero di un monosaccaride con un ossidrile dell'altro attraverso una reazione di condensazione (acetalizzazione): la reazione porta alla liberazione di una molecola di acqua e alla formazione di un **legame O-glicosidico**, in cui un atomo di ossigeno si pone a ponte tra i due anelli.

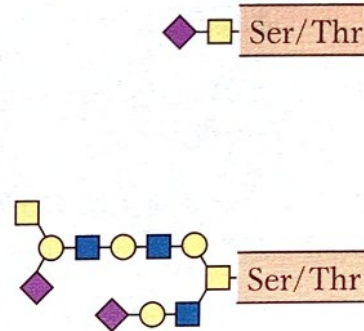


Il legame glicosidico viene indicato sempre con la posizione degli atomi di carbonio delle due molecole che si uniscono. Il maltosio, per esempio, presenta un legame  $\alpha$ 1,4-glicosidico fra due molecole di  $\alpha$ -D-glucosio, a indicare che il C-1 della prima molecola (anomero  $\alpha$ ) è legato al C-4 della seconda. Il legame glicosidico può essere di tipo  $\alpha$  o  $\beta$  a seconda che il gruppo ossidrile del carbonio anomero sia  $\alpha$  o  $\beta$ .

## Legame O-glicosidico



Esempi:

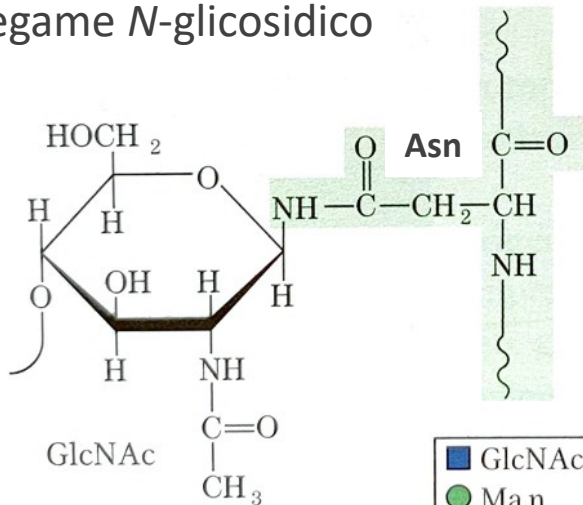


Nelle glicoproteine:

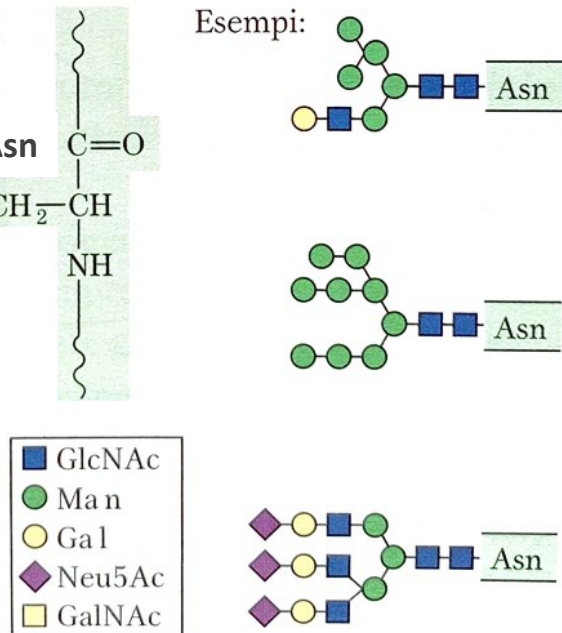
I legami O-glicosidici sono legati al gruppo ossidrilico di residui di Ser o Thr

I legame N-glicosidici si legano all'azoto ammidico di un residuo di Asn

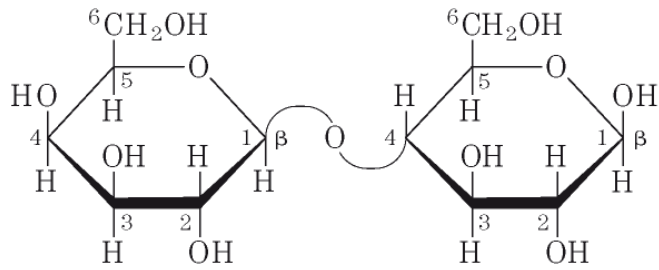
## Legame N-glicosidico



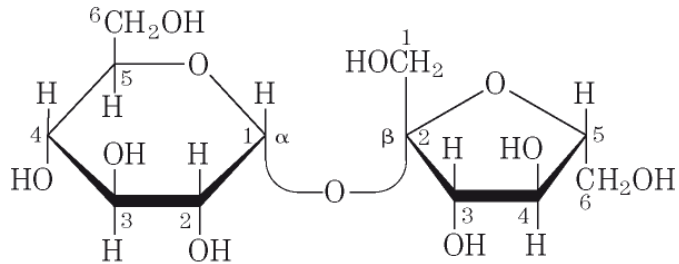
Esempi:



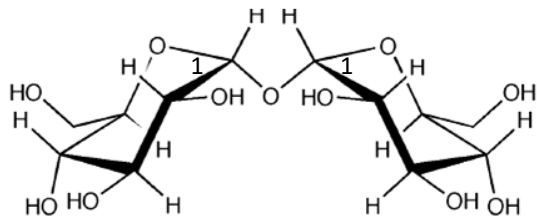
## Alcuni disaccaridi comuni



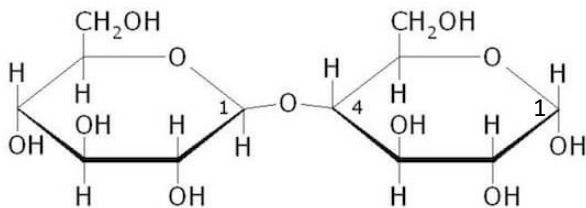
**Lattosio Gal( $\beta$ 1  $\leftrightarrow$  4 $\beta$ )Glc**



**Saccarosio Glc( $\alpha$ 1  $\leftrightarrow$  2 $\beta$ )Fru**



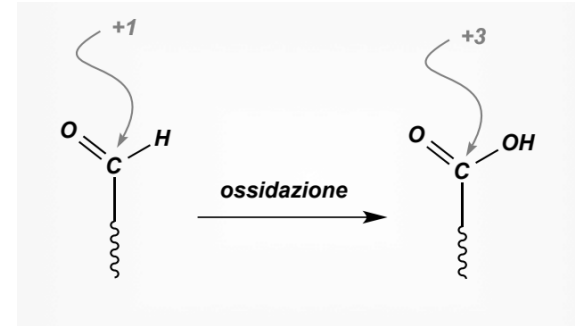
**Trealosio Glc ( $\alpha$ 1  $\leftrightarrow$  1 $\alpha$ ) Glc**



**Cellobiosio Glc( $\beta$ 1  $\leftrightarrow$  4 $\beta$ )Glc**

Il lattosio è uno zucchero riducente:

Gli zuccheri riducenti sono capaci di ossidarsi, il gruppo aldeidico di uno zucchero riducente può essere ossidato formando un gruppo carbossilico esplicando così la sua azione riducente.



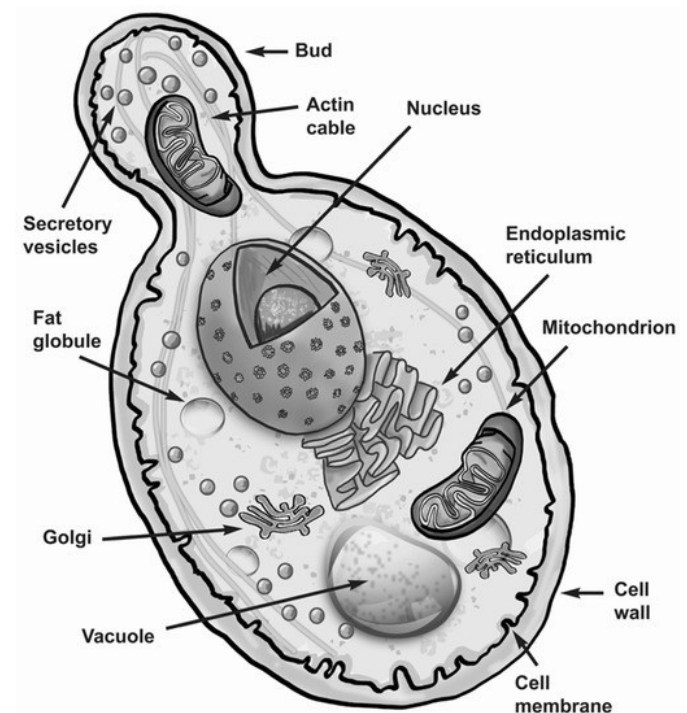
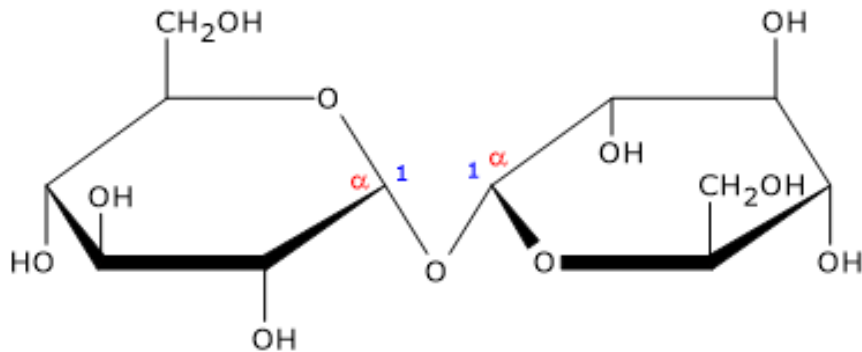
Il saccarosio non è uno zucchero riducente

Il trealosio non è uno zucchero riducente

Il cellobiosio è prodotto dalla degradazione della cellulosa. I lieviti contengono la cellulasi che idrolizzano la cellulosa a cellobiosio.

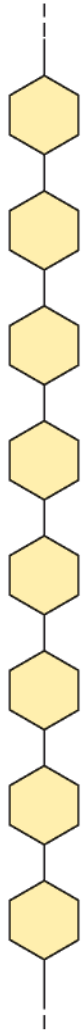
Trealosio è formato da due molecole di glucosio unite da legame glicosidico  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 1)

Nel lievito è un disaccaride di riserva citoplasmatico che garantisce la vitalità cellulare durante la fase di disidratazione e di reidratazione, mantenendo l'integrità delle membrane.

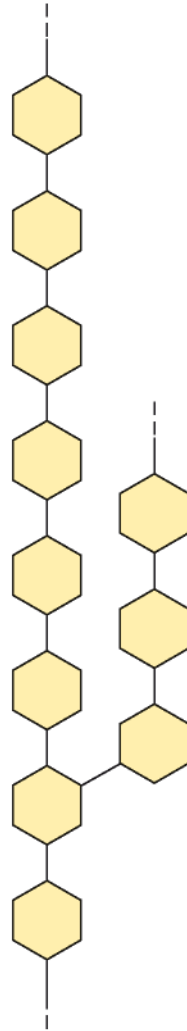


## Omopolisaccaridi

Non ramificato



Ramificato



## Eteropolisaccaridi

Due tipi  
di monomeri  
non ramificati

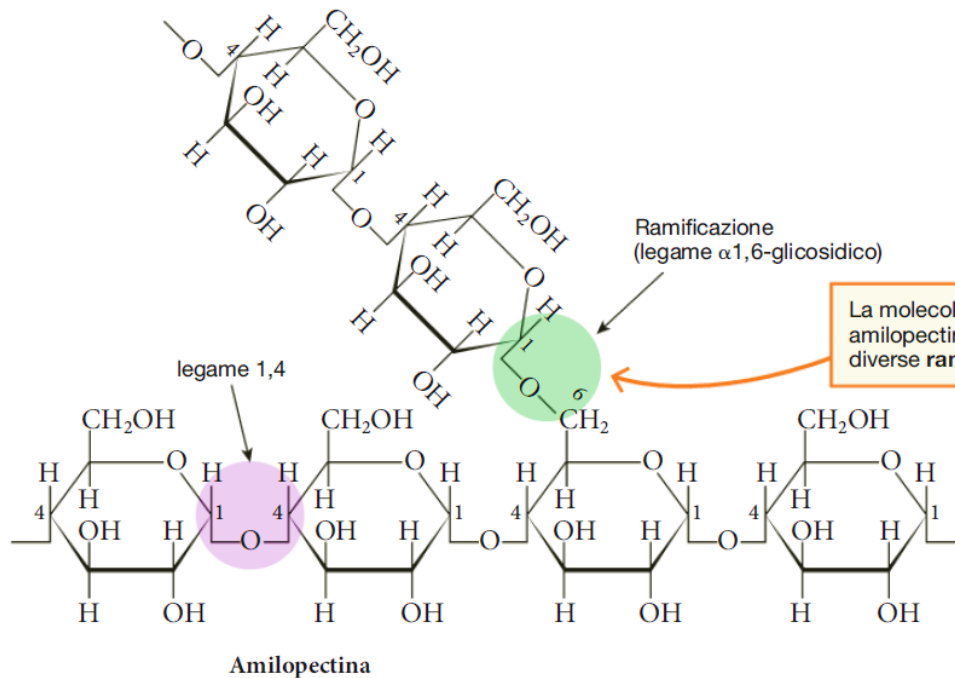


Diversi tipi  
di monomeri  
ramificati



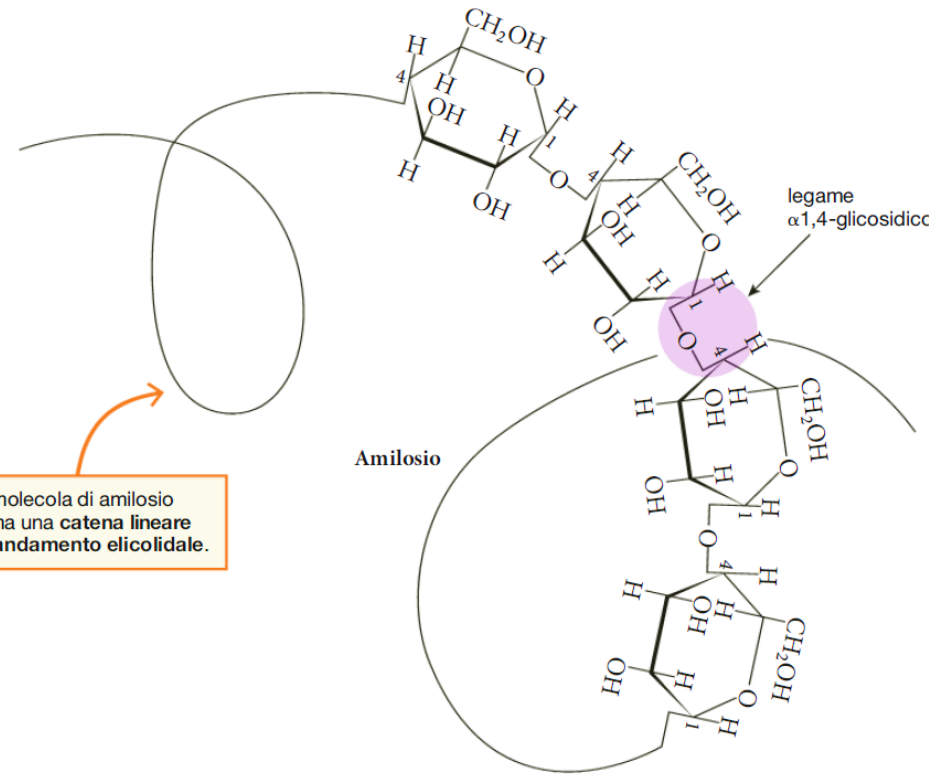
# Omopolisaccardi ramificati: l'amido

I costituenti principali dell'amido sono l'amilosio (15-20%), formato da una catena lineare che assume un andamento elicoidale nello spazio, e l'amilopectina (80-85%) costituita da catene ramificate. Le unità di  $\alpha$ -D-glucosio nelle catene di amilosio e amilopectina sono legate attraverso legami  $\alpha$ -1,4-glicosidici mentre nei punti di ramificazione dell'amilopectina, ogni 25-30 unità di glucosio, sono presenti legami  $\alpha$ -1,6-glicosidici.



La molecola di amilosio forma una catena lineare ad andamento elicoidale.

La molecola di amilopectina contiene diverse ramificazioni.

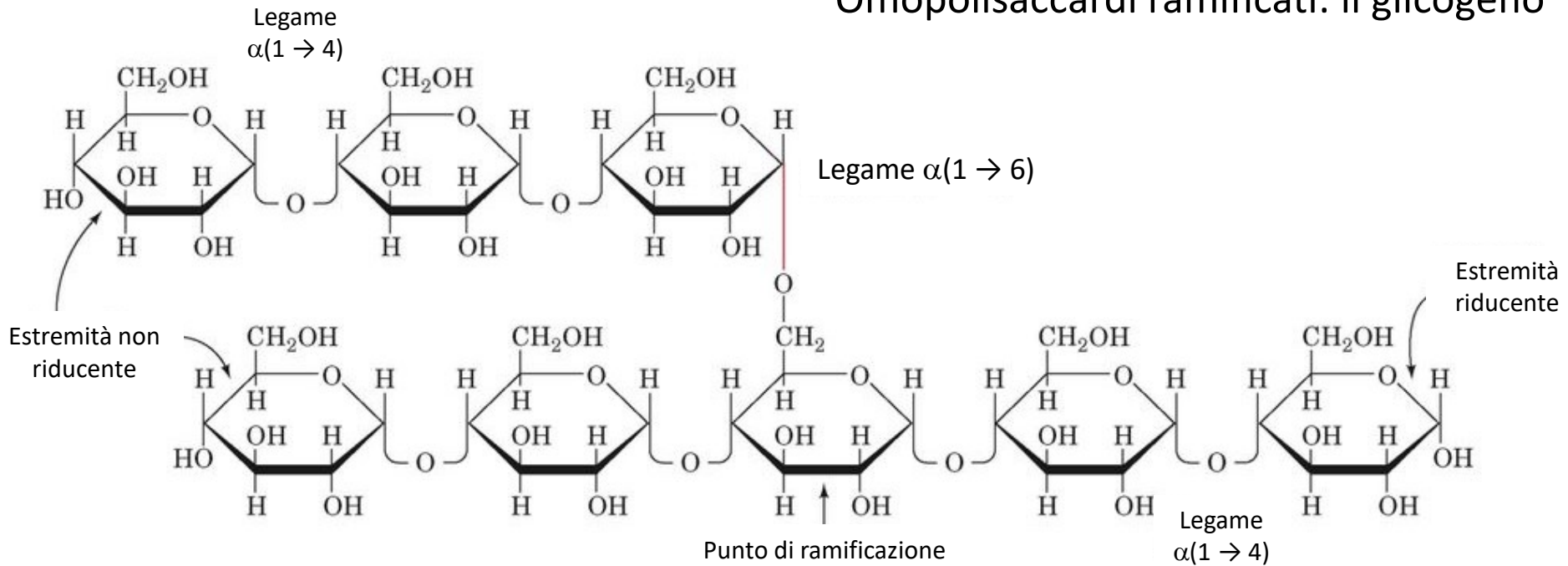


Gli enzimi che idrolizzano l'amido sono l' $\alpha$  e  $\beta$  amilasi.

La  $\beta$ -amilasi taglia l'estremità non riducente del polimero e il prodotto della reazione è il maltosio. L' $\alpha$ -amilasi può idrolizzare un legame glicosidico in ogni punto della catena per produrre glucosio e maltosio.

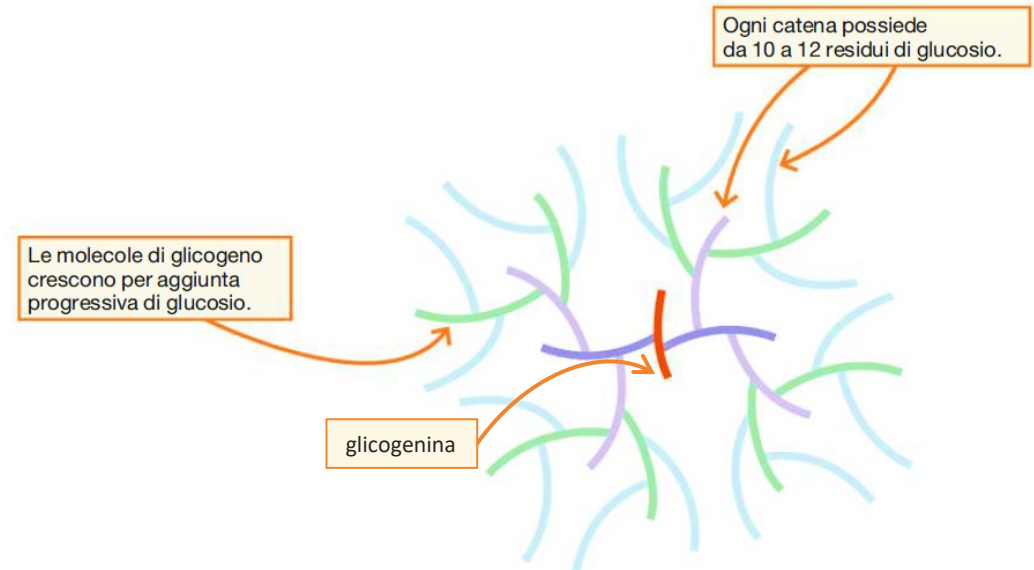


# Omopolisaccardi ramificati: il glicogeno



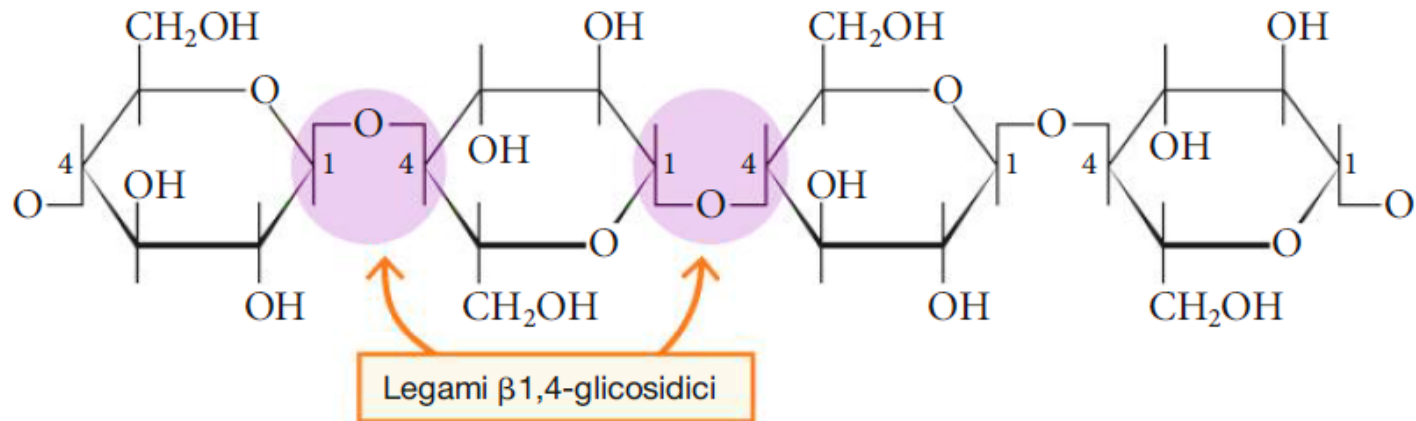
Il glicogeno è un polimero a catena ramificata di  $\alpha$ -D-glucosio con legami  $\alpha(1 \rightarrow 4)$  e con legami  $\alpha(1 \rightarrow 6)$  nei punti di ramificazione.

I punti di ramificazione si trovano all'incirca ogni 10 residui e nel centro di ogni molecola di glicogeno esiste una proteina chiamata glicogenina (in rosso).



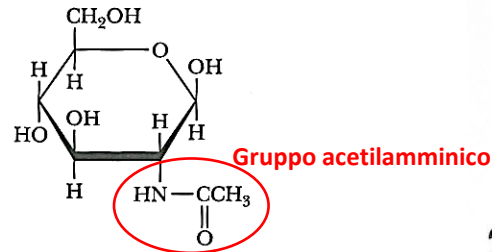
## Omopolisaccardi non ramificati: la cellulosa

La cellulosa è il principale costituente della parete delle cellule vegetali. È un omopolisaccaride insolubile costituito da numerose unità di  $\beta$ -D-glucosio unite fra loro con legami  $\beta$ -1,4-glicosidici a formare catene lineari, prive di ramificazioni. La presenza dell'anomero  $\beta$  del D-glucosio fa sì che le catene polisaccaridiche assumano un andamento lineare.

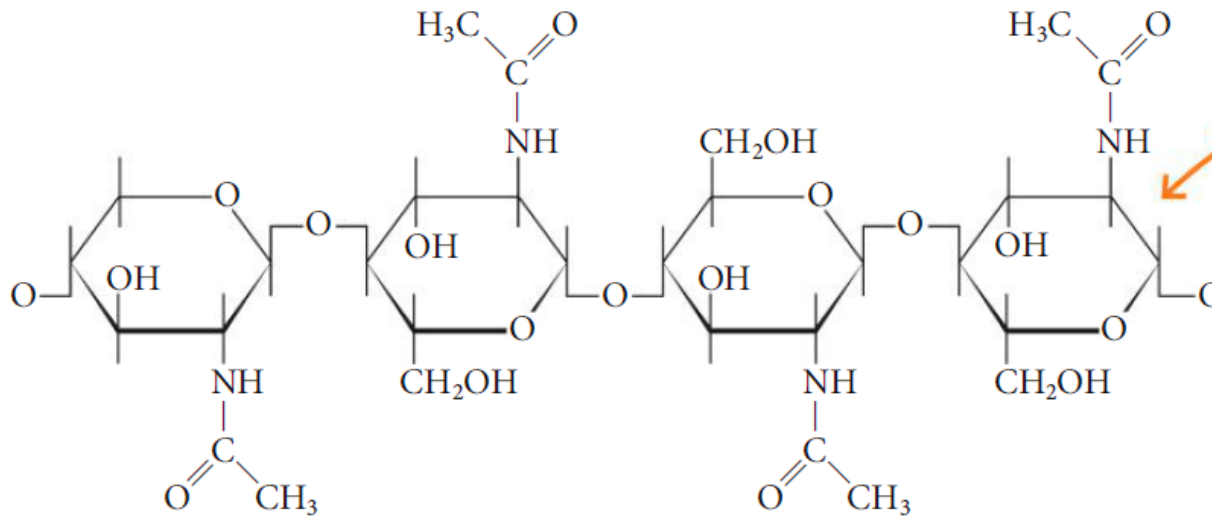


I legami  $\beta$ -glicosidici della cellulosa non possono essere idrolizzati dai succhi digestivi del nostro organismo e il polisaccaride è pertanto indigeribile. Gli stessi legami sono invece idrolizzati dagli enzimi prodotti da alcuni batteri che abitano nell'apparato digerente degli erbivori: il risultato è che gli erbivori digeriscono la cellulosa, ottenendo da questa la maggior parte dell'energia di cui hanno bisogno.

## Omopolisaccardi non ramificati: la chitina



**N-Acetil-β-D-glucosammina**



Come nel caso della cellulosa, anche le catene di chitina non sono ramificate e formano robusti fasci che conferiscono resistenza alla struttura che le contiene.

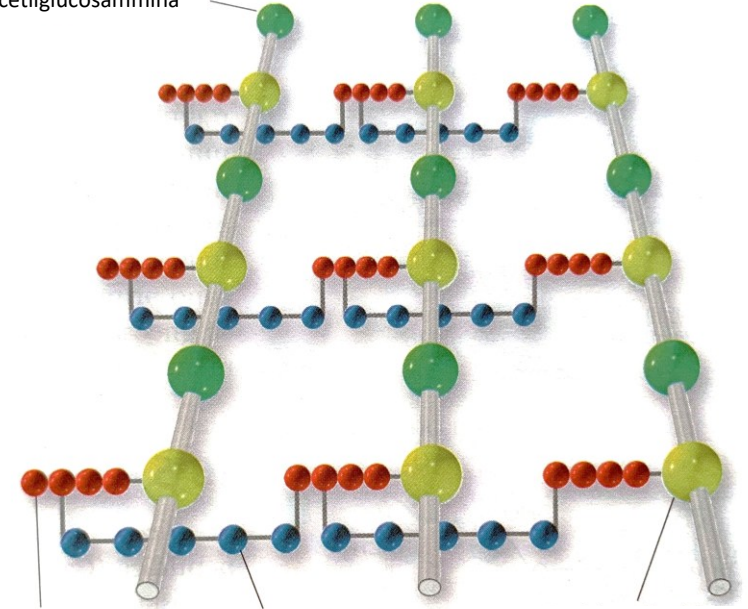
La chitina è un omopolisaccaride simile alla cellulosa per struttura e funzione, presente negli insetti e nella parete cellulare del lievito.

La chitina è un omopolimero di N-acetil-β-D-glucosammina, in cui le unità monosaccaridiche sono unite fra loro da legami β-1,4-glicosidici a formare catene prive di ramificazioni. Ha un ruolo strutturale e grande resistenza meccanica perché i singoli filamenti sono tenuti insieme da legami idrogeno.

# Eteropolisaccaridi e ruolo nella parete cellulare

**D**

Residui di *N*-acetilglucosammina

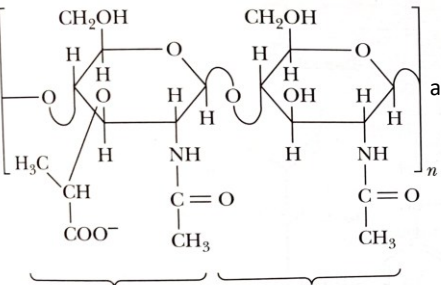


Residui aminoacidici della catena laterale tetrapeptidica

Residui di glicina della catena laterale pentapeptidica

Residui di acido *N*-acetilmuramico

**A**  $\beta(1\rightarrow4)$

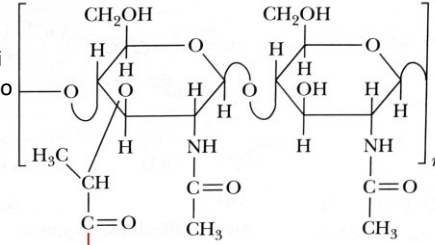


**NAM**  
Acido  
*N*-acetilmuramico

**NAG**  
Acido  
*N*-acetilglucosammina

Catena laterale di acido lattico

**B**

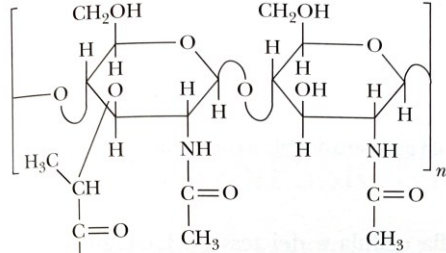


formano legami crociati con altri piccoli peptidi di quattro aminoacidi

Il tetrapeptidi forma due legami crociati entrambi con un pentapeptide formato da cinque residui di glicina

Alla catena laterale tetrapeptidica

**C**



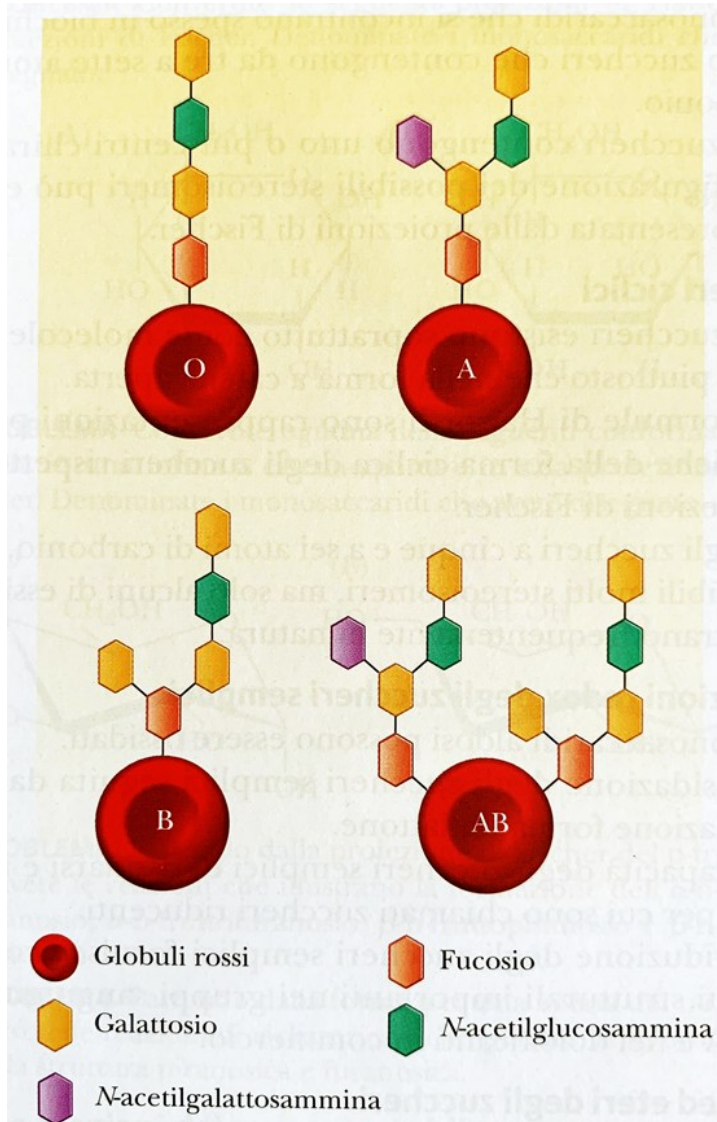
Alla catena laterale tetrapeptidica

Questi polisaccaridi formano legami crociati con i peptidi

Struttura del peptidoglicano della parete di *staphylococcus aureus*;

- A) Disaccaride ripetuto
- B) Il disaccaride ripetuto con la catena laterale tetrapeptidica (in rosso)
- C) Sono aggiunti i legami crociati di pentaglicina (in blu)
- D) Diagramma schematico del peptidoglicano

# Le glicoproteine

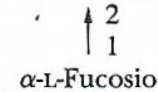


Disposizione degli antigeni dei gruppi sanguigni sui globuli rossi

## La struttura dei determinanti antigenici dei gruppi sanguigni

**$\beta$ -N-Acetilgalattosammina** (1→3) $\beta$ -Galattosio (1→3) $\beta$ -N-Acetilgalattosammina

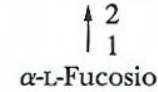
Estremità non riducente



**Antigene del gruppo sanguigno A**

**$\alpha$ -Galattosio** (1→3) $\beta$ -Galattosio (1→3) $\beta$ -N-Acetilgalattosammina

Estremità non riducente



**Antigene del gruppo sanguigno B**

## Compatibilità nelle trasfusioni

Gruppo sanguigno	Produce anticorpi contro	Può ricevere da	Può donare da
O	A, B	O	O, A, B, AB
A	B	O, A	A, AB
B	A	O, B	B, AB
AB	Nessuno	O, A, B, AB	AB



## CARBOIDRATI DELLE BEVANDE ALCOLICHE

glucosio, fruttosio, saccarosio, zuccheri  
minori, pectine e  
polisaccaridi esocellulari dei  
microorganismi



# Zuccheri nel vino

I carboidrati sono componenti minori del vino che contribuiscono alle proprietà sensoriali e svolgono un ruolo importante nelle diverse reazioni che si verificano durante la fermentazione.

Nel succo d'uva matura il glucosio ed il fruttosio oscillano tra il 15 e il 25% con un rapporto G/F = 0,95 e 1. Mentre nel vino, al termine della fermentazione si ritrovano in tracce con una concentrazione di circa 0,5-1,5% ad eccezione dei vini dolci dove la percentuale sale al 5-8%.

La normativa italiana prevede che un mosto destinato a vinificazione deve avere una concentrazione zuccherina minima del 13,3%.

Per ottenere la gradazione alcolica del vino: da 1 g di zucchero si ottengono 0,6 mL di alcol, quindi, moltiplicando il tenore zuccherino del mosto per il coefficiente 0,6 si può ottenere la gradazione alcolica.

Il D-Glucosio e il D-Fruttosio sono i principali zuccheri del mosto.

Il **saccarosio** è idrolizzato in glucosio e fruttosio durante la fermentazione e non esiste nei vini a meno che sia stato aggiunto fraudolentemente. Nelle uve è presente tra 2 e 5 g/L.

Gli **zuccheri minori** sono infermentescibili e hanno concentrazione media di 1 g/L. Tra questi abbiamo il ribulosio, sedoeptulosio, eritrosio, eritrulosio, altri vengono prodotti dall'idrolisi dei nucleotidi come il ribosio e il deossiribosio.

Il **D-Mannosio** è presente nelle piante e nel vino come mannoproteine e sono considerate uno dei principali polisaccaridi dei vini.

Il **D-Galattosio** appare libero in natura in piccole quantità e il contenuto sembra essere maggiore nei vini rossi fermentati a contatto con le bucce.

**L-Arabinosio** è presente nei batteri. Sia il contenuto di galattosio sia quello di arabinosio sono il risultato di vini prodotti da uve infettate da *Botrytis cinerea*.



I polisaccaridi che derivano dall'uva sono il risultato dell'idrolisi e della solubilizzazione di una parte delle sostanze pectiche nelle pareti e delle cellule della buccia e della polpa.

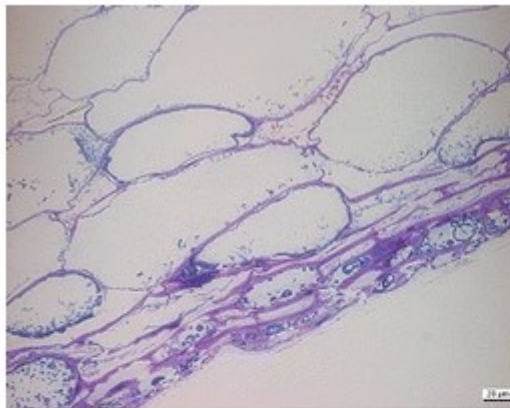
**Polisaccaridi:** La loro presenza nei vini è dovuta al contributo delle pareti cellulari dei microrganismi o degli acini d'uva durante la fermentazione alcolica o durante la vinificazione. Contribuiscono ad aumentare la sua viscosità e stabilità.

- **Le sostanze pectiche** (colloidi glucidici) sono i costituenti principali della parete cellulare e sono costituite da l'acido galatturonico (GalA) legati covalentemente. Nel passaggio dal mosto al vino, le sostanze pectiche vengono profondamente modificate per azione dell'enzima pectinasi, presente dell'uva o dagli enzimi industriali prodotti da *Aspergillus niger*, aggiunti durante la vinificazione.
- **I polisaccaridi esocellulari** dei microrganismi sono la seconda fonte di polisaccaridi nel vino. La quantità di polisaccaridi ceduti dal lievito dipende dal ceppo e dalle condizioni di fermentazione e di conservazione del vino. I vini da uve bottrizzate sono difficili da chiarificare. Il colloide responsabile di questo problema è il destrano che conferisce una consistenza viscosa ed oleosa.

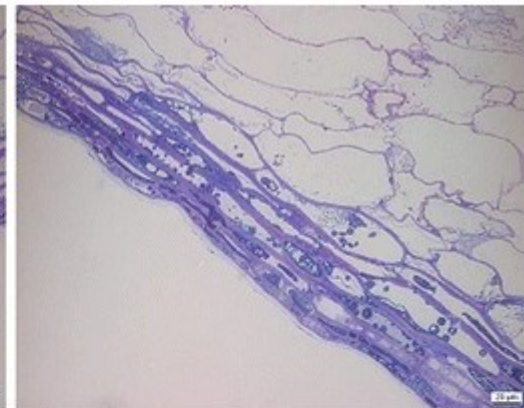
La buccia dell'acino è costituita da cellule dalla parete cellulare, sono costituite da emicellulosa, cellulosa e da sostanze pectiche, in grado di intrappolare una gran quantità di tannini, antociani, aromi e loro precursori, fondamentali per l'ottenimento di vini di qualità.

Le sostanze pectiche costituiscono invece la parte principale della sottile parete delle cellule della polpa, la quale è costituita da grandi cellule in grado di opporre una scarsa resistenza alla trasformazione meccanica dell'acino durante la vinificazione e formate da vacuoli cellulari contenenti principalmente zuccheri fermentescibili ed acidi organici.

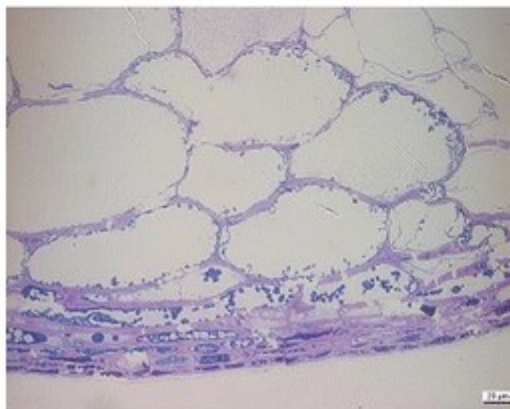
Differenze nella morfologia e nella composizione delle pareti cellulari della buccia e della polpa dell'uva (*Vitis vinifera* L.)



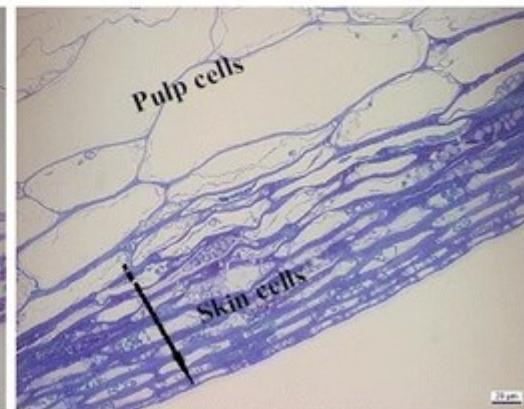
*Cabernet Sauvignon*



*Merlot*



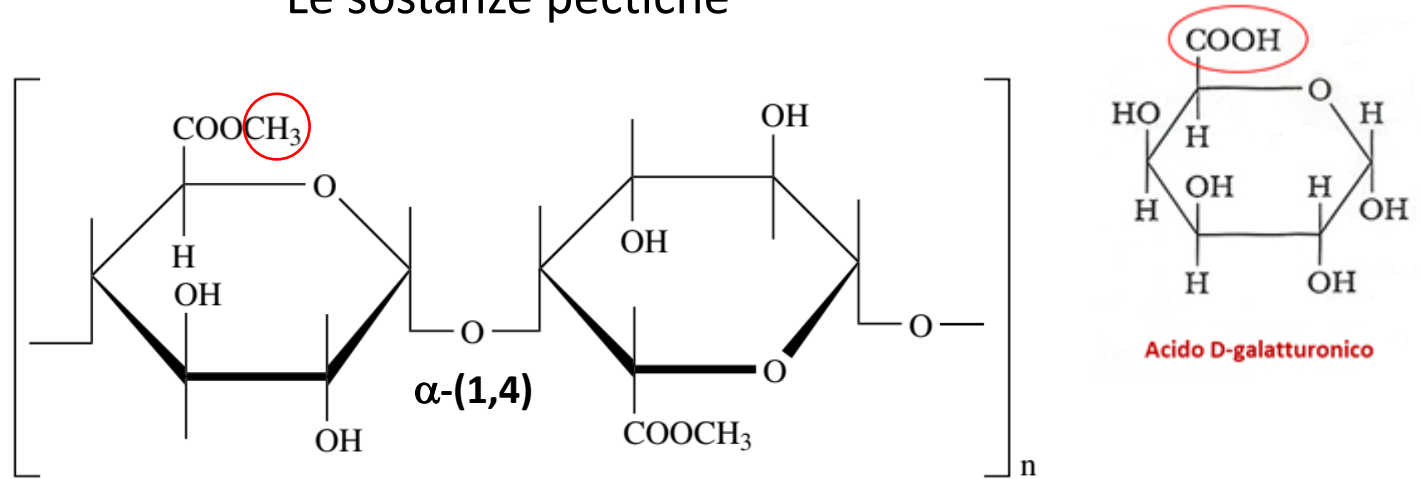
*Syrah*



*Monastrell J*

## Le sostanze pectiche

Struttura di base dell'omogalatturonano. Catene di molecole di acido galatturonico parzialmente metilato unite da legami  $\alpha$ -(1,4)

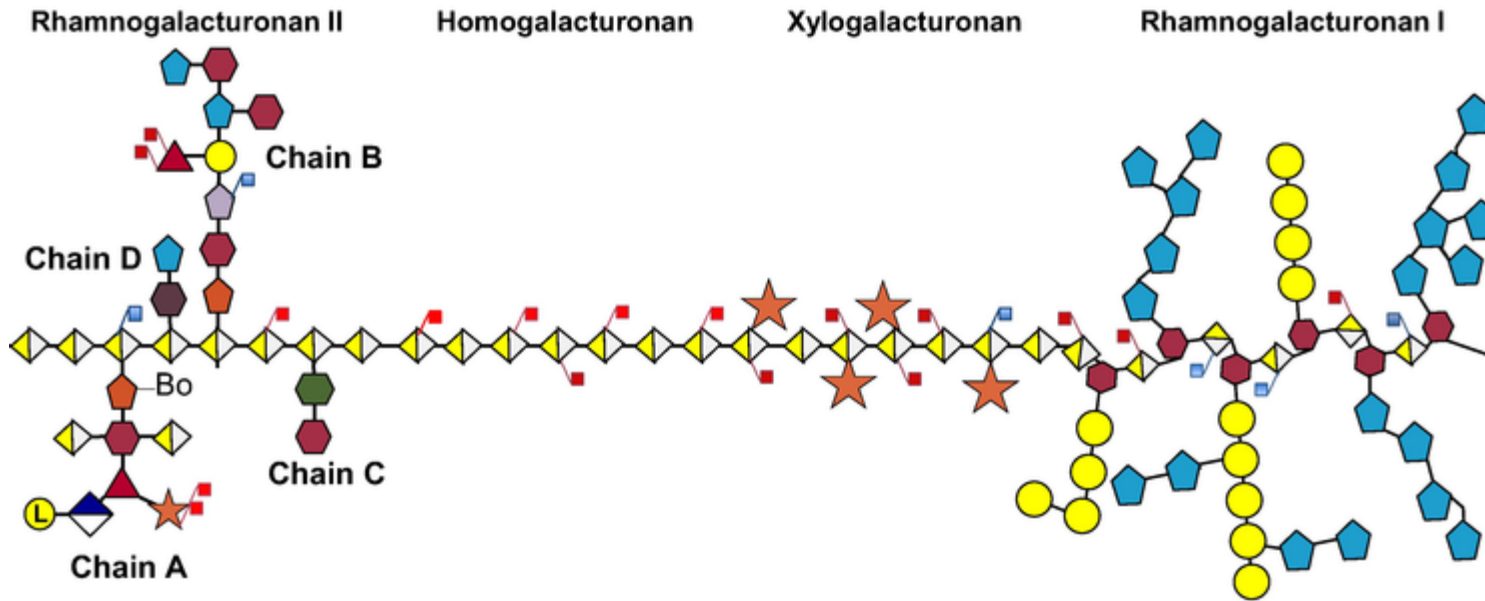



**Fig. 3.16.** Basic structure of  $\alpha$ -homogalacturane. Chain of partially methylated galacturonic acid units, linked by  $\alpha$ -(1,4)-type oside bonds

Queste sostanze sono assenti nel mosto da uve colpite da marciume perché sono idrolizzate dalle endopoligalatturonasi di *Botrytis cinerea*.

Le pectine nell'uva sana scompaiono per azione degli enzimi pectolitici endogeni o esogeni ovvero aggiunti dai viticoltori.

Alla fine della fermentazione alcolica non contengono più omogalatturonani.




 Galacturonic acid

 L-Rhamnose

 Apiose

 Fucose

 Glucuronic acid


 Xylose

Bo Borate


 Methyl groups (ester or ether)


 Aceric acid

 D-Galactose

 L-Galactose

 L-Arabinose

 3-deoxy-D-manno-octulosonic acid (Kdo)

 3-deoxy-D-lyxo-heptulosonic acid (Dha)

 Acetate groups

Principali costituenti della pectina:  
 omogalatturonani (HG)  
 ramnogalatturonani I (RG-I)  
 ramnogalatturonani II (RG-II)  
 xilogalatturonani (XG)

## Proprietà degli zuccheri nel vino

**Solubilità:** i monosaccaridi sono molto solubili in acqua e in solventi polari come alcoli, mentre la solubilità diminuisce all'aumentare del peso molecolare; quindi alcuni polisaccaridi sono totalmente insolubili.

**Sapore:** la dolcezza è la proprietà più caratteristica degli zuccheri solubili. Il saccarosio è la sostanza di riferimento, il fruttosio è più dolce e il glucosio è meno dolce del saccarosio. La dolcezza diminuisce all'aumentare del peso molecolare e gli oligosaccaridi superiori sono insapore.

Alle sostanze pectiche, spesso, è stato attribuito un ruolo di morbidezza e carattere corposo del vino, anche se non sono direttamente responsabili questi sensori.

## Proprietà degli zuccheri nel vino

**Cristallizzazione:** gli zuccheri possono cristallizzare facilmente e i cristalli sono generalmente stabili a temperatura ambiente. Gli zuccheri presenti nei vini sono a concentrazioni molto basse rimanendo solubili. I ramnagalatturonati I e II agiscono come inibitori della cristallizzazione del tartrato nel vino. L'inibizione naturale della cristallizzazione del tartrato a basse temperature è più marcata nei vini rossi rispetto ai bianchi. Questa differenza è dovuta all'effetto dei polifenoli che sono anche inibitori della cristallizzazione.

Gli zuccheri sono generalmente più abbondanti nei vini rossi rispetto ai bianchi perché stanno a contatto con le bucce dell'uva durante la fermentazione.

I vini invecchiati nelle botti presentano zuccheri coniugati ai polifenoli e anche i derivati dall'emicellulosa. La quantità di monosaccaridi, in particolare il galattosio, fruttosio e xilosio, possono variare durante l'invecchiamento a seconda del tipo di legno di quercia utilizzato.

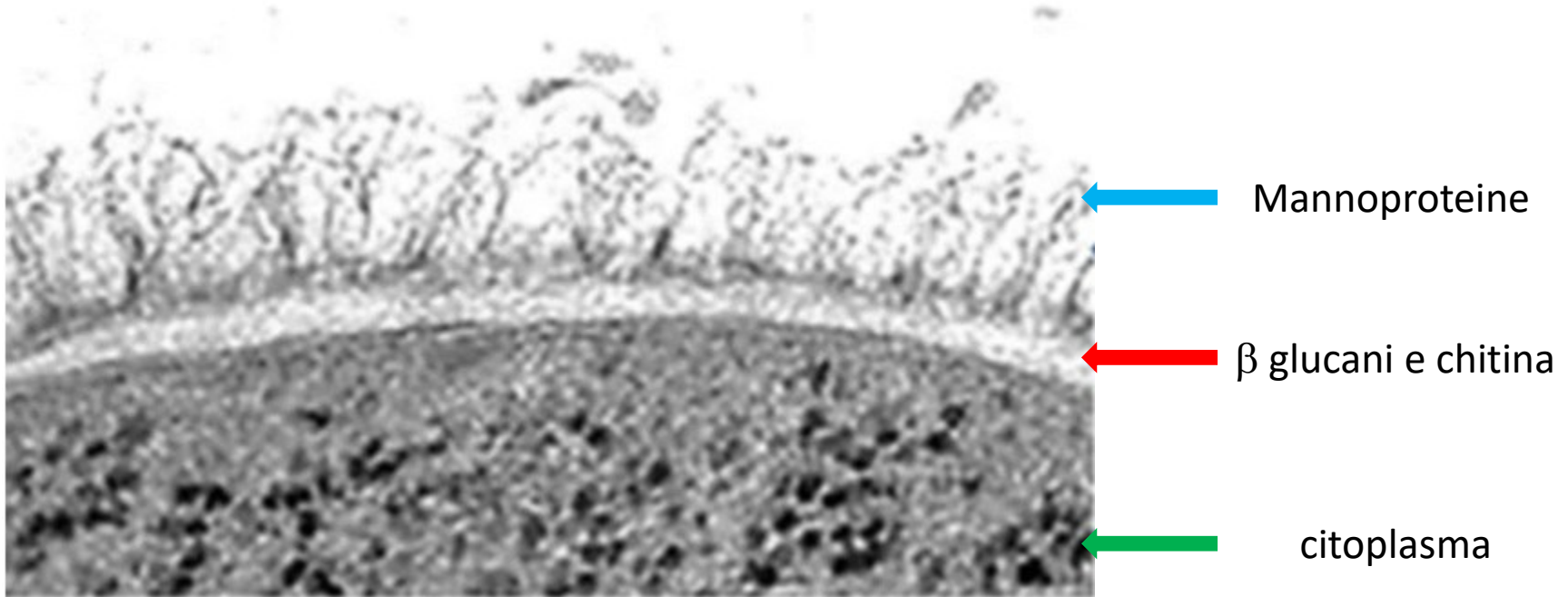
I dimeri di RG possono formare complessi di coordinazione con specifici cationi di e trivalenti come lo ione  $Pb^{2+}$ . Per questo motivo l'85-95% di piombo nel vino è sotto forma di un complesso stabile con il ramnagalatturonano.

# Polisaccaridi esocellulari derivati dai lieviti

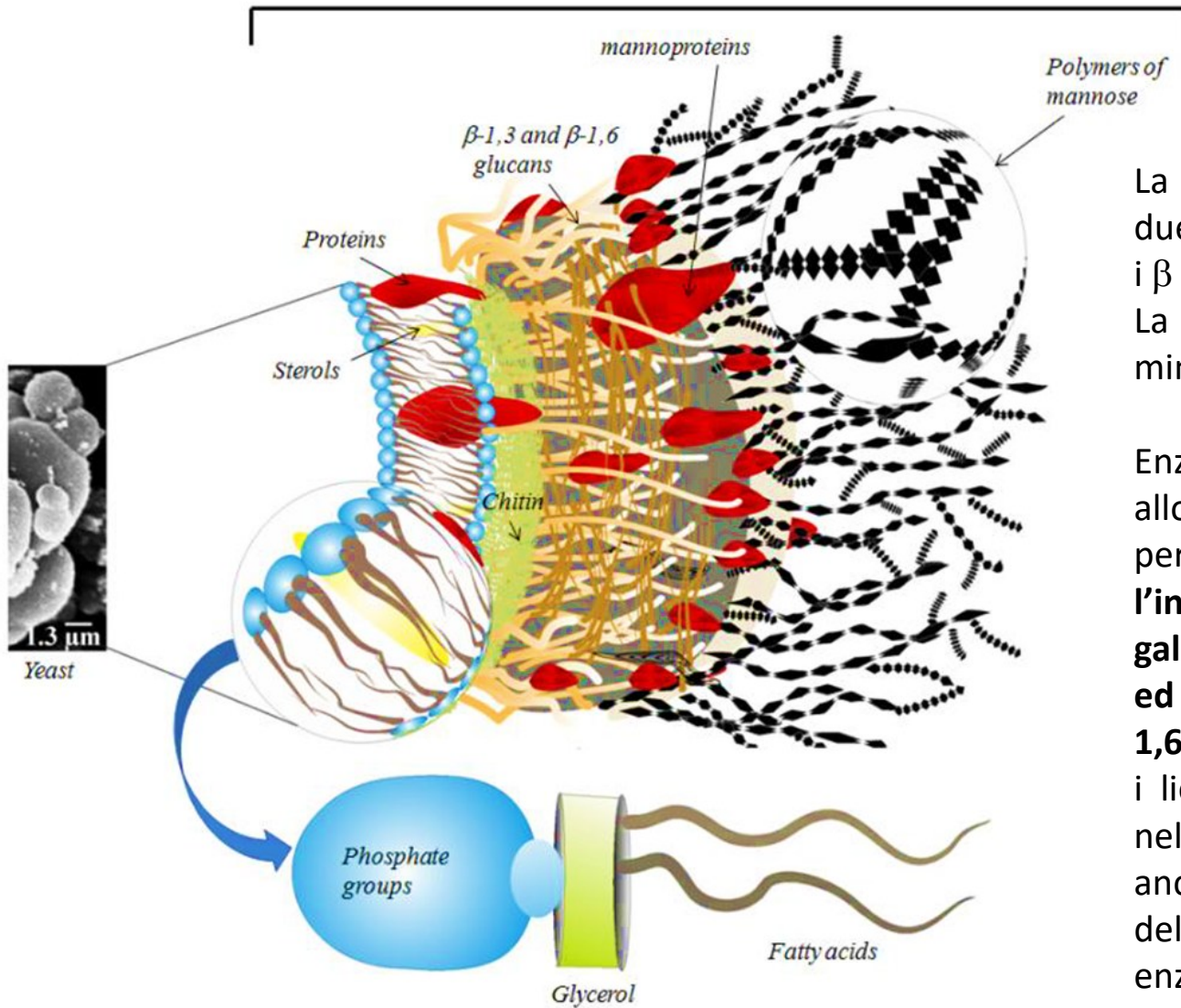
La parete del lievito è formata da due componenti principali:

- $\beta$ -glucani
- Mannoproteine

La chitina è presente in misura minore.



YEAST CELL WALL  
*Saccharomyces cerevisiae*



**Figure 4.** Structure of *Saccharomyces cerevisiae* cell wall.

La parete del lievito è formata da due componenti principali: i  $\beta$  glucani e le mannoproteine. La chitina è presente in misura minore.

Enzimi associati alla parete o alloggiati nello spazio periplasmatico:

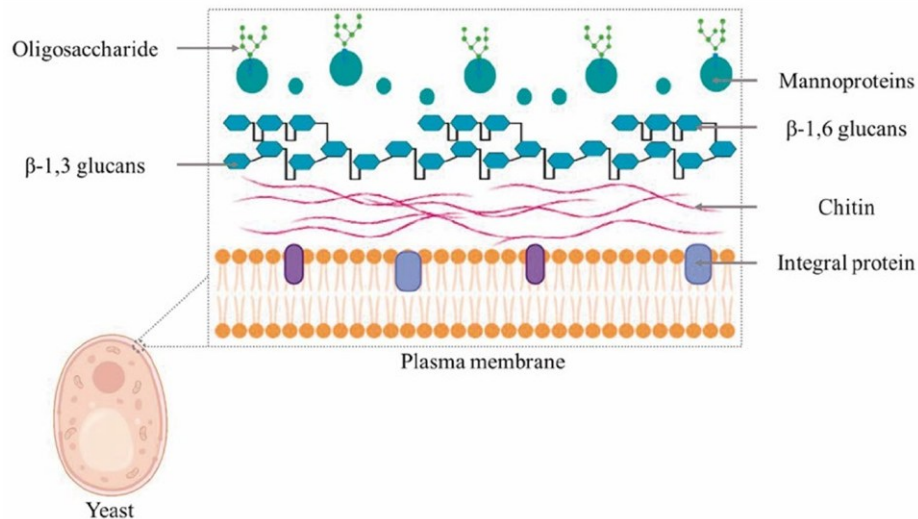
**l'invertasi, la  $\beta$  glucosidasi, l' $\alpha$  galattosidasi, la trealasi, le endo ed eso  $\beta$  glucanasi del tipo 1,3 e 1,6.**

i lieviti morti possiedono ancora nella loro parete la  $\beta$  glucanasi anche parecchi mesi dopo la fine della fermentazione. Questi enzimi intervengono nell'autolisi della parete nel corso della conservazione dei vini.

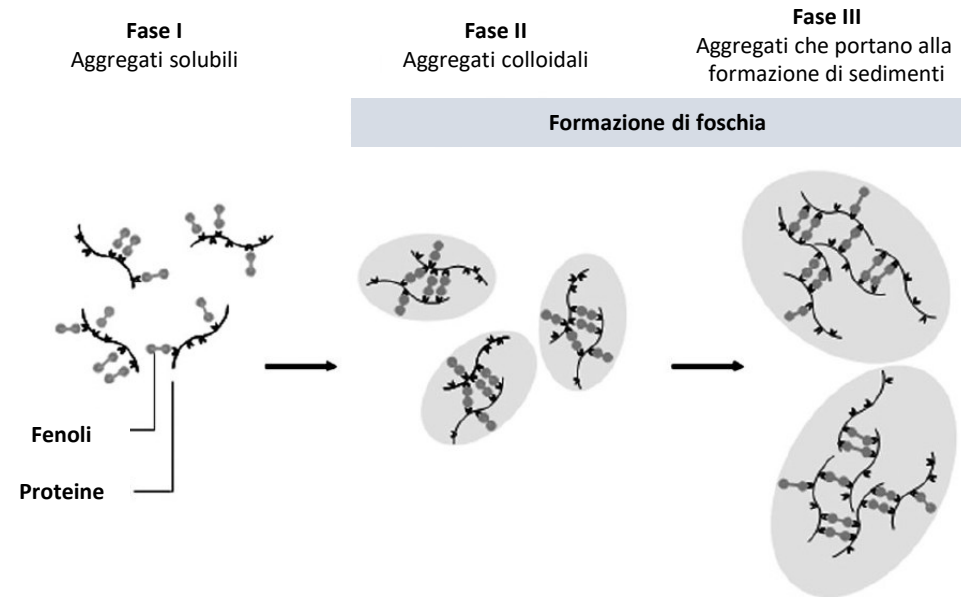




# Le mannoproteine sono i principali costituenti della parete cellulare del lievito



Cristian Machuca et al. Yeast β-Glucans as Fish Immunomodulators: A Review. *Animals* 2022, 12(16), 2154; <https://doi.org/10.3390/ani12162154>



Caterina Dinnella, Annamaria Recchia, Giovanna Fia, Mario Bertuccioli and Erminio Monteleone. Saliva Characteristics and Individual Sensitivity to Phenolic Astringent Stimuli. *Chem. Senses* 34: 295–304, 2009 [doi:10.1093/chemse/bjp003](https://doi.org/10.1093/chemse/bjp003)

Sono composte da un oligosaccaride, formato da unità di mannosio e in misura minore di glucosio, legato a una proteina di diverso peso molecolare.

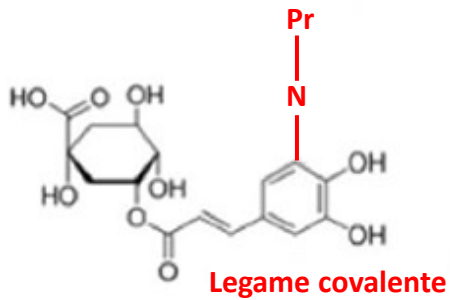
Il vino si arricchisce di mannoproteine nel corso dei processi di autolisi.

L'interazione colloidale tra le mannoproteine e i polifenoli attenuerà la sensazione di astringenza dei vini.

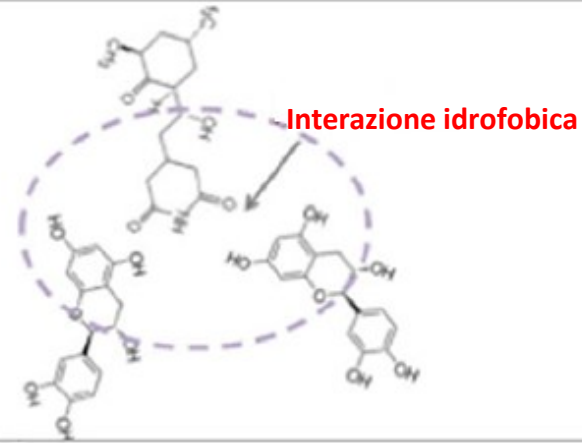
Le mannoproteine stabilizzano gli antociani proteggendoli dai fenomeni di precipitazione colloidale e permette ai vini di conservare più a lungo il loro potenziale aromatico.

# Chimica delle interazioni

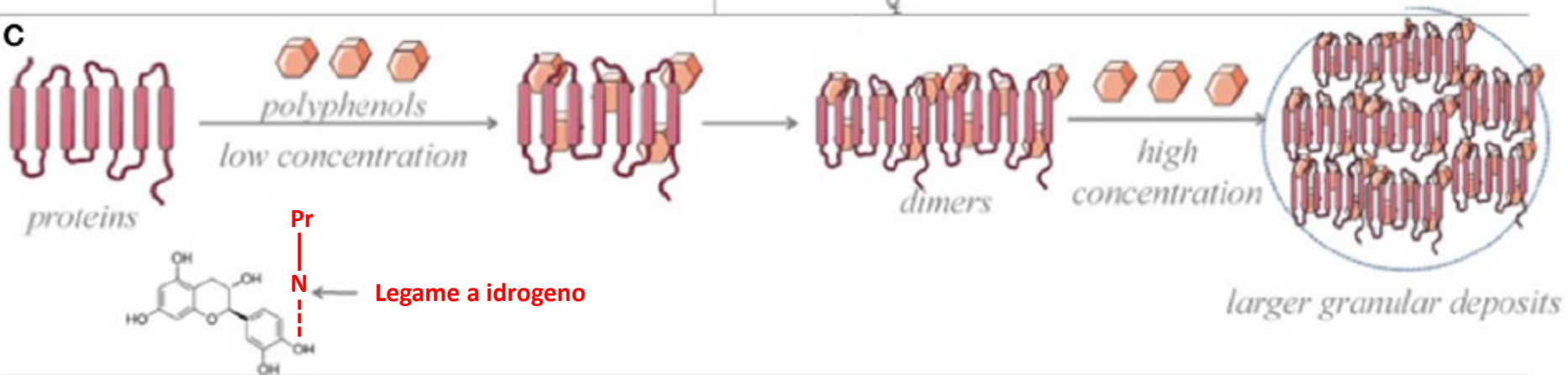
A



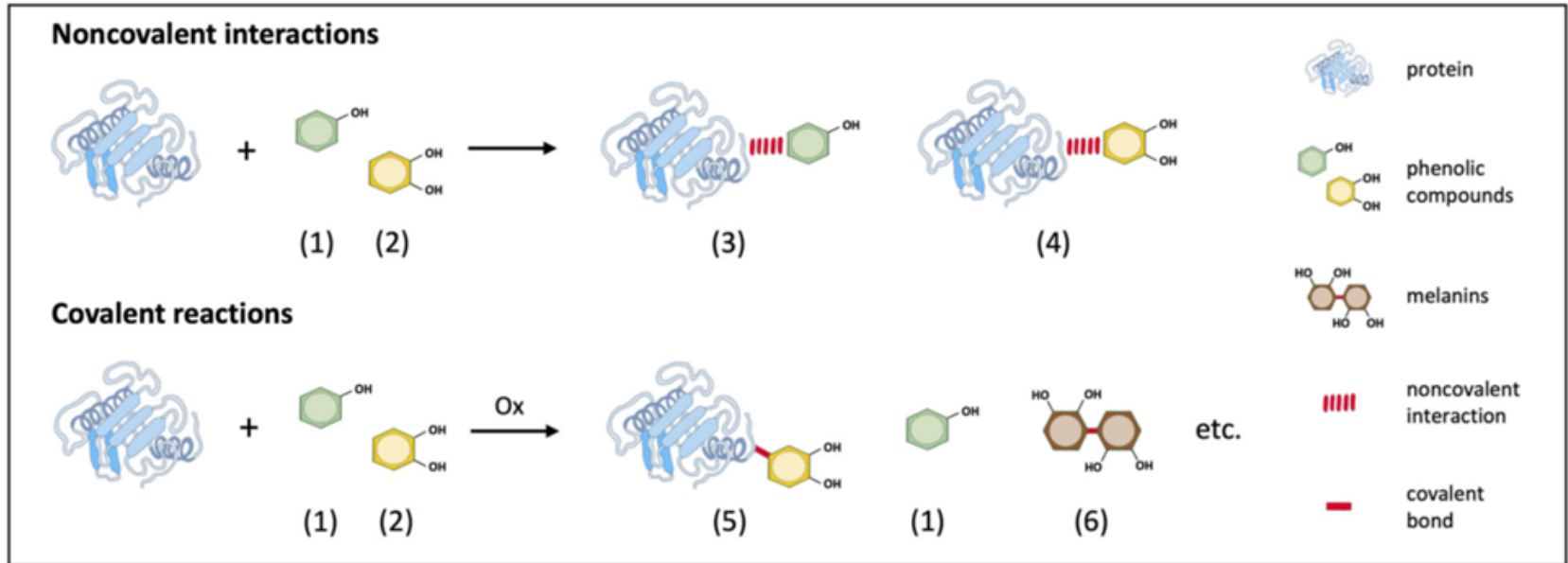
B



C



# Schema delle interazioni covalenti e non covalenti tra proteine e composti fenolici

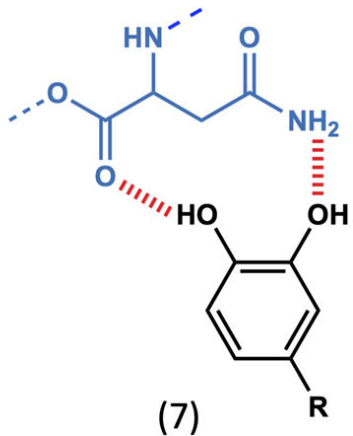


I fenoli sono identificati in due gruppi:

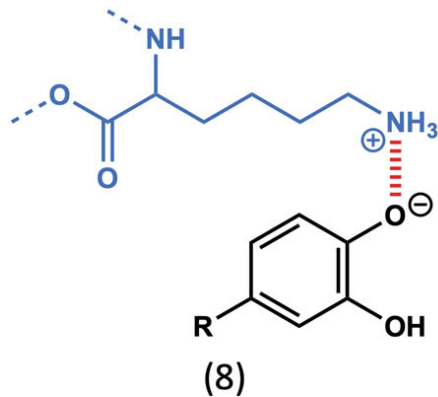
- Monoidrossi, in grado di interagire in modo non covalente
- O-diidrossi, in grado di interagire in modo non covalente e di formare legami covalenti attraverso la formazione di o-chinoni.

# Principali interazioni non covalenti tra proteine e composti fenolici

## Hydrophilic interactions

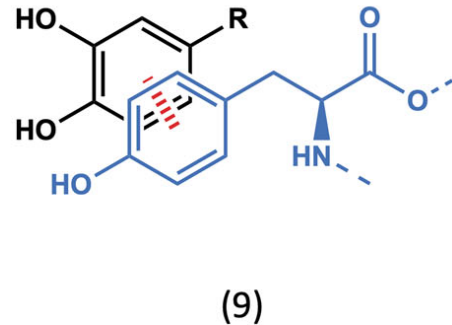


hydrogen bonds

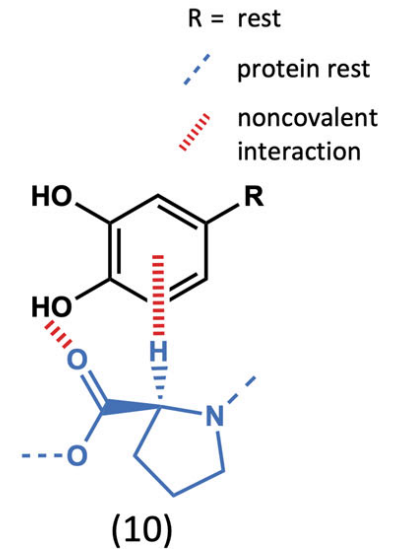


ionic/electrostatic interactions

## Hydrophobic interactions



$\pi$ - $\pi$  stacking



CH- $\pi$  stacking (in combination with hydrogen bonds)

# Le reazioni di ossidazione sono alla base delle reazioni covalenti proteina-fenolo

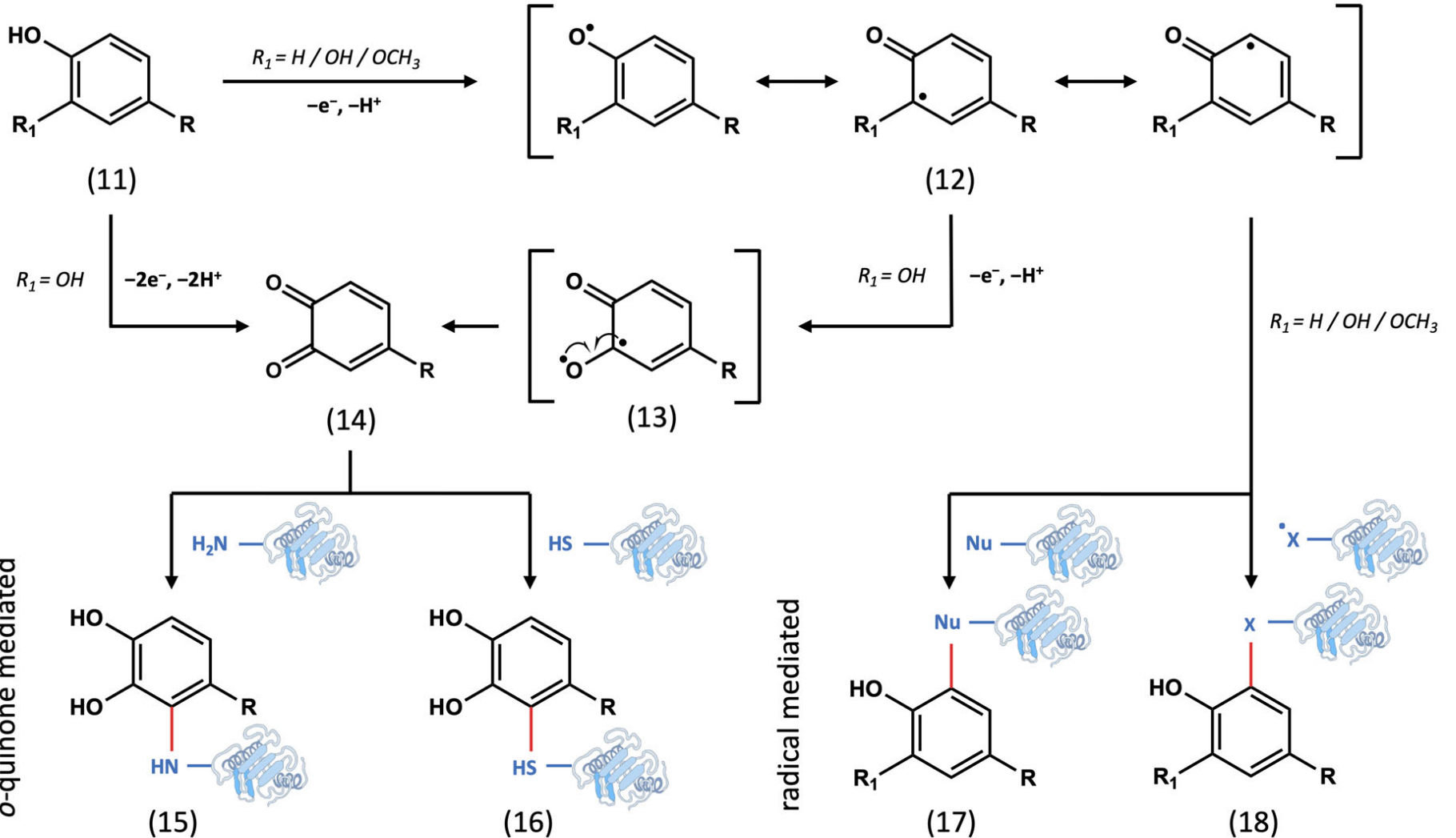


protein

R = rests

Nu = nucleophile

X = crosslinking position



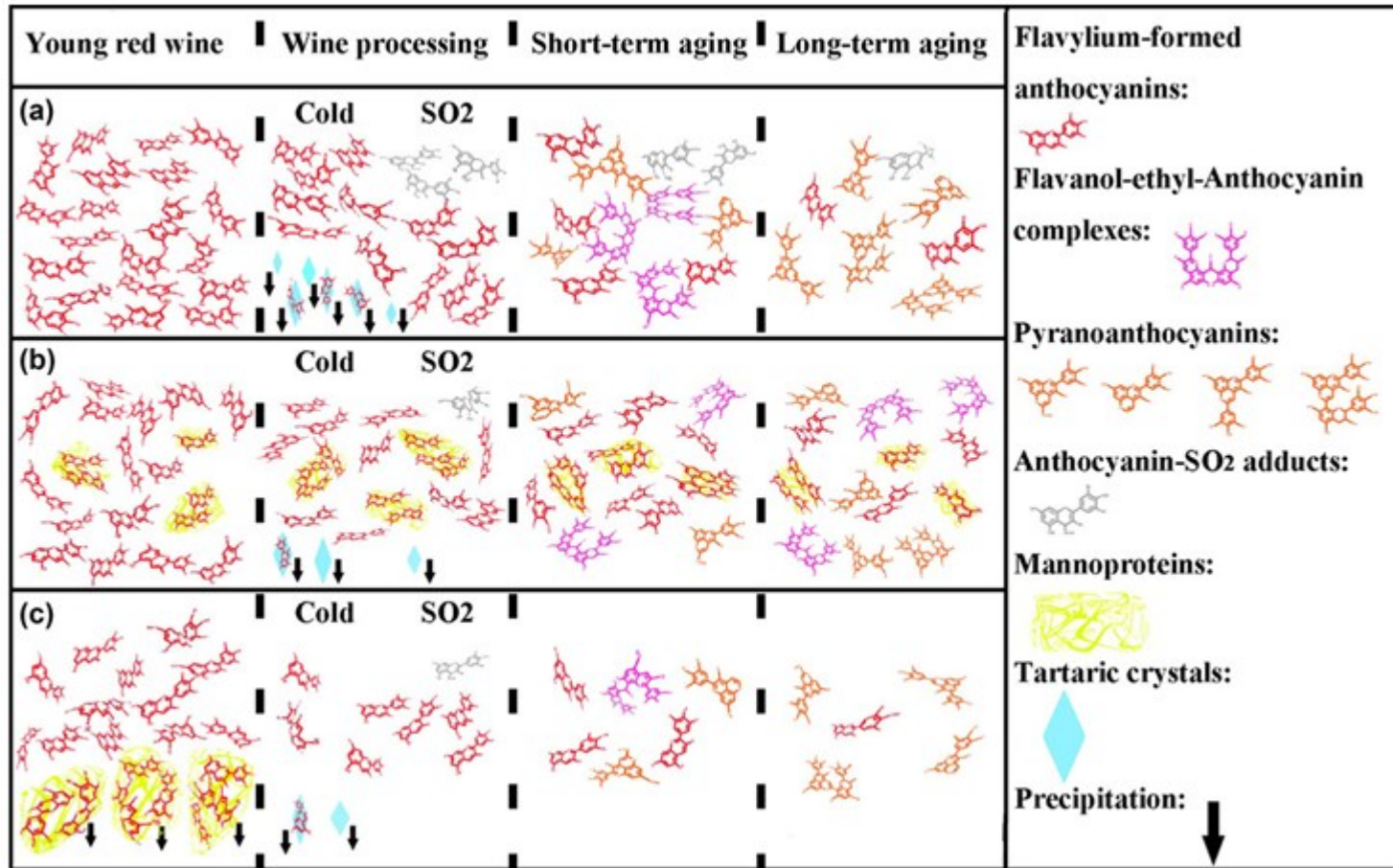
# Effetti delle mannoproteine sul colore del vino rosso

Evoluzione del colore nei vini rossi durante la vinificazione.

Il trattamento a freddo e l'aggiunta di SO<sub>2</sub> portano alla diminuzione degli antociani e con l'invecchiamento formano complessi viola (flavanolo-etil-antociani) e arancioni (piranoantociani).

Protezione del colore conferiti dalle mannoproteine di peso molecolare piccolo e medio.

Deterioramento del colore a causa delle mannoproteine ad alto peso molecolare, queste formano complessi con i polifenoli con conseguente precipitazione.



# Effetti delle mannoproteine sull'astringenza del vino

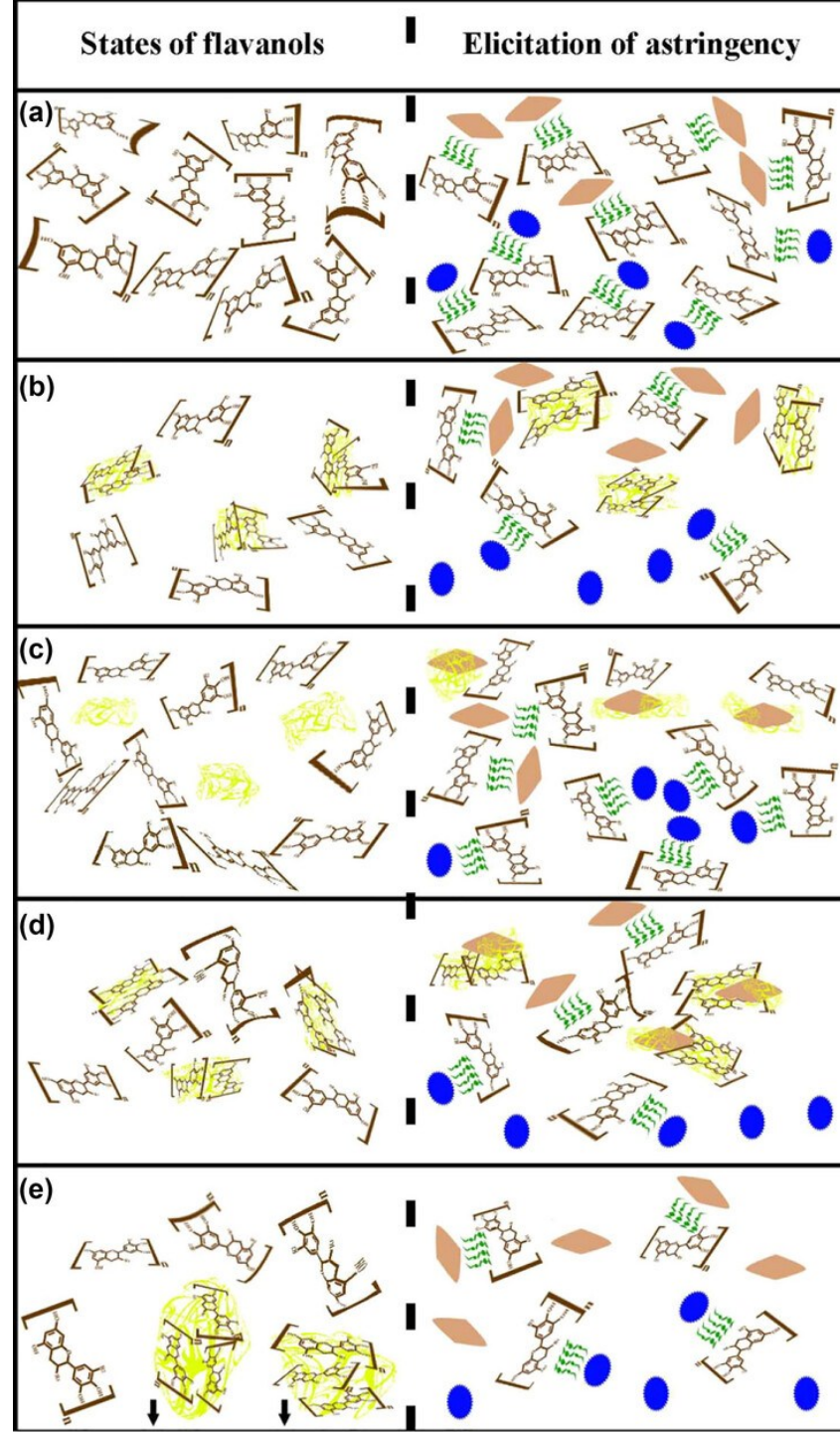
Astringenza è dovuta alle interazioni dei flavanoli con le proteine salivari e le cellule orali.

Riduzione dell'astringenza del vino conferita dalle mannoproteine a causa di un primo meccanismo competitivo dove le mannoproteine interagiscono con alcuni flavanoli per diminuire l'entità delle interazioni flavanolo-proteine salivari o flavanolo-cellula orale.

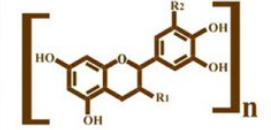
Riduzione dell'astringenza del vino conferita dalle mannoproteine a causa di un secondo meccanismo competitivo dove le mannoproteine interagiscono con alcune proteine salivari per diminuire l'entità delle interazioni flavanolo-proteine salivari.

Riduzione dell'astringenza del vino conferita dalle mannoproteine a causa di meccanismo associativo dove le mannoproteine interagiscono con alcune proteine salivari e con i flavanoli per formare complessi ternari solubili che possono mantenere la lubrificazione della superficie orale.

Riduzione dell'astringenza del vino conferita dalle mannoproteine a causa di un meccanismo di precipitazione, i complessi mannoproteine-flavanoli formati precipitano per il loro elevato peso molecolare e per la poca solubilità, diminuendo i flavanoli nel vino.



## Flavanol oligomers/polymers:



## Mannoproteins:



## Salivary proteins:



## Oral cells:



## MP-Flavanol binary complexes:



## MP-SP binary complexes:



## MP-Flavanol-SP ternary complexes:



## Astringency:



## Precipitation:



Siyu Li et al. Yeast mannoproteins: Organoleptic modulating functions, mechanisms, and product development trends in winemaking. Food Frontiers. 2023; 4:1091–1126. [wileyonlinelibrary.com/journal/fft2](https://www.wileyonlinelibrary.com/journal/fft2)



# Effetti delle mannoproteine sul rilascio di composti aromatici nei vini

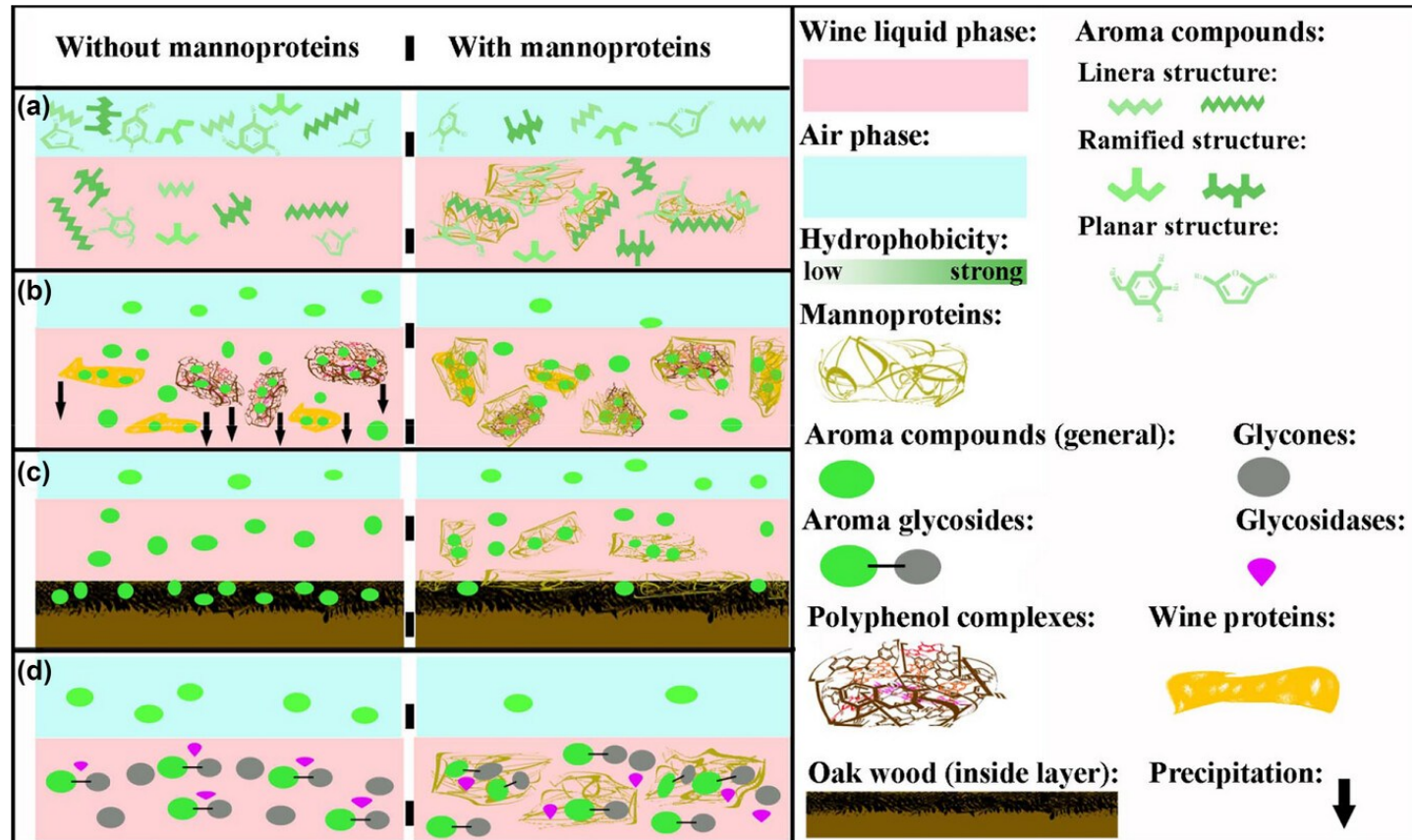
Confronto tra i coefficienti di ripartizione gas/liquido di diversi composti aromatici (CA).

In presenza di mannoproteine i CA con elevata idrofobicità o struttura planare, possono interagire e rimanere intrappolati nel complesso mannoproteina/CA.

La perdita dei CA a causa delle precipitazioni dei complessi polifenoli/proteine può diminuire in presenza di mannoproteine perché stabilizza tali complessi del vino.

Durante l'invecchiamento del vino i CA possono essere assorbiti dal legno di quercia. Le mannoproteine competono con il legame tra legno/CA riducendone l'assorbimento.

Le mannoproteine possono interagire con i precursori aromatici glicosilati e con gli enzimi glicosidasi riducendo le attività enzimatiche e l'idrolisi dei CA.



# I glucani rappresentano circa il 60% del peso secco della parete dei lieviti

il  $\beta$ -1,6 glucano è presente in forma molto ramificata nella parete cellulare. Viene sintetizzato nel citoplasma e trasportato alla membrana cellulare.

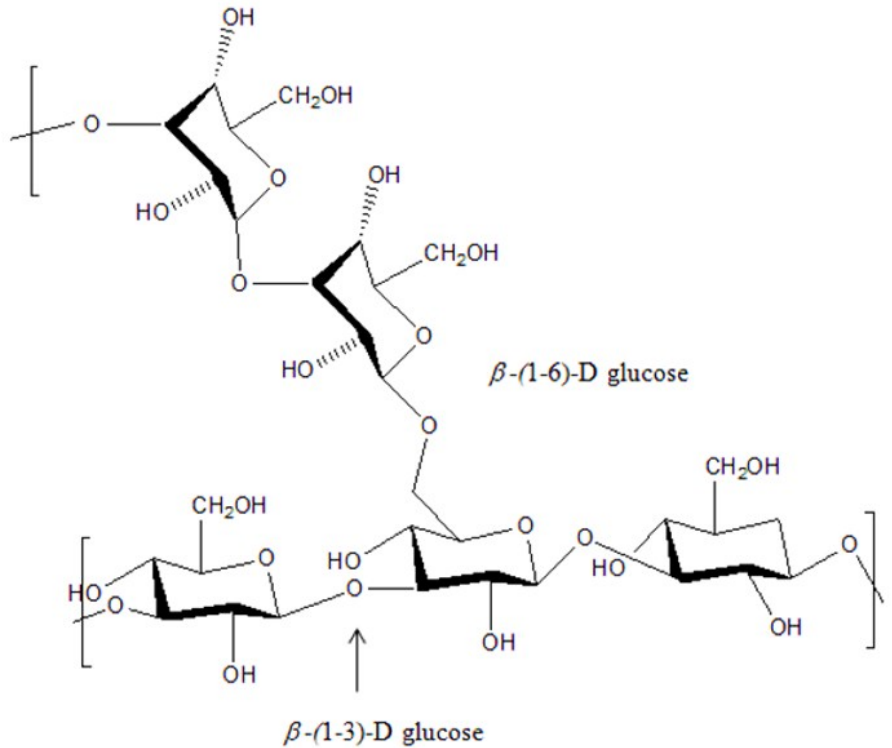
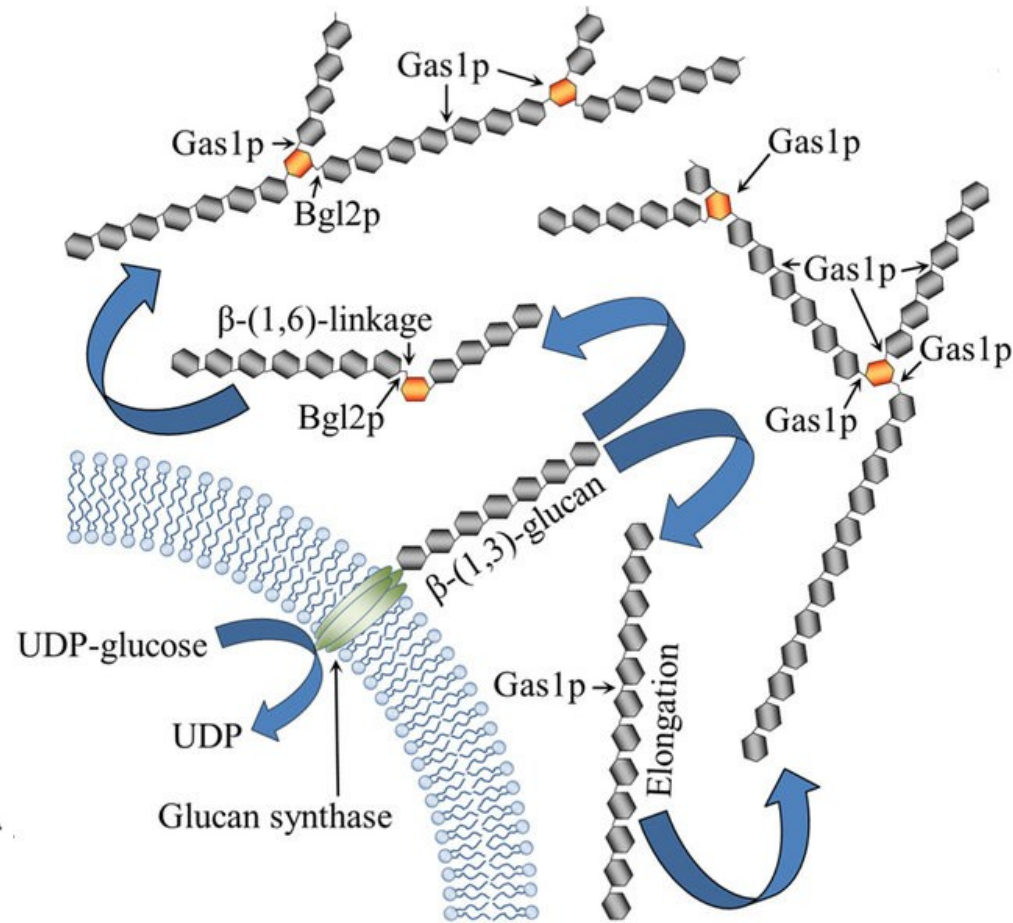


Figure 5. Yeast  $\beta$ -Glucan.



I  $\beta$ -1,3-glucani lineari corti sono sintetizzati da un complesso glucano sintasi legato alla membrana plasmatica utilizzando il glucosio UDP come substrato, entrano nello spazio della parete cellulare e subiscono un ulteriore allungamento oppure una ramificazione.

Nataly Talavera, Marcos Navarro, Ángela B. Sifontes, Yraida Díaz Héctor Villalobos, Gustavo Niño-Vega, Alpidio A. Boada-Sucre and Ismael González. Green synthesis of nanosized vanadium pentoxide using *Saccharomyces cerevisiae* as biotemplate Recent Res. Devel. Mat. Sci., 10 (2013): 89-102

Aimanianda V, Simenel C, Garnaud C, Clavaud C, Tada R, Barbin L, Mouyna I, Heddergott C, Popolo L, Ohya Y, Delepierre M, Latge J. 2017. The dual activity responsible for the elongation and branching of  $\beta$ -(1,3)-glucan in the fungal cell wall. mBio 8:e00619-17.

## Polisaccaridi derivati da *Botrytis cinerea*

**Table 3.6.** Polysaccharide content of juice from healthy grapes and grapes affected by *Botrytis cinerea* (mg/l) (Dubourdieu, 1978)

	Glucane	Homogalacturonan	Other polysaccharides
Juice from healthy grapes	0	670	340
Juice from grapes affected by rot	387	0	627

Il glucano costituisce per *Botrytis* una riserva esocellulare di zucchero.

Negli acini ammuffiti il glucano è localizzato sotto l'epidermide delle bucce, di conseguenza i trattamenti meccanici della vendemia (pigiatura) danneggiano la buccia dell'uva ammuffita favorendo la dispersione del glucano e i vini diventano difficili da chiarificare.

# Zuccheri per la birrificazione

- Quando si produce la birra è possibile ricorrere all'aggiunta di zuccheri che, oltre a contribuire ad incrementare il tenore alcolico finale, possono influenzare in maniera netta le caratteristiche organolettiche della bevanda.
- È sempre utile utilizzare non oltre il 5-10%.



---

Il **Miele** contiene in media l'80 – 85% di zuccheri fermentabili e può contribuire alle caratteristiche sensoriali particolari in virtù dell'essenza da cui deriva.

---

Lo **zucchero grezzo** è meno raffinato dello zucchero da cucina, con tenori in saccarosio del 90-95%, l'influenza le proprietà organolettiche a favore del tenore alcolico.

---

Lo **sciropo d'acero** l'influenza il sapore che varia in funzione del livello di caramellizzazione.

---

Il **caramello** che deriva dal riscaldamento a temperature prossime ai 200°C dello zucchero e determina la formazione di colorazione ed aroma tipici.

---

La **melassa** è un sottoprodotto dell'industria degli zuccheri e conferisce un aroma riconoscibile e delicato.