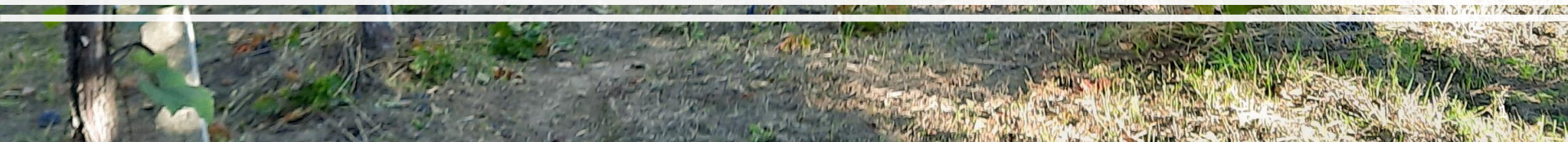




Ruolo dei metaboliti secondari nelle piante



Metaboliti secondari identificati nelle piante superiori

- I metaboliti secondari comprendono una varietà di strutture chimiche molto più variegata, di quanto non si osservi tra i metaboliti primari e, apparentemente, non sono coinvolte nei metabolismi basilari per lo sviluppo delle piante, come fotosintesi e respirazione.
- Questa diversità di strutture chimiche è il risultato di un processo di selezione delle piante per la sopravvivenza nell'ambiente.
- Una caratteristica dei metaboliti secondari è il loro accumulo in concentrazione relativamente elevate, spesso in organi che non li producono. Di conseguenza si rende necessario il loro trasporto a lunga distanza via floema o xilema.
- Le sostanze idrofiliche vengono accumulate nei vacuoli, mentre le sostanze lipofiliche si ritrovano nella cuticola, nel latex, nei dotti resinosi o in cellule oleaginose.



La capacità di sintetizzare composti fenolici è stata acquisita dalle piante nel corso dell'evoluzione, le quali richiedono la messa in atto di meccanismi di adattamento al fine di garantire la sopravvivenza.



I composti fenolici sono tra i metaboliti secondari più diffusi nelle piante:

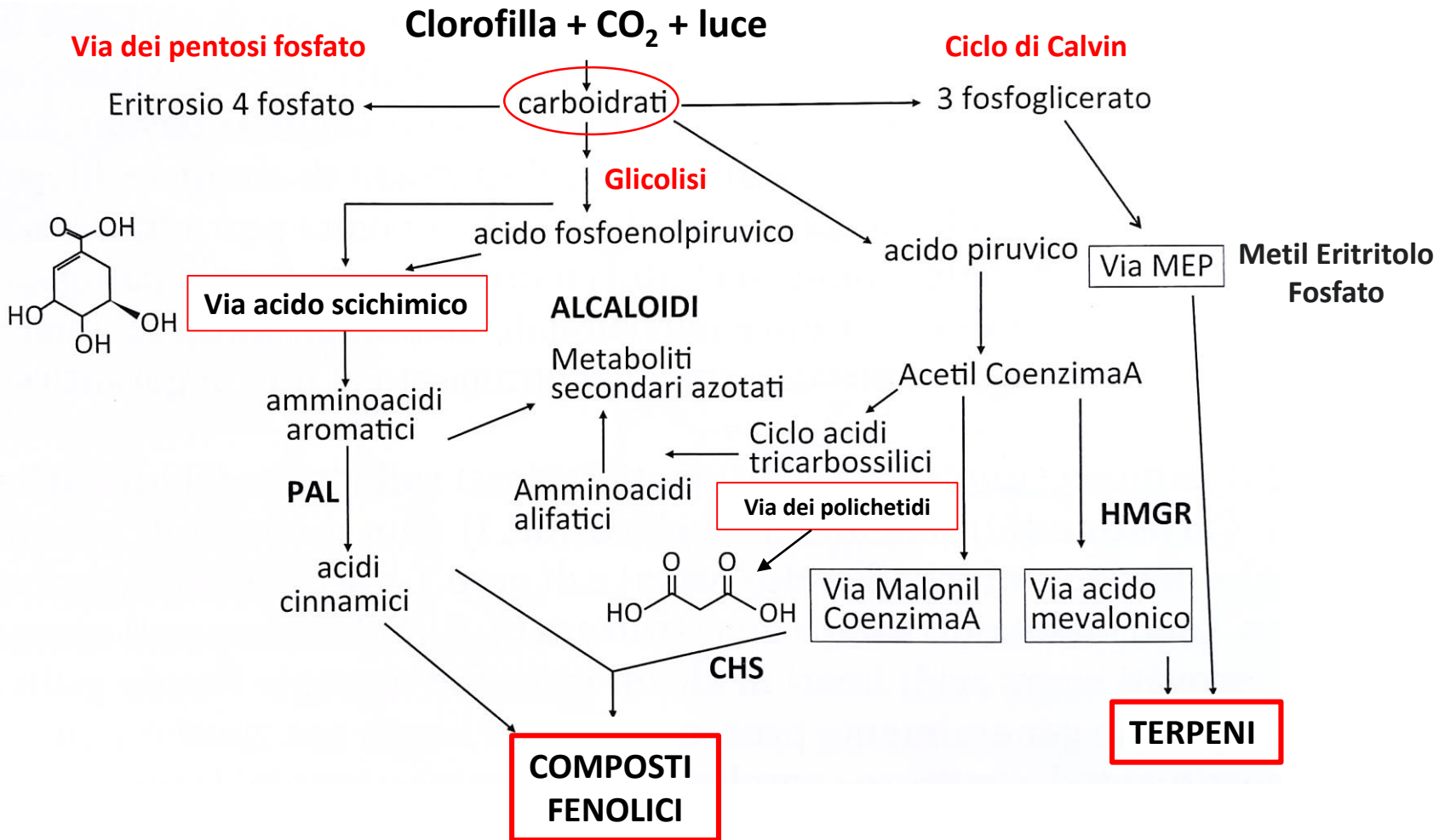
- Le foglie e frutti delle piante vascolari contengono esteri, amidi e glicosidici di acidi idrossicinnamici, flavonoidi glicosilati, specialmente flavoni e flavonoli e proantocianidine.



- I polimeri fenolici come la lignina, la suberina e la sporopollenina sono presenti nelle spore e nei granuli di polline.

- I termini fenoli e polifenoli possono essere definiti da un punto di vista chimico come composti caratterizzati dalla presenza di almeno un anello aromatico con uno (fenoli) o più (polifenoli) sostituenti ossidrilici.

Come regola generale il termine fenoli deve essere usato per riferirsi a metaboliti naturali secondari derivanti biosinteticamente dal metabolismo dello scichimato/fenilpropanoidi che fornisce direttamente fenilpropanoidi o dalla via polichetidica acetato/malonato che può produrre fenoli semplici o da entrambi. Queste vie producono una vasta gamma di strutture monomeriche e polimeriche che coprono una gamma molto ampia di ruoli fisiologici nelle piante.



I composti fenolici sono stati raggruppati in classi sulla base del loro scheletro base

I composti fenolici sono raggruppati in classi sulla base del loro scheletro base.

Gli acidi fenolici, derivati dall'acido benzoico, sono metaboliti aventi una struttura C6-C1.

Alcuni acidi fenolici possono essere ritrovati come acidi liberi in svariati frutti come l'acido gallico, oppure sono generalmente presenti in forma legata con zuccheri od acidi organici o come costituenti di strutture complesse quali lignine e tanni idrolizzabili.

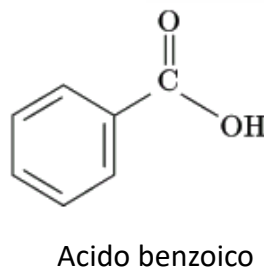
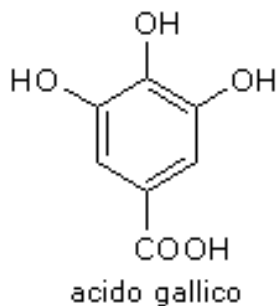


TABELLA 14.1. Metaboliti secondari identificati nelle piante superiori.

Tipo di metabolita secondario		
Composti azotati	Composti non azotati	
Alcaloidi	Terpeni	Emiterpeni (C ₅)
Amminoacidi non proteici		Monoterpeni (C ₁₀)
Ammine		Sesquiterpeni (C ₁₅)
Glicosidi cianogenici		Diterpeni (C ₂₀)
Lectine		Sesterterpeni (C ₂₅)
Glucosinolati		Triterpeni (C ₃₀)
		Politerpeni (> C ₃₀)
	Polichetidi	Fenoli semplici, benzochinoni (C ₆)
		Acidi fenolici, aldeidi fenoliche (C₆-C₁)
		Acetofenoni, acidi fenilacetici (C ₆ -C ₂)
		Acidi idrossicinnamici, cumarine, fenilpropani, cromoni (C ₆ -C ₃)
		Naftochinoni (C ₆ -C ₄)
		Xantoni (C ₆ -C ₁ -C ₆)
		Stilbeni, antrachinoni (C ₆ -C ₂ -C ₆)
		Flavonoidi, isoflavonoidi, neoflavonoidi (C ₆ -C ₃ -C ₆)
		Bi-, triflavonoidi, proantocianidine dimere, trimere [(C ₆ -C ₃ -C ₆) _{2,3}]
		Lignani, neolignani [(C ₆ -C ₃) ₂]
	Lignine [(C ₆ -C ₃) _n]	
	Melanine catecoliche, florotannini [(C ₆) _n]	
	Tannini condensati [(C ₆ -C ₃ -C ₆) _n]	

I composti fenolici sono stati raggruppati in classi sulla base del loro scheletro base

La struttura base dei flavonoidi si basa su uno scheletro C₆-C₃-C₆ (anello A-C-B).

A seconda della posizione del legame tra l'anello B e l'anello C, questo gruppo di prodotti naturali si suddivide in tre sottoclassi:

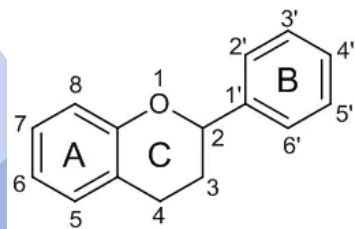
- flavonoidi propriamente detti (anello C si lega all'anello B con il C2);
- isoflavonoidi (anello C si lega all'anello B con il C3);
- neoflavonoidi (anello C si lega all'anello B con il C4).

I bi-tri-flavonoidi, insieme alle proantocianidini costituiscono le due principali classi di strutture C₆-C₃-C₆ complesse.

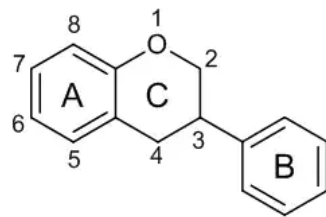
Gli xantoni (C₆-C₁-C₆) rappresentano una classe di composti fenolici la cui distribuzione è limitata a poche famiglie.

Gli stilbeni hanno struttura C₆-C₂-C₆ e rappresentano una classe di composti fenolici abbastanza diffusa nel regno vegetale.

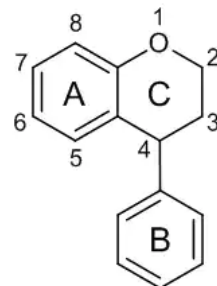
Polichetidi	Fenoli semplici, benzochinoni (C ₆)
	Acidi fenolici, aldeidi fenoliche (C ₆ -C ₁)
	Acetofenoni, acidi fenilacetici (C ₆ -C ₂)
	Acidi idrossicinnamici, cumarine, fenilpropani, cromoni (C ₆ -C ₃)
	Naftochinoni (C ₆ -C ₄)
	Xantoni (C ₆ -C ₁ -C ₆)
	Stilbeni, antrachinoni (C ₆ -C ₂ -C ₆)
	Flavonoidi, isoflavonoidi, neoflavonoidi (C ₆ -C ₃ -C ₆)
	Bi-, triflavonoidi, proantocianidine dimere, trimere [(C ₆ -C ₃ -C ₆) _{2,3}]
	Lignani, neolignani [(C ₆ -C ₃) ₂]
Lignine [(C ₆ -C ₃) _n]	
Melanine catecoliche, florotannini [(C ₆) _n]	
Tannini condensati [(C ₆ -C ₃ -C ₆) _n]	



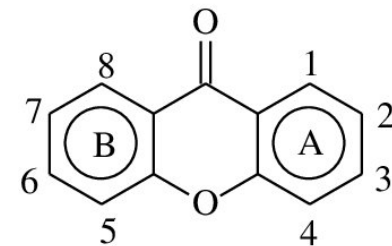
flavonoidi



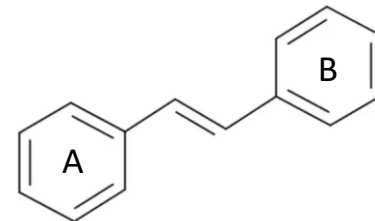
isoflavonoidi



neoflavonoidi



xantone



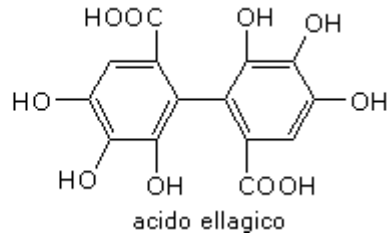
stilbene

Tannini

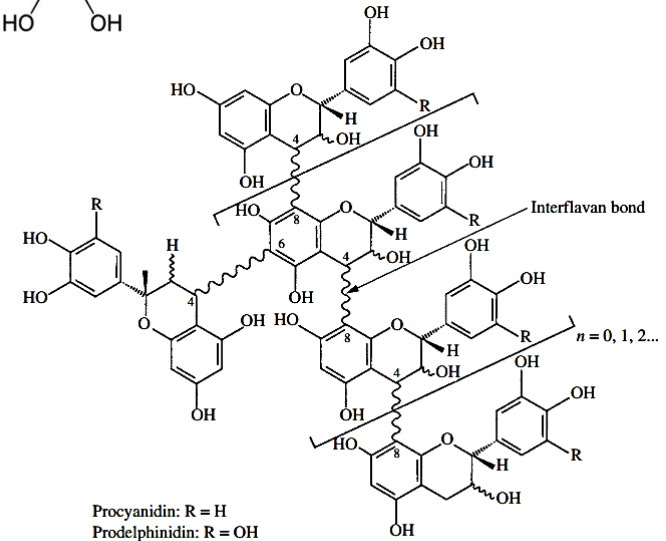
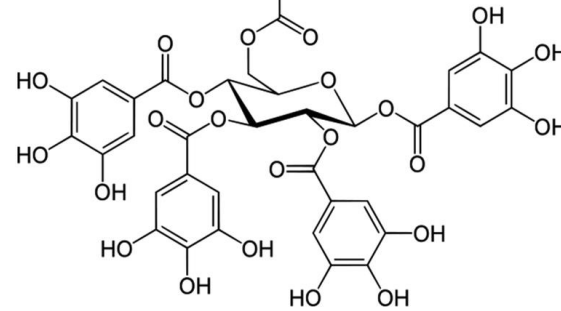
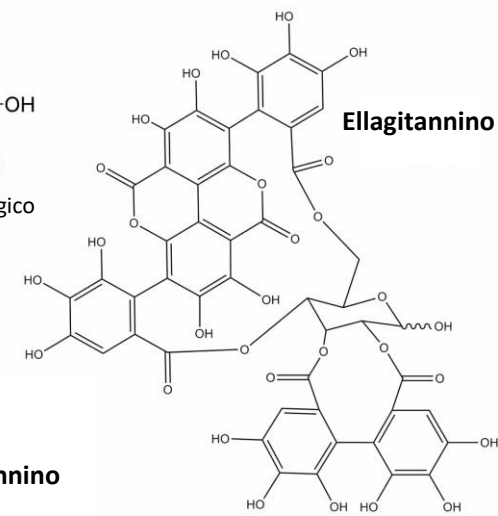
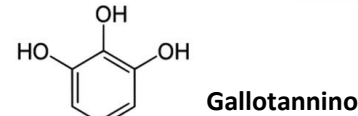
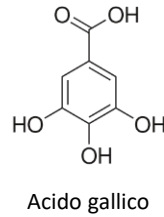
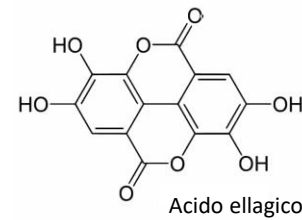
Tannini sono composti fenolici di massa molecolare relativamente elevata che sono in grado di formare complessi con carboidrati e proteine.

Nelle piante si ritrovano due tipi:

- Tannini idrolizzabili costituiti da una frazione glucidica, i cui ossidrili sono esterificati con l'acido gallico ed ellagico.



- Tannini condensati (proantocianidine) si chiamano condensati perché derivano dalla condensazione di flavandioli tramite legami C-C. Sono polimeri di flavan 3-oli o catechine (C6-C3-C6)_n

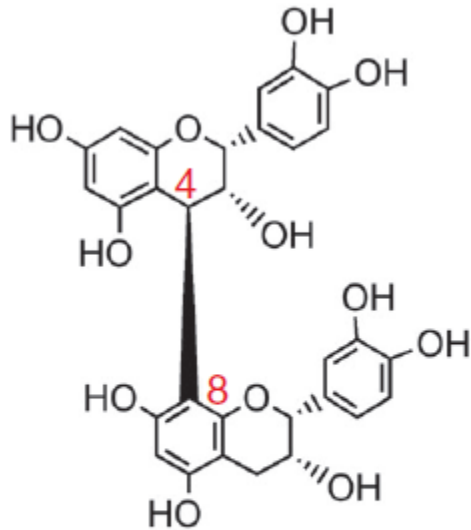


Structures of condensed proanthocyanidins

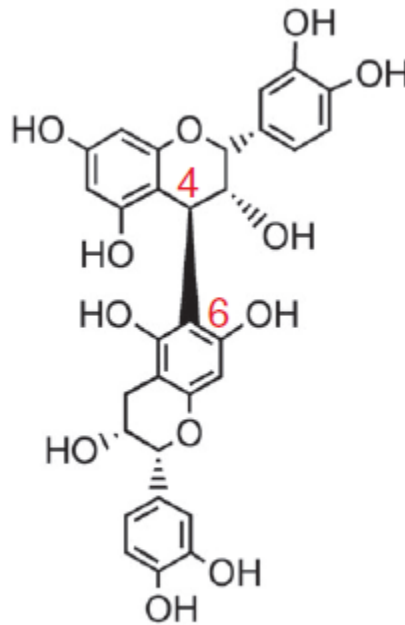
Le forme più semplici di proantocianidine sono i dimeri di tipo A e B:

Procianidine A: possiedono, oltre al legame interflavanico (ovvero il carbonio 4 lega o il carbonio 8 oppure il carbonio 6 di un'altra unità), un legame tra i carboni C7 dell'unità inferiore con il C2 dell'unità superiore.

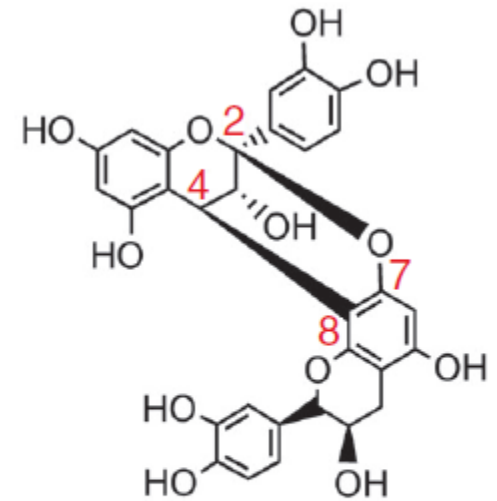
Procianidine B: risultano dalla condensazione di 2 unità di flavan-2-oli legati tra loro per mezzo di un legame C4-C8 o C4-C6



Proanthocyanidin B₂ dimer



Proanthocyanidin B₅ dimer



Proanthocyanidin A₂ dimer

Alan Crozier et al., Chapter 1. Phenols, Polyphenols and Tannins: An Overview. Plant Secondary Metabolites. November 2007. DOI: [10.1002/9780470988558.ch1](https://doi.org/10.1002/9780470988558.ch1)

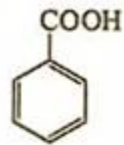
Similmente le procianidine trimeri possono essere divise in:

Procianidine C, i cui legami interflavanici corrispondono al tipo B dei dimeri

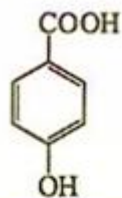
Procianidine D, in cui un legami interflavani cioè di tipo B e l'altro di tipo A

Alcuni composti fenolici di origine vegetale

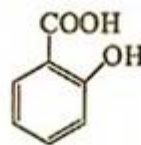
Sono composti derivati dall'acido scichimico che possiedono uno o più gruppi ossidrilici legati a un anello aromatico. Le proprietà più importanti dei fenoli comprendono: delocalizzazione della carica negativa dello ione fenossido



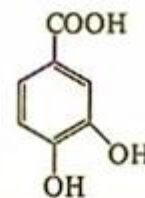
Acido benzoico



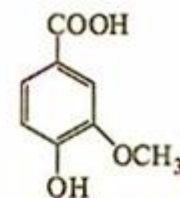
Acido *p*-idrossibenzoico



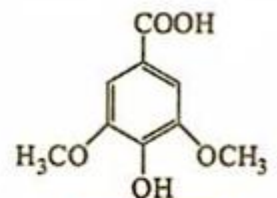
Acido salicilico



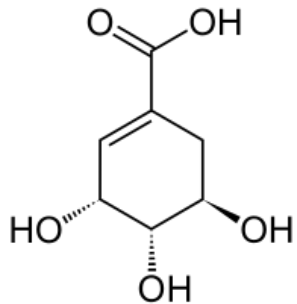
Acido protocatechico



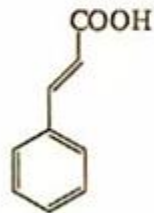
Acido vanillico



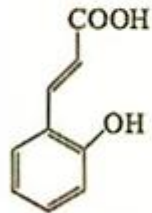
Acido siringico



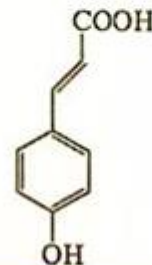
Acido scichimico



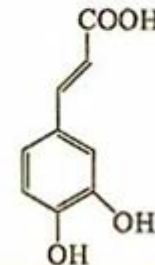
Acido cinnamico



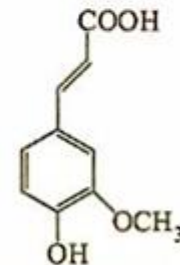
Acido *o*-cumarico



Acido *p*-cumarico



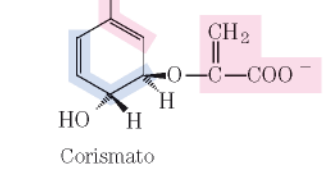
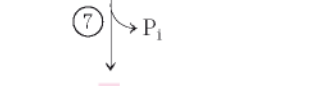
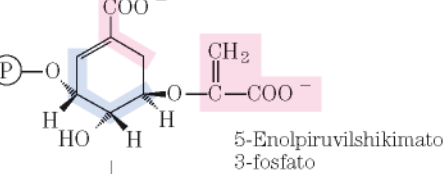
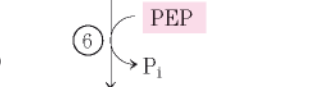
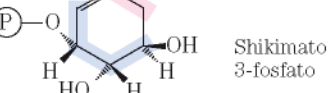
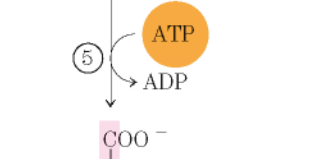
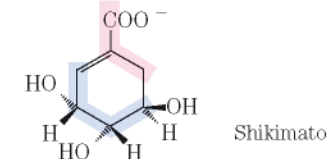
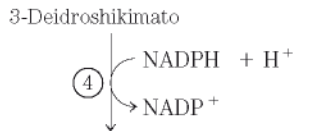
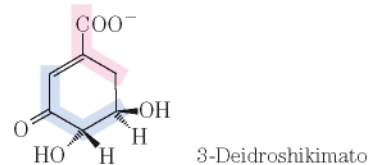
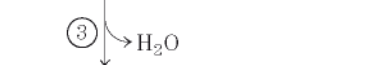
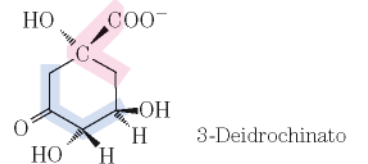
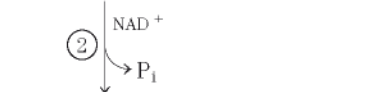
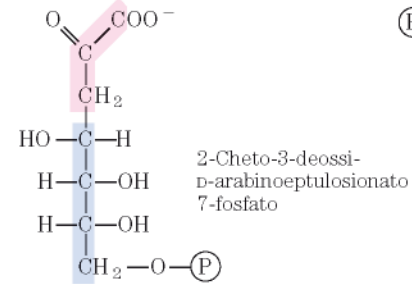
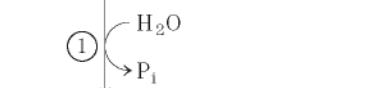
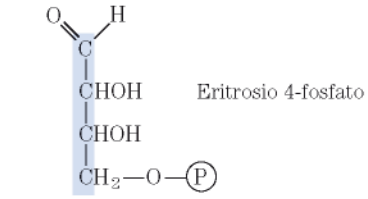
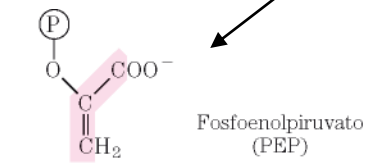
Acido caffeico



Acido ferulico

I polifenoli includono parecchie classi di composti eterogenei (flavonoidi, acidi fenolici, stilbeni) ma caratterizzati da una struttura chimica derivante dallo stesso precursore

Zuccheri



Biosintesi del corismato nelle piante

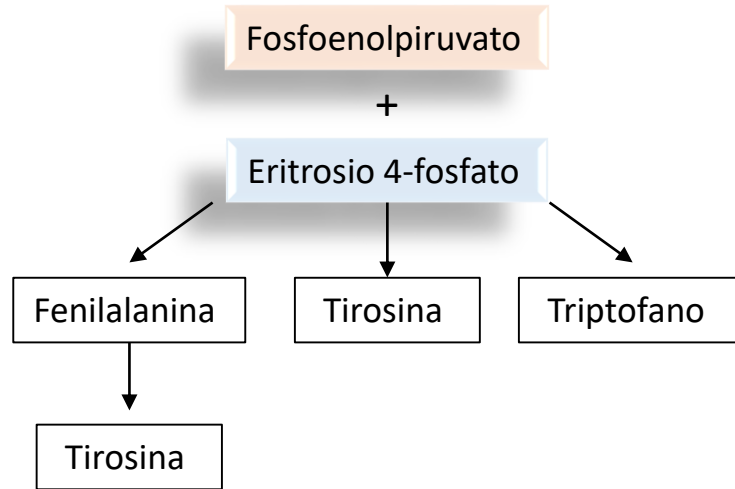
La biosintesi si realizza nel citoplasma cellulare anche se la destinazione finale di tali composti è il vacuolo o la parete cellulare.

Le prime 4 tappe portano alla formazione dello shikimato. Tramite questa via si forma uno dei due anelli caratteristici dei flavonoidi, mentre l'altro si forma dalla via dell'acido acetico.

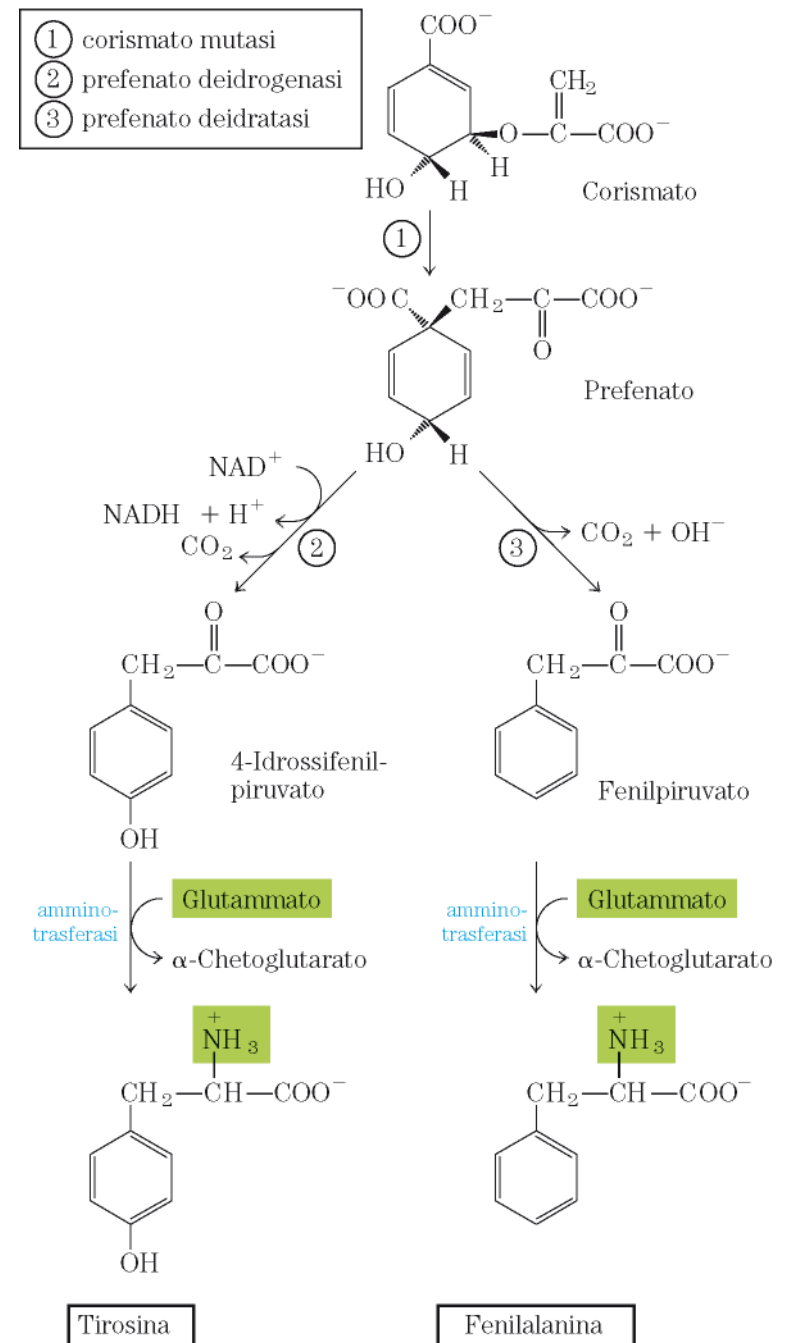
Lo shikimato si converte in corismato mediante altre 3 tappe che comprendono l'aggiunta di altri 3 atomi di carbonio da un'altra molecola di PEP. Il corismato è il punto di ramificazione da cui parte una via di sintesi che arriva al triptofano e una seconda via che porta alla formazione di fenilalanina e di tirosina.

- ① 2-cheto-3-deossi-D-arabinoeptulosionato 7-fosfato sintasi
- ② deidrochinato sintasi
- ③ 3-deidrochinato deidratasi
- ④ shikimato deidrogenasi
- ⑤ shikimato chinasi
- ⑥ 5-enolpiruvilshikimato 3-fosfato sintasi
- ⑦ corismato sintasi

Biosintesi della fenilalanina e della tirosina dal corismato



Le vie si dividono a livello del prefenato e in entrambi i casi la transaminazione è con il glutammato che si comporta da donatore del gruppo amminico. Dal prefenato, tramite l'enzima prefenato amminotrasferasi, si forma la fenilalanina.

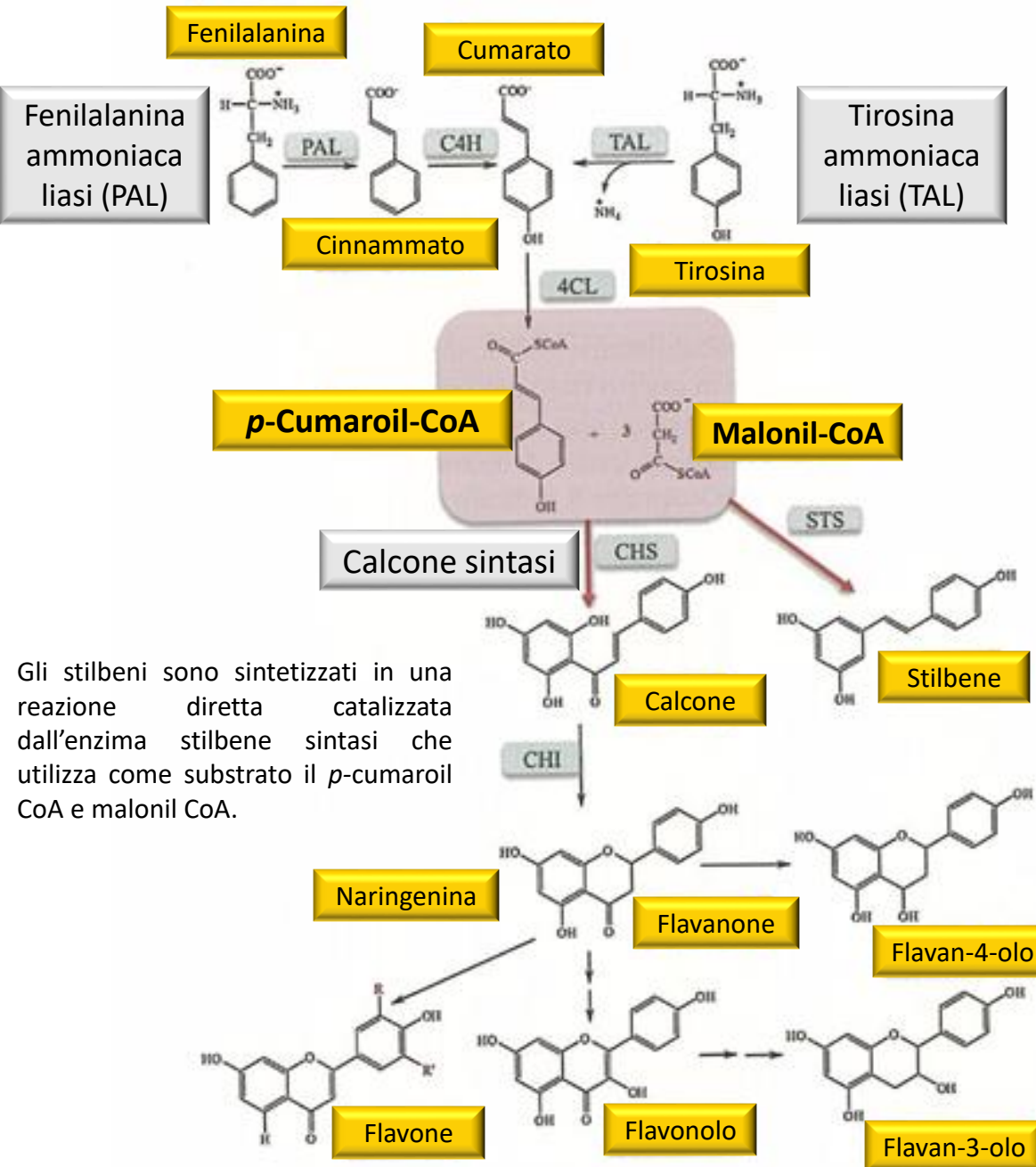


Biosintesi dei polifenoli

La fenilalanina ammoniacale liasi (PAL) è l'enzima che allontana la fenilalanina dalla sintesi proteica (metabolismo primario) verso la produzione di composti fenolici.

Il *p*-cumaril-CoA rappresenta il più importante punto di ramificazione essendo il precursore di un'ampia varietà di prodotti fenolici, di natura sia flavonoide che non flavonoide.

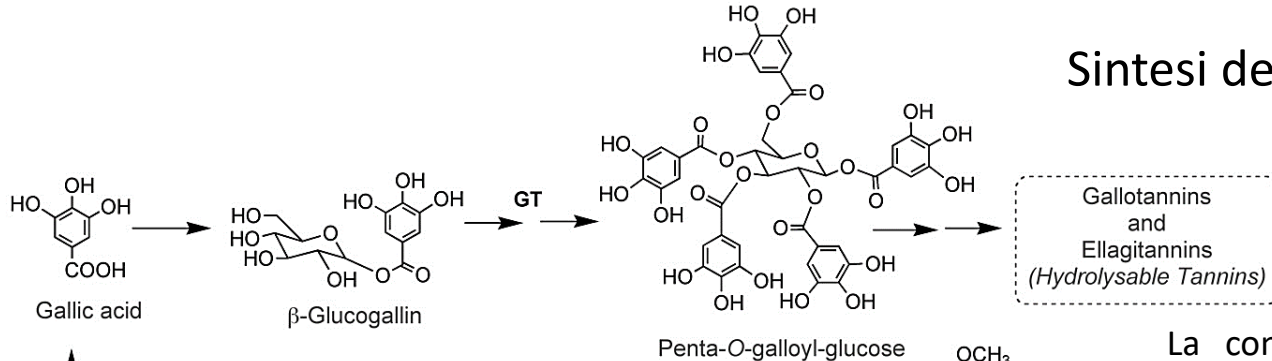
L'enzima calcione sintasi catalizza la reazione chiave nella biosintesi di flavonoidi, forma il calcione che è il precursore per la biosintesi della maggioranza dei flavonoidi.



Gli stilbeni sono sintetizzati in una reazione diretta catalizzata dall'enzima stilbene sintasi che utilizza come substrato il *p*-cumaroyl CoA e malonil CoA.

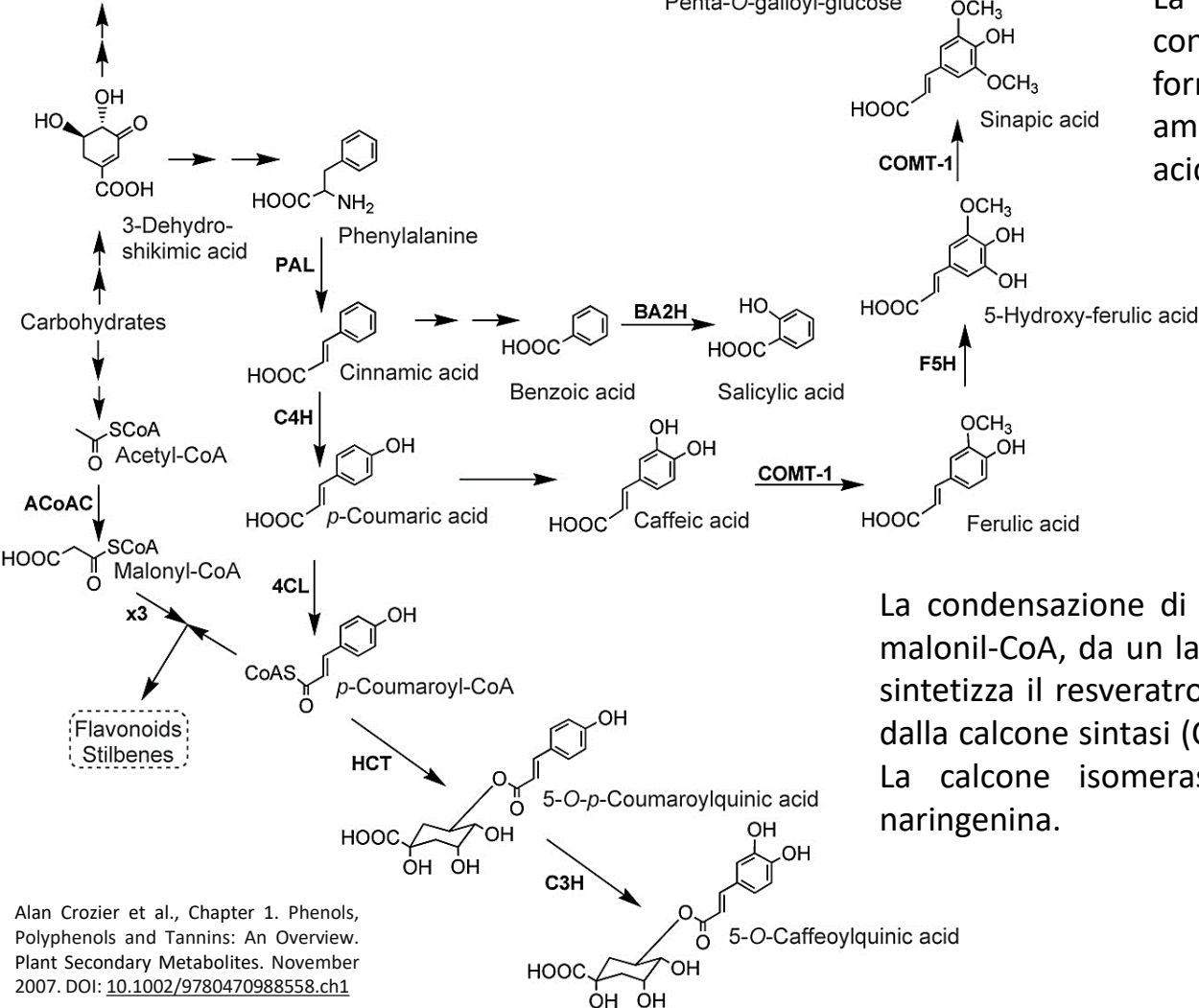
- (PAL) Fenilalanina ammoniacale liasi
- (C4H) Cinnamato 4-idrossilasi
- (TAL) Tirosina ammoniacale liasi
- (4CL) 4-cumarato:CoA ligasi.
- (CHS) Calcione sintasi
- (CHI) Calcione isomerasi
- (STS) stilbene sintasi

Sintesi dei composti polifenolici



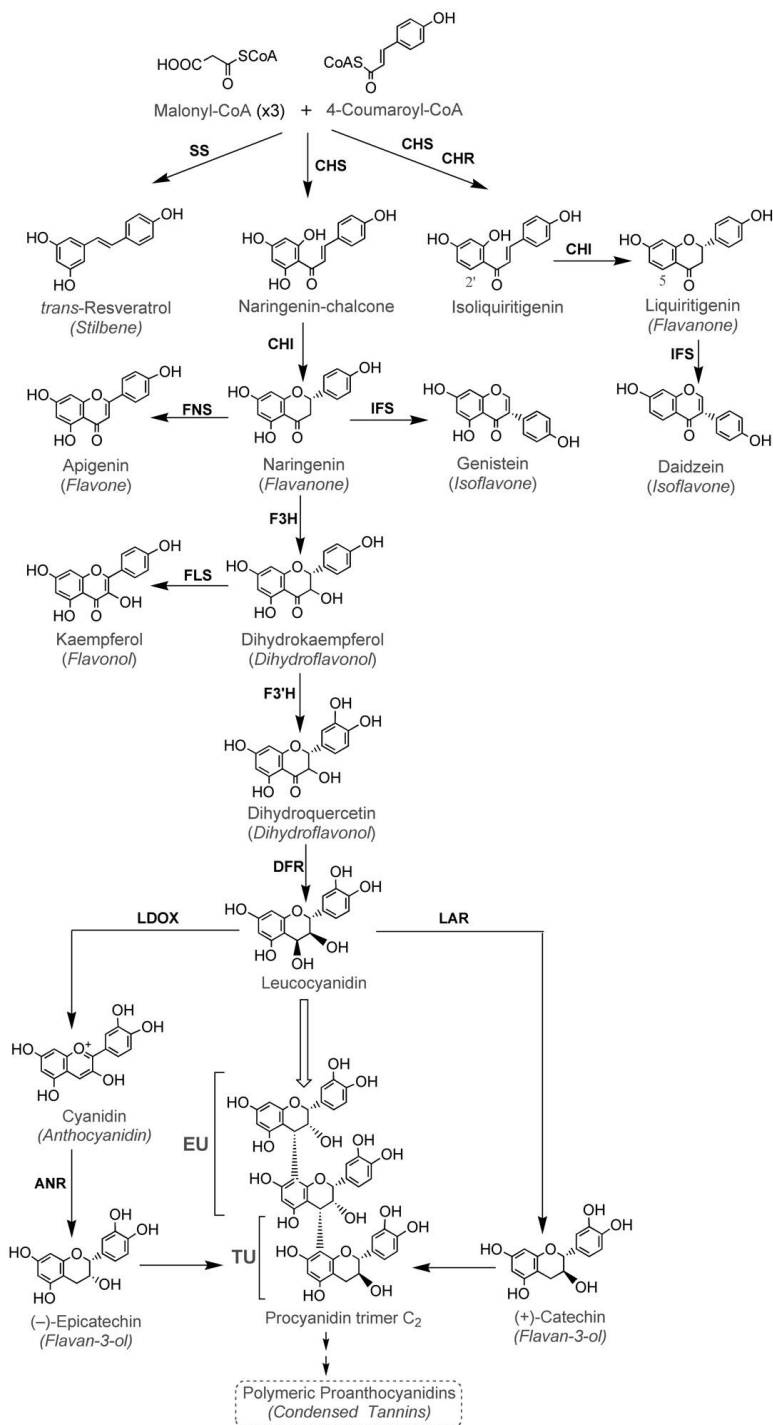
La condensazione dell'eritrosio 4-fosfato con il fosfoenolpiruvato porta alla formazione dell'acido cinnamico, degli amminoacidi aromatici (PHE, TYR) e degli acidi caffeico e ferulico.

La fenilalanina ammoniacale liasi (PAL) è l'enzima che fa cambiare direzione alla fenilalanina, ovvero dalla sintesi proteica (metabolismo primario) verso la produzione di composti fenolici.



La condensazione di un acido *p*-cumarico con 3 molecole di malonil-CoA, da un lato, catalizzata dalla stilbene sintasi (STS), sintetizza il resveratrolo da cui derivano gli stilbeni e dall'altro dalla calcone sintasi (CHS) forma il calcone, il primo flavonoide. La calcone isomerasi (CHI) chiude l'anello e genera la naringenina.

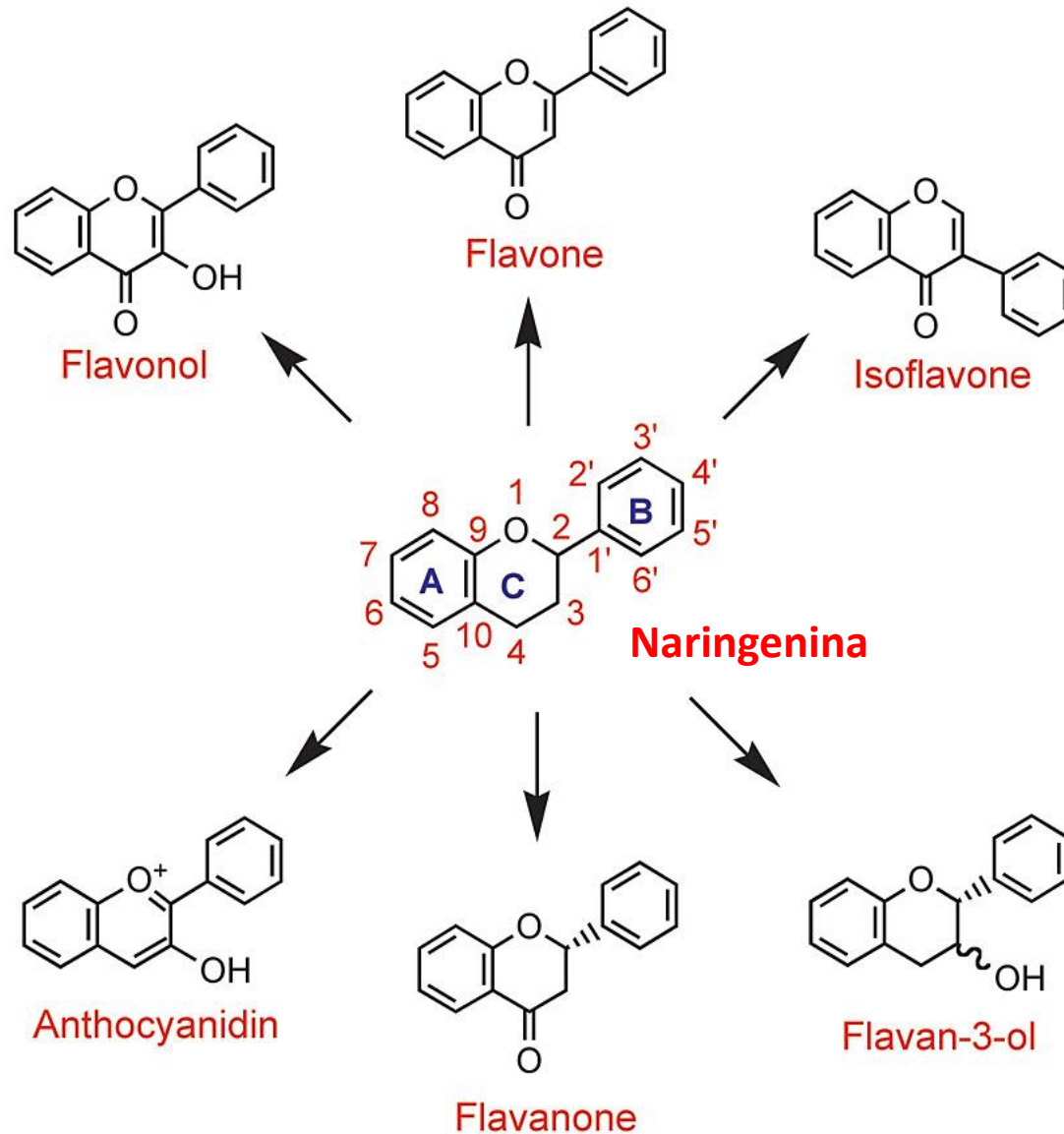
Sintesi dei composti polifenolici



Le vie biosintetiche che portano alla formazione di flavoni, flavonoli, antocianine, leucoantocianidine e proantocianidine rappresentano delle ramificazioni degli stadi iniziali. I flavanoni possono essere idrossilati in posizione 3 e dare origine a gli intermedi nella biosintesi dei flavonoli, catechine proantocianidine e antocianidine. Inoltre dall'isomerizzazione di questi composti originano i isoflavonoidi.

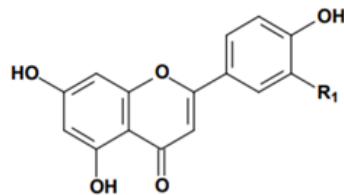
Gli enzimi della biosintesi e del metabolismo dei flavonoidi come PAL, CHS sembrano essere colocalizzate in associazione con la faccia citosolica del reticolo endoplasmatico rugoso. La biosintesi avviene nel citoplasma, poi vi è un sistema di trasporto verso il vacuolo o verso la parete cellulare.

La naringenina è il primo flavonoide che si forma ed è un intermedio di partenza per la biosintesi di molti altri flavonoidi. Può subire diverse trasformazioni come l'ossidrilazione, la glicosilazione e la metilazione.

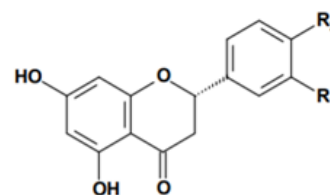


Tra le diverse classi di flavonoidi, quelle di maggior interesse sono:

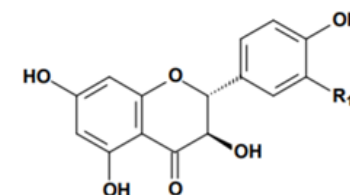
- flavoni
- flavanoni
- flavonoli
- flavanonoli
- flavan-3-oli (catechine ed epicatechine)
- antocianidine
- isoflavoni



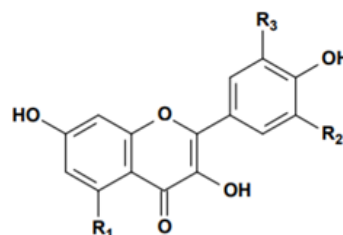
FLAVONI	R ₁
Luteina	OH
Apigenina	H



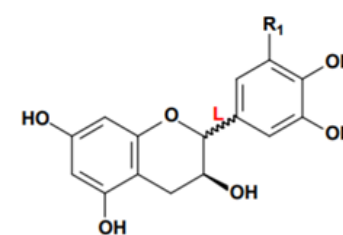
FLAVANONI	R ₁	R ₂
Esperitina	OH	OCH ₃
Naringenina	H	OH



DIIDROFLAVONOLI (FLAVANONOLI)	R ₁
Diidroquercetina	OH
Diidrokaempferolo	H

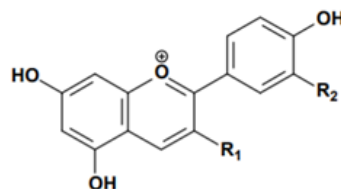


FLAVONOLI	R ₁ (C5)	R ₂ (C3')	R ₃ (C5')
Quercetina	OH	OH	H
Kaempferolo	OH	H	H
Fisetina	H	OH	H
Miricetina	OH	OH	OH

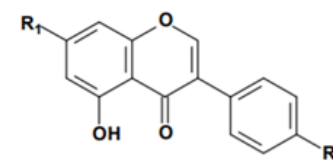


FLAVAN-3-OLI (CATECHINE)	R ₁ (C5')	L
(+)-catechina	H	
(-)-epicatechina	H	▴
(-)-epigallocatechina	OH	▴

A questi composti si devono in gran parte i colori delle piante, dei fiori e dei frutti, in particolare le sfumature brillanti di blu, rosso scarlatto e arancione.



ANTOCIANIDINE (Safe Flavinio)	R ₁ (C3)	R ₂ (C3')
Cianidina	OH	OH
Cianina	OGlc	OH
Pelargonidina	OH	H



ISOFLAVONI	R ₁ (C3)	R ₂ (C3')
Genisteina	OH	OH
Genistina	OGlc	OH
Crisina	OH	H

Fenoli flavonoidi

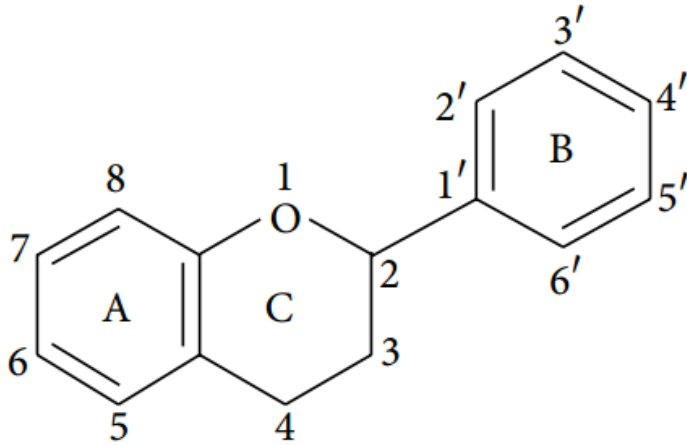


FIGURE 1: Basic flavonoid structure.

I flavonoidi si trovano principalmente nelle bucce. Alcuni tipi di flavonoidi sono presenti anche nei semi e nei raspi, mentre sono generalmente assenti nella polpa.

I flavonoidi sono composti aromatici in genere colorati che hanno proprietà antiossidanti.

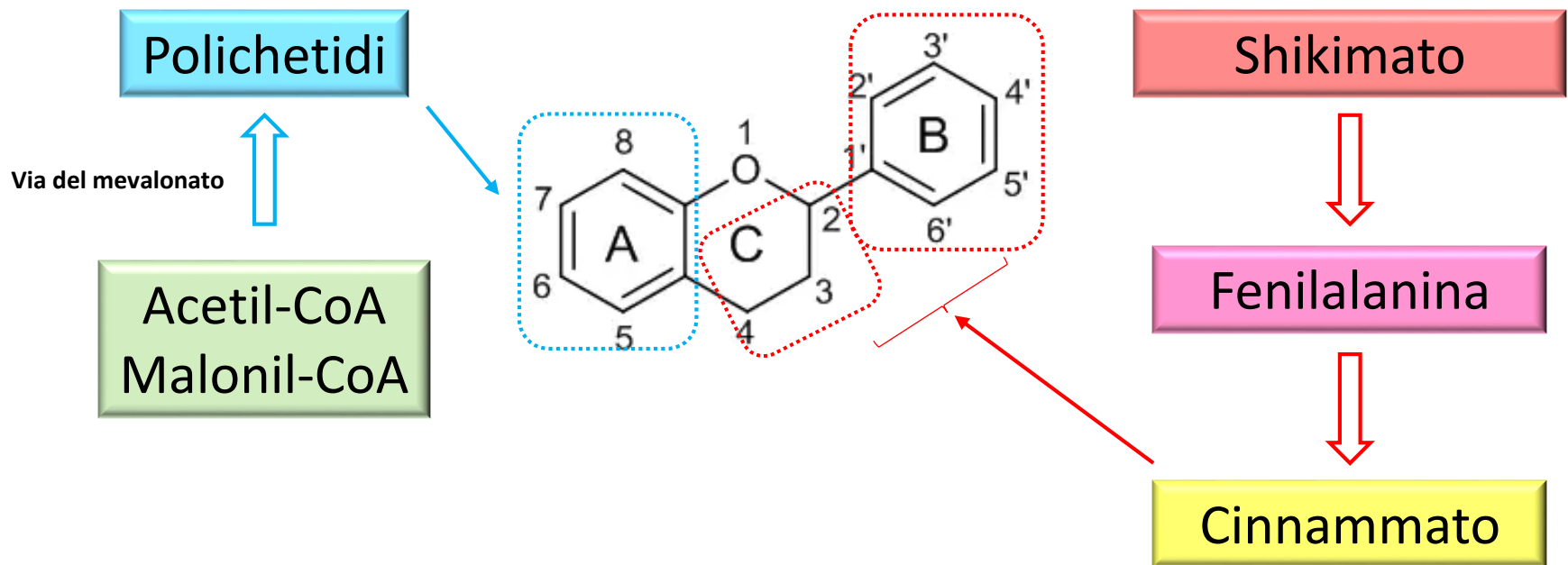
Queste molecole, in natura, sono polifenoli ubiquitari e vengono suddivisi, a seconda della struttura chimica.

I flavonoidi dell'uva sono i seguenti gruppi:

- Antocianidine
- Flavanoli (flavan-3-oli)
- Flavandioli (flavan 3,4-dioli)
- Tannini condensati

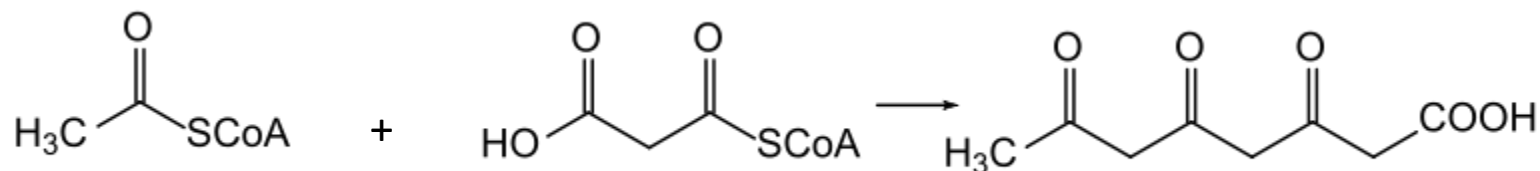
Origine biosintetica dei flavonoidi

Coinvolge la via dei polichetidi, per la sintesi degli anelli A e la via dell'acido shikimico per quanto riguarda la sintesi dell'anello B e C.

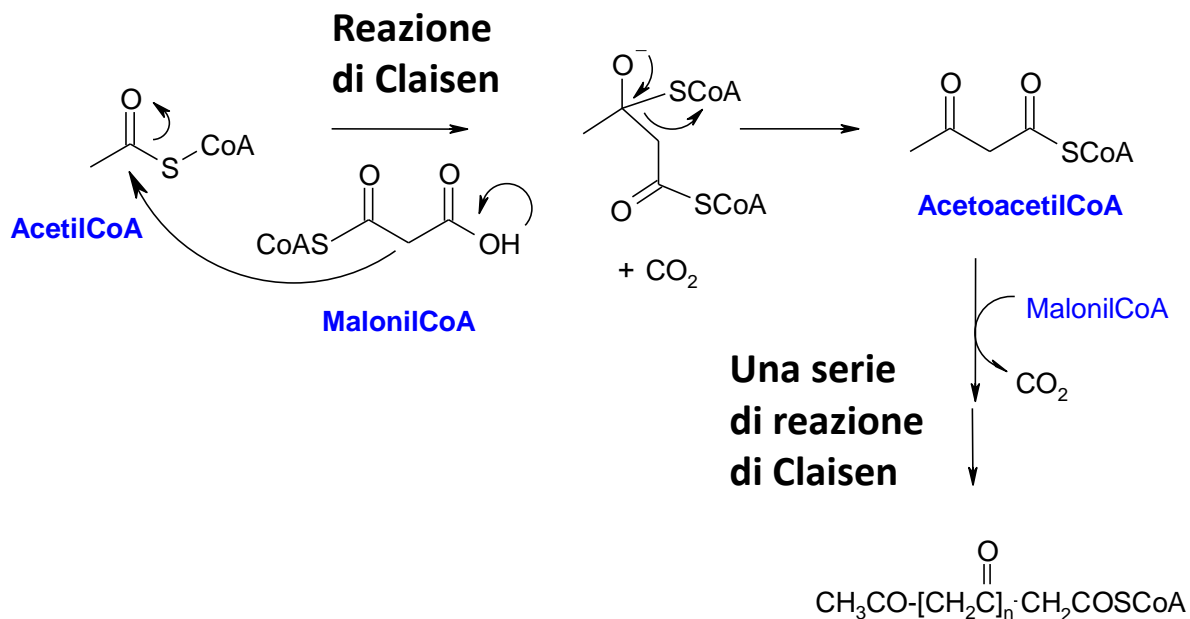


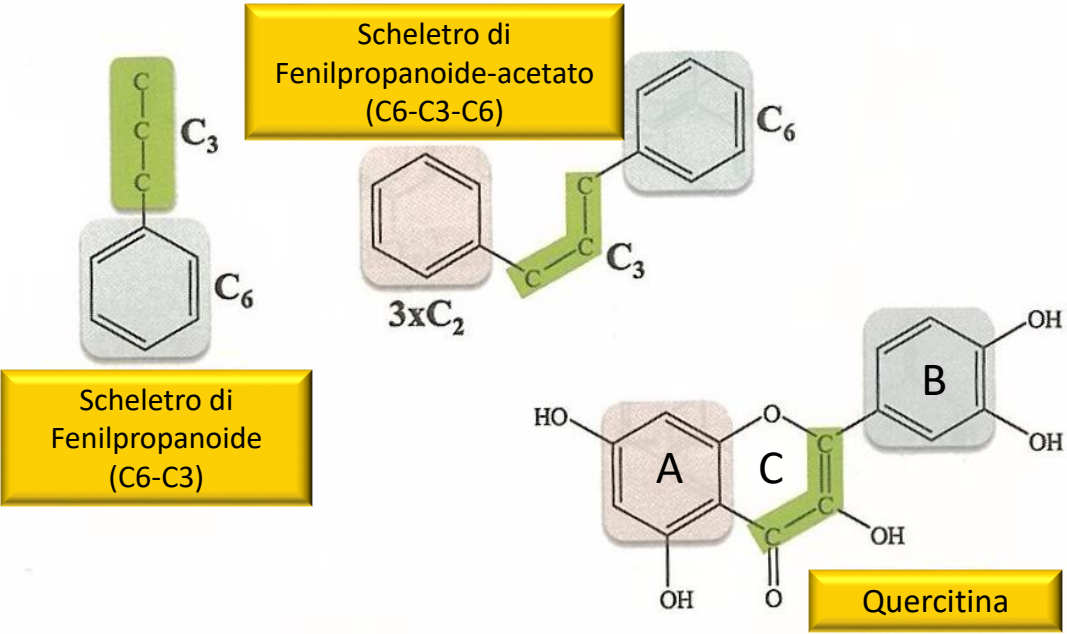
Origine biosintetica dei flavonoidi

Biosintesi dei polichetidi



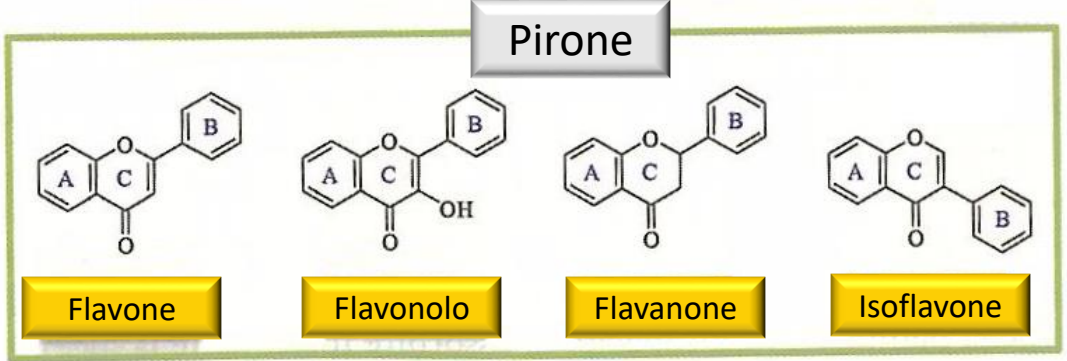
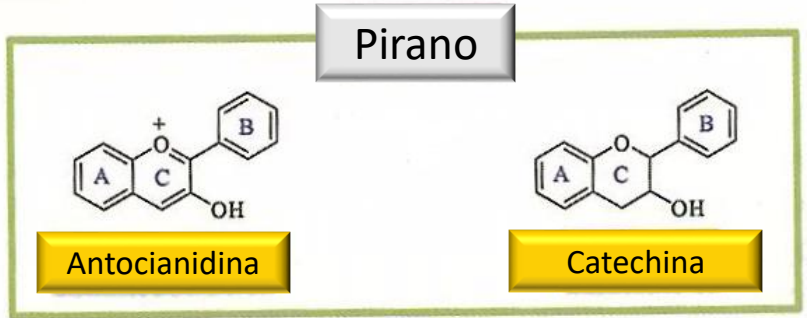
I polichetidi sono prodotti che derivano dalla condensazione di acetil-CoA o propionil-CoA con il malonil-CoA.

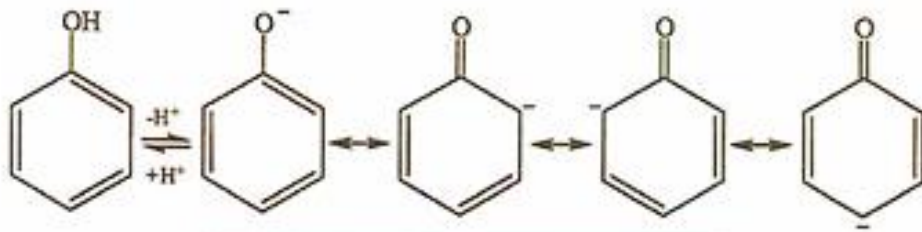




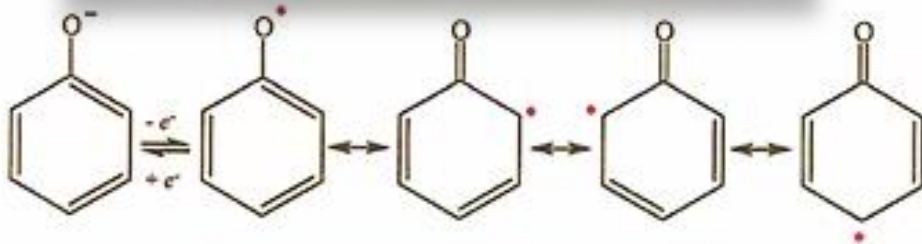
L'anello eterociclico C dei flavonoidi può essere il pirano, specifico di flavanoli e antocianidine. I flavonoidi semplici con un singolo gruppo idrossilico nell'anello B possono essere ampiamente modificate dall'azione di enzimi che catalizzano reazioni d'idrossilazione, metilazione, glicosilazione e acilazione.

L'anello B e parte dell'anello eterociclico dei flavonoidi sono generati da un estere dell'acido idrossicinnamico, generalmente il p-cumaril-CoA, mentre l'anello viene formato da tre unità carboniose provenienti dal malonil CoA. La molecola p-cumaril-CoA che genera l'anello B proviene dalla deaminazione della fenilalanina.

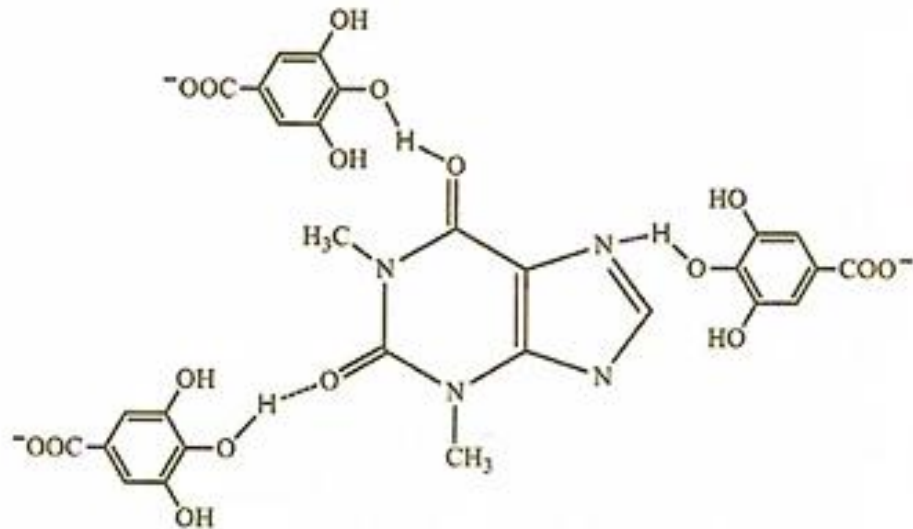




Specie anionica stabilizzata per risonanza



Specie radicalica stabilizzata per risonanza



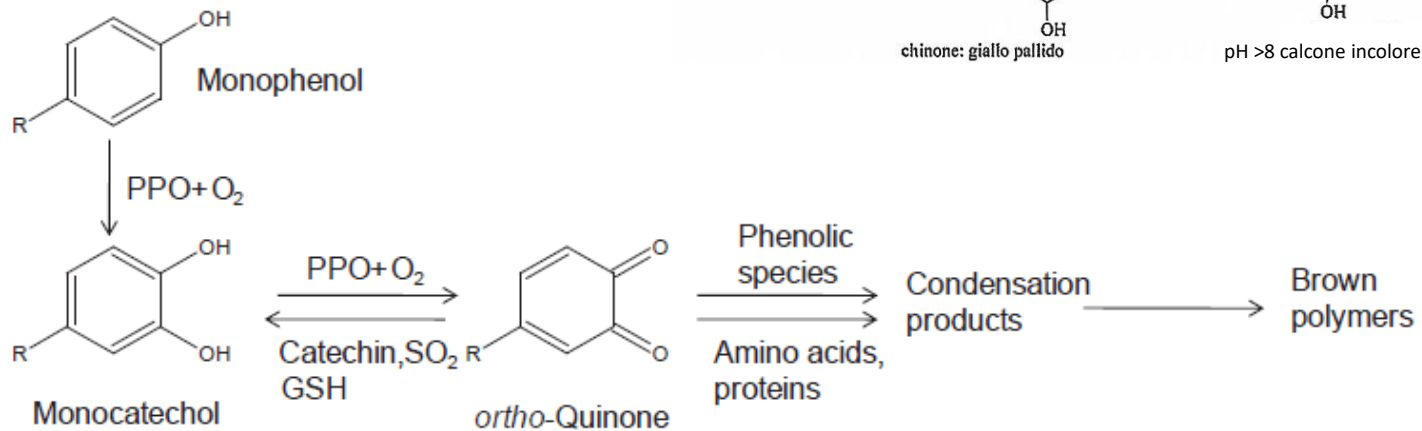
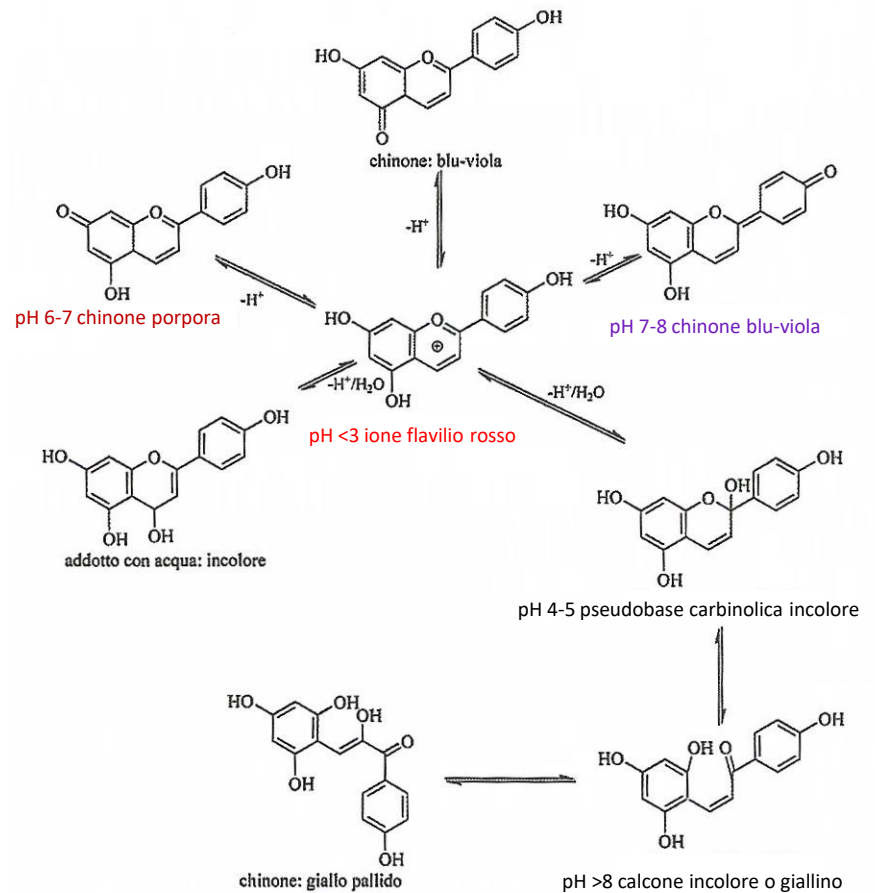
Formazione di legami a idrogeno intermolecolari

I composti fenolici manifestano proprietà chimico fisiche determinate dall'interazione degli ossidrili fenolici con gli elettroni π dell'anello aromatico.

Le caratteristiche strutturali consentono a questi composti di svolgere un ruolo attivo come «spazzini» nella lotta ai radicali liberi, fungendo da agenti riducenti e da chelanti di metalli e da «spegnitori» dell' O_2 singoletto.

Composti fenolici con gruppi OH in posizione orto (gruppo catecolico) possono essere ossidati a chinoni, una reazione coinvolta nei fenomeni di imbrunimento enzimatico e nei meccanismi di resistenza delle piante nei confronti di funghi e patogeni. La presenza del gruppo catecolico fa sì che i composti fenolici siano in grado di chelare ioni metallici.

Una caratteristica interessante delle antocianine è la loro variazione di colore al variare del tempo e pH. Le antocianine sono rosse in soluzione acide ma questo colore diminuisce man mano che il pH aumenta. In soluzione neutre o alcaline le antocianine formano delle basi chinoniche, assumendo un colore viola o blu. In soluzioni acquose con l'aumento del pH si formano addotti incolore, che successivamente continuando ad aumentare il pH formano calconi di colore giallo pallido instabile.



Enzymatic browning process in grape must (Li et al., 2008).

Composizione di antocianidine delle uve rosse

L'antocianina non è altro che un'antocianidina, sulla quale è legato, all'ossidrilie in posizione 3, uno zucchero.

Antocianina

Delfinidina-3-*O*-glucoside

Cianidina-3-*O*-glucoside

Petunidina-3-*O*-glucoside

Peonidina-3-*O*-glucoside

Malvidina-3-*O*-glucoside

Delfinidina-3-*O*-acetilglucoside

Petunidina-3-*O*-acetilglucoside

Peonidina-3-*O*-acetilglucoside

Malvidina-3-*O*-acetilglucoside

cis-Malvidina-3-*O*-cumarilglucoside

Malvidina-3-*O*-caffeilglucoside

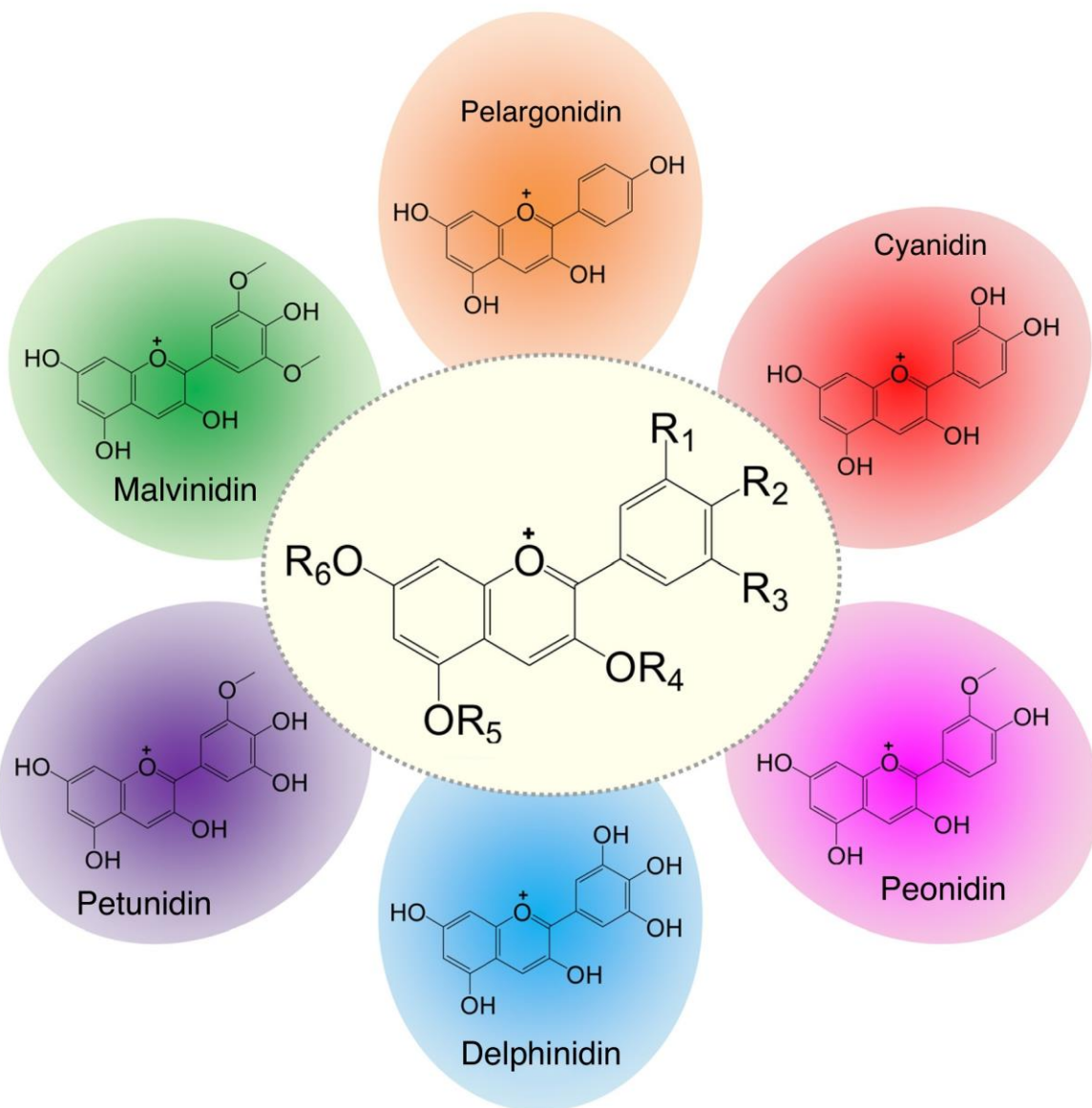
Petunidina-3-*O*-cumarilglucoside

Peonidina-3-*O*-cumarilglucoside

trans-Malvidina-3-*O*-cumarilglucoside

Antocianine totali

Composti fenolici di uve e relativi vini di vitigni autoctoni minori della Puglia. written by Rivista di Agraria.org | 14 agosto 2020, di Daniela Palattella



Current Opinion in Biotechnology

Classificazione dei composti fenolici nel uva

Caratterizzati da uno scheletro carbonioso a 15 atomi di C (C6-C3-C6) in cui il ponte a tre atomi di C è comunemente ciclizzato con l'O₂.

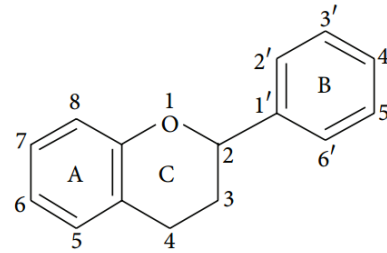
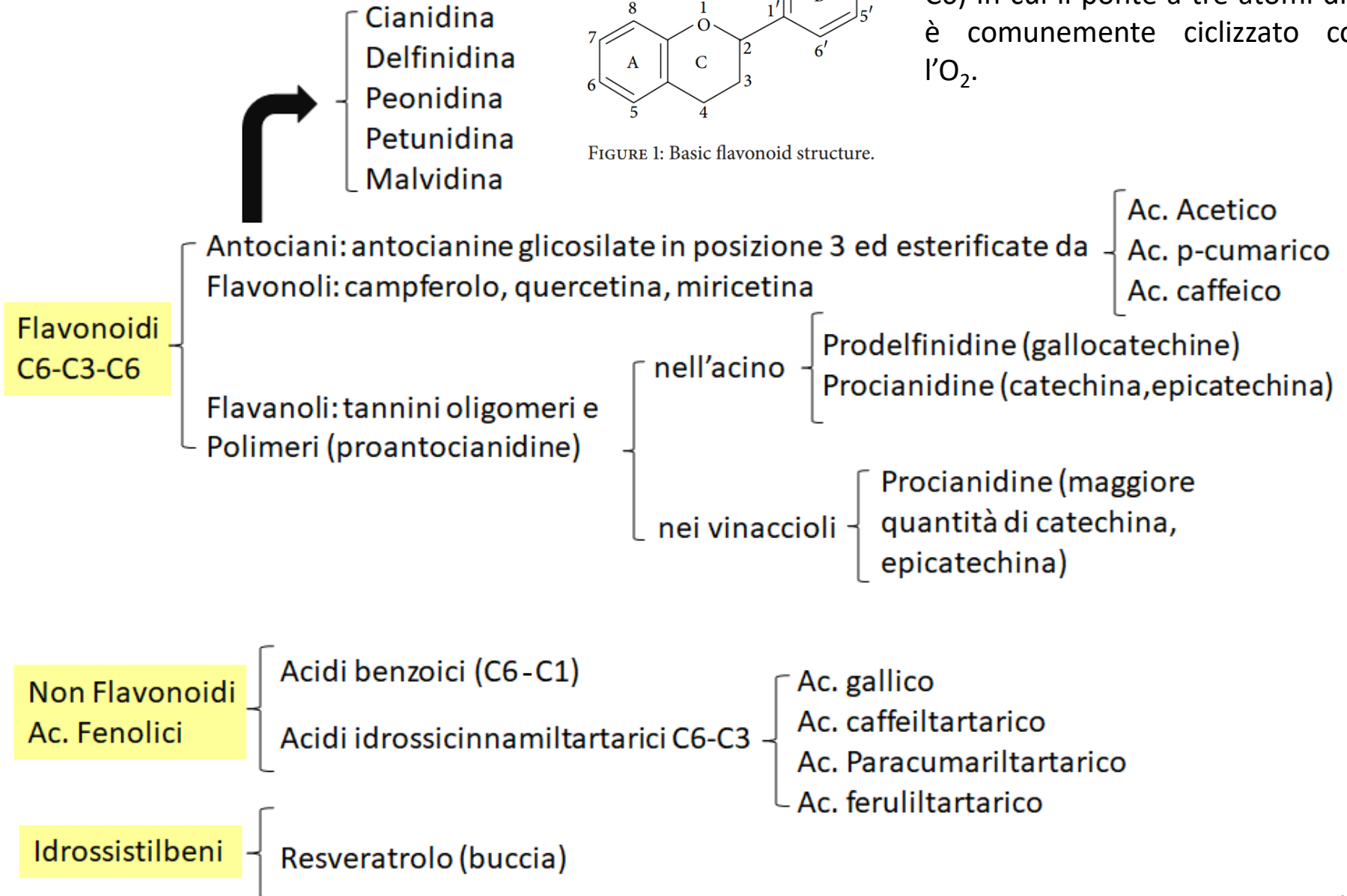


FIGURE 1: Basic flavonoid structure.

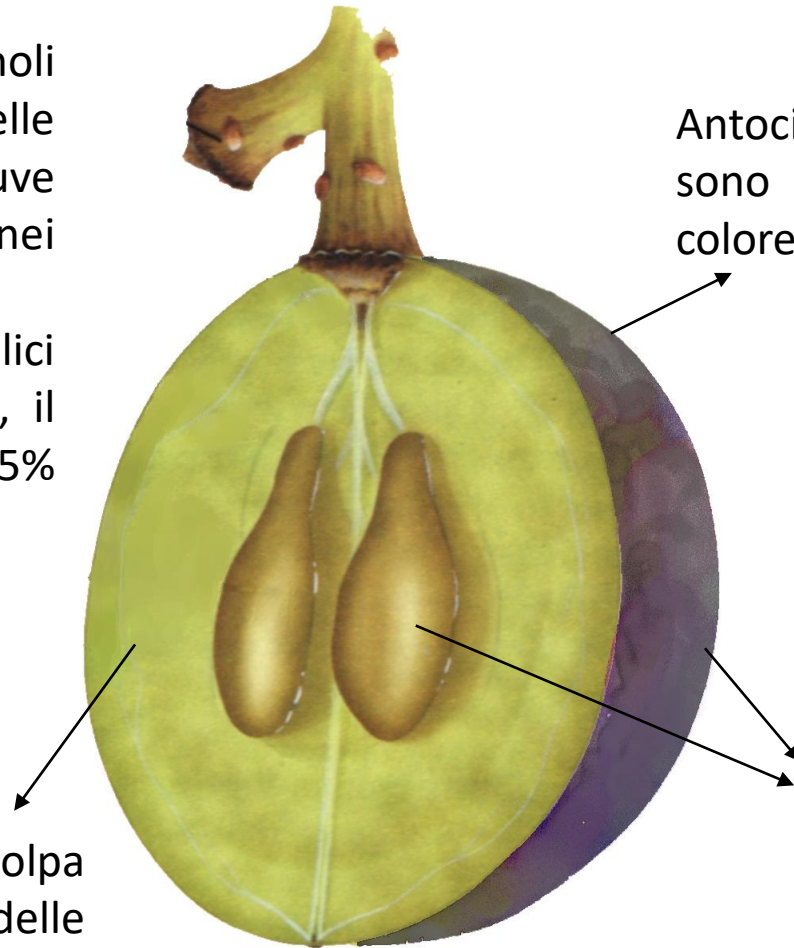


Localizzazione dei principali composti fenolici dell'uva

La concentrazione di polifenoli nell'acino varia da 4 g/L nelle uve bianche a 5,5 g/L nelle uve rosse. Si concentrano nei vinaccioli e nelle bucce.

Il 65 % dei composti fenolici totali si trova nei vinaccioli, il 30% nelle bucce mentre il 4-5% nella polpa (mosto)

Gli acidi fenolici della polpa sono responsabili delle reazioni di ossidazione e imbrunimento dei vini bianchi

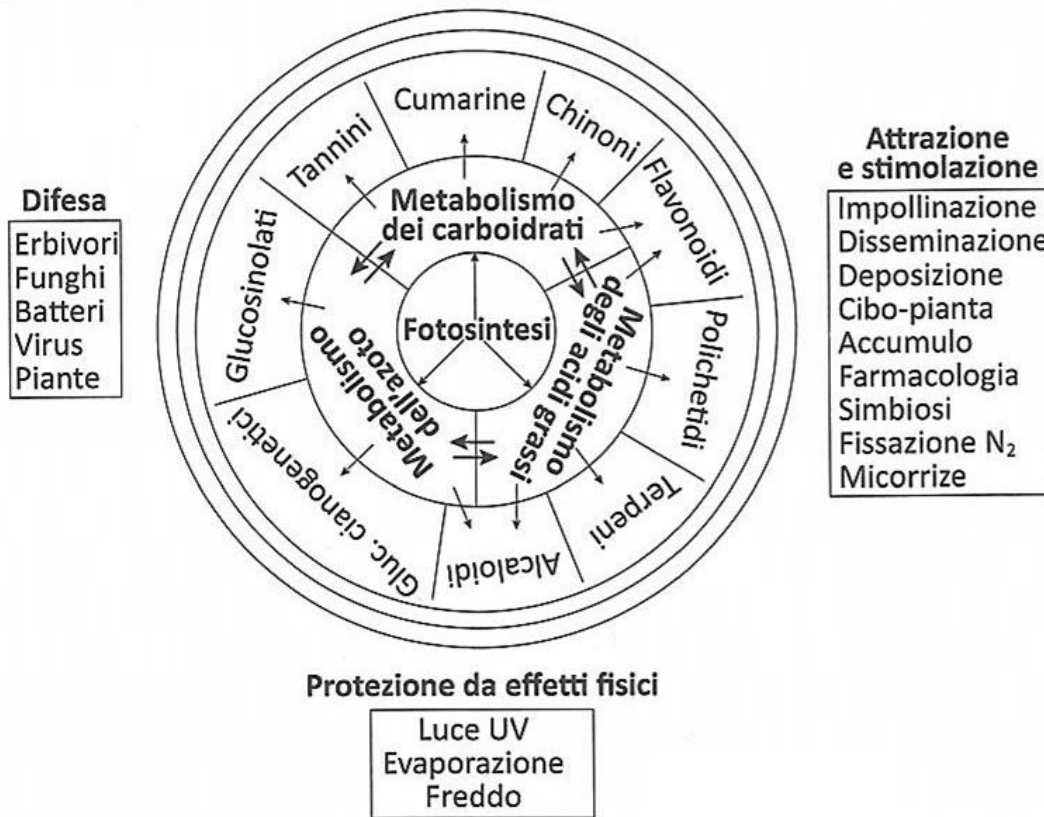


Antociani della buccia sono responsabili del colore rosso del vino

I tannini condensati e i flavanoli delle bucce e dei vinaccioli sono responsabili della struttura del vino e della sensazione di astringenza e amaro

Ruolo ecofisiologico dei composti fenolici: hanno una funzione chiave nei meccanismi di difesa delle piante in situazioni di stress ambientali (elevata intensità luminosa, alte o basse temperature, attacchi di patogeni fungini od insetti, carenze nutrizionali) che determinano una sovrapproduzione di radicali liberi nei tessuti vegetali.

Per produrre metaboliti difensivi, la pianta richiede un utilizzo di risorse a scapito della crescita e dalle riproduzione, come conseguenza, regola i flussi di carbonio tra metabolismo primario e secondario in modo da adattarsi alle condizioni di stress ambientali, il risultato è l'aumento dell'attività degli enzimi fenilalanina ammonio-liasi (PAL), calcone sintasi (CHS) ed altri enzimi del metabolismo fenolico.



Difesa: dagli animali erbivori (sapore sgradevole) e dai patogeni (fitoalessine come il resveratrolo ad azione antimicrobica).

Supporto meccanico: lignine.

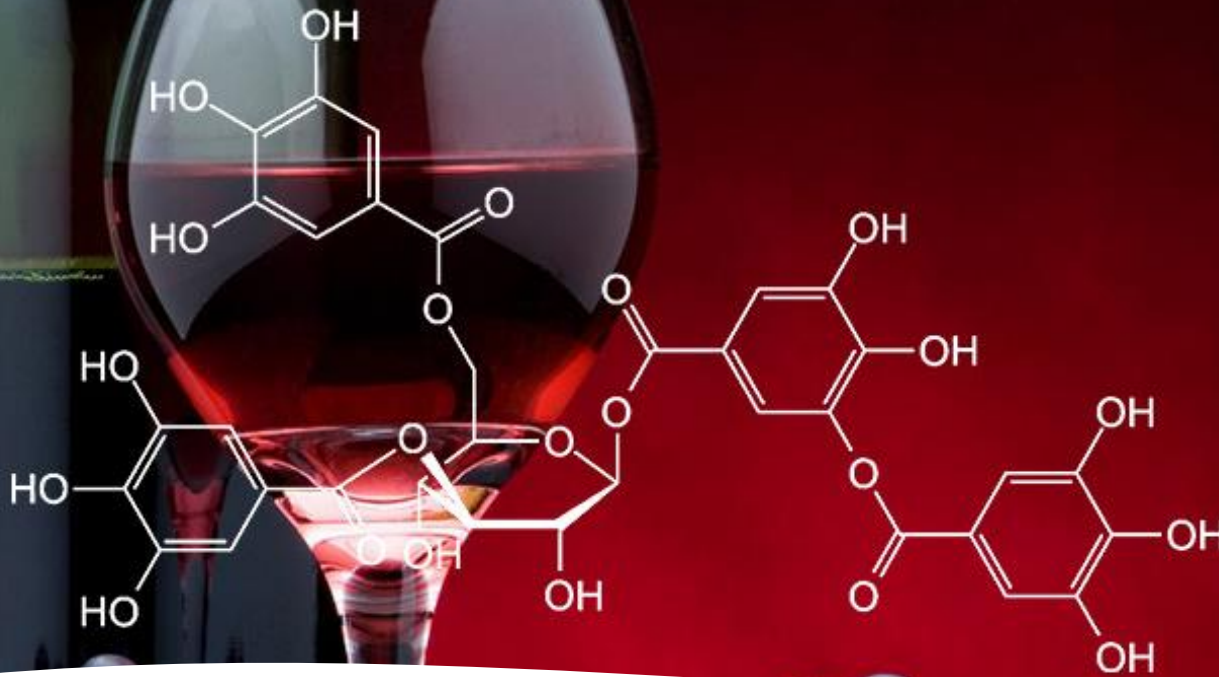
Ruolo ecofisiologico: con la colorazione dei fiori, frutti e foglie (antocianine). Attrazione per gli impollinatori e per la dispersione del frutto (antocianine).

Attività antiossidante e protezione verso gli UV-B.

Benefici dei polifenoli

- **Attività antiossidante:** proteggono le cellule dai radicali liberi che si sviluppano con il metabolismo cellulare a causa delle radiazioni, agenti inquinanti, additivi chimici, infezioni virali e batteriche
- **Attività anticancerogena:** proteggono le cellule contro l'attacco diretto da carcinogeni oppure alterando il loro meccanismo di azione
- **Attività antiaterogeno:** è largamente condivisa la teoria che il vino abbia una notevole azione cardioprotettiva e l'ossidazione delle lipoproteine LDL causa lo sviluppo dell'aterosclerosi e delle malattie cardiovascolari. L'inibizione dell'ossidazione delle lipoproteine
- **Attività antinfiammatoria:** inibisce la cascata infiammatoria dell'acido arachidonico che porta alla formazione di prostaglandine, trombossani e leucotrieni.





Le molteplici
proprietà
chimico
fisiche dei
tannini

- 1- capacità di combinarsi con le proteine
- 2- capacità antiossidante
- 3- stabilizzazione del colore
- 4- influenza la struttura e l'aroma dei vini

- **Composti fenolici nell'uva rossa (*vitis vinifera* L.):**

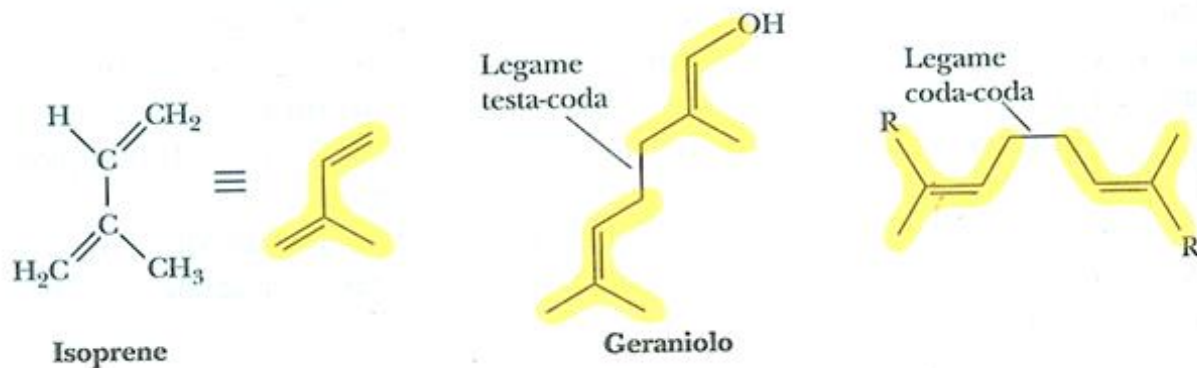
acido *p*-cumaril tartarico; acido caffeil tartarico; quercetina 3-*O*-rutinoside; quercitina 3-*O*-galattoside; (+)-catechina; (-)-epicatechina; (-)-epigallocatechina; (-)-epicatechina 3-*O*-gallato; procianidina dimera B1; procianidina dimera B2; procianidina dimera B3; procianidina dimera B4; procianidina timera C1; resveratrolo; piceatannolo; resveratrolo 3-*O*-glucoside; cianidina 3-*O*-glucoside; cianidina 3-*O*-(6''-acetil) glucoside; petunidina 3-*O*-glucoside; petunidina 3-*O*-(6''-*p*-cumaril) glucoside; malvidina 3-*O*-glucoside; malvidina 3-*O*-(6''-acetil) glucoside.

Alan Crozier et al., Chapter 1. Phenols, Polyphenols and Tannins: An Overview. Plant Secondary Metabolites. November 2007. DOI: [10.1002/9780470988558.ch1](https://doi.org/10.1002/9780470988558.ch1)

I terpeni: derivano dalla fusione ripetitiva di unità ramificate a cinque atomi di carbonio basate sullo scheletro dell'isopentano. Questi monomeri sono generalmente chiamati unità isopreniche in quanto per decomposizione termica molte sostanze terpeniche producono un alchene gassoso (l'isoprene) e perché adeguate condizioni chimiche possono indurre una polimerizzazione dell'isoprene, generando numerosi scheletri di terpeni, per queste ragioni i terpeni sono spesso chiamati isoprenoidi. Essi possono essere classificati sulla base del valore di n o del numero di unità isopreniche presenti nella struttura. La più semplice di queste strutture, l'emiterpene, è formata da una singola unità isoprenica (C₅H₈).

Mono-, sesqui-, di-, e sestiterpeni contengono unità di isoprene legate in modalità testa coda. Triterpeni e tetraterpeni (carotenoidi) contengono due unità C₁₅ e C₂₀ rispettivamente, collegate testa-testa.

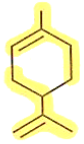
I terpeni hanno formula generale (C₅H₈)_n



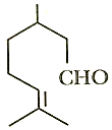
Mono- e sesquiterpeni sono i principali costituenti degli oli essenziali mentre gli altri terpeni sono i costituenti di balsami, resine, cere e gomme.

C10

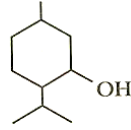
MONOTERPENI



Limonene



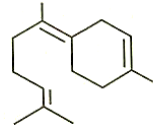
Citronella



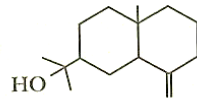
Mentolo

C15

SESQUITERPENI



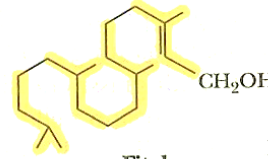
Bisabolene



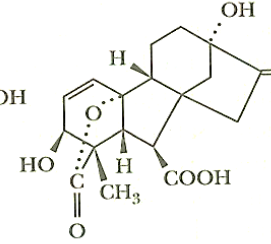
Eudesmolo

C20

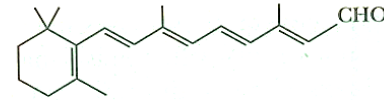
DITERPENI



Fitolo



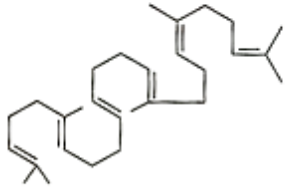
Acido gibberellico



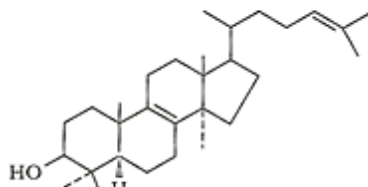
Retinale tutto *trans*

C30

TRITERPENI



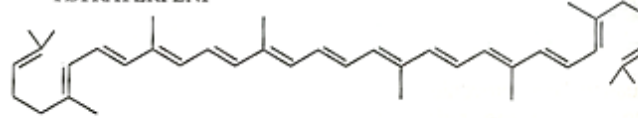
Squalene



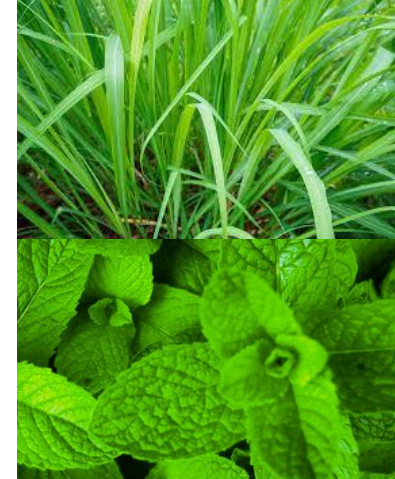
Lanosterolo

C40

TETRATERPENI



Licopene



Da un punto di vista biosintetico, la maggior parte dei terpeni vengono prodotti dalla via del mevalonato.

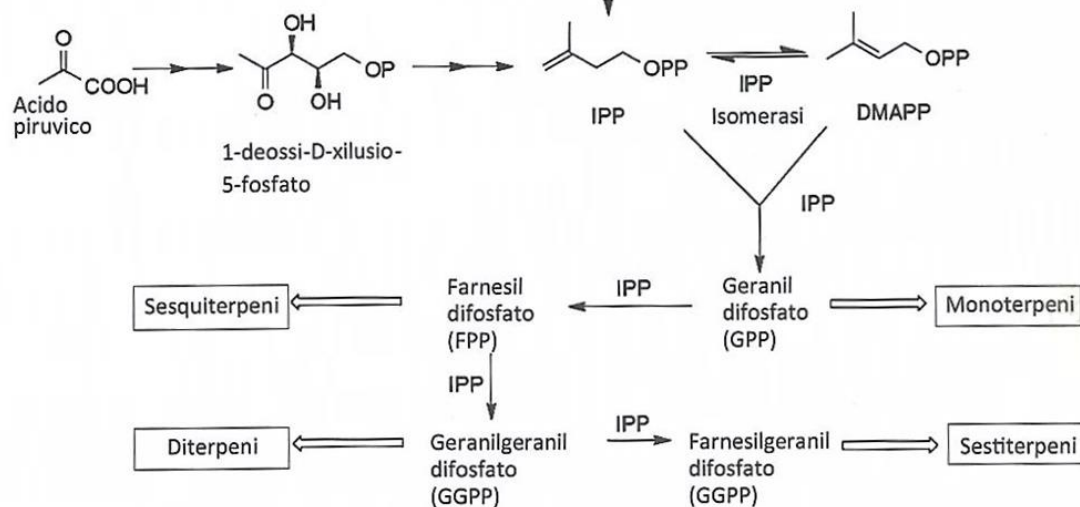
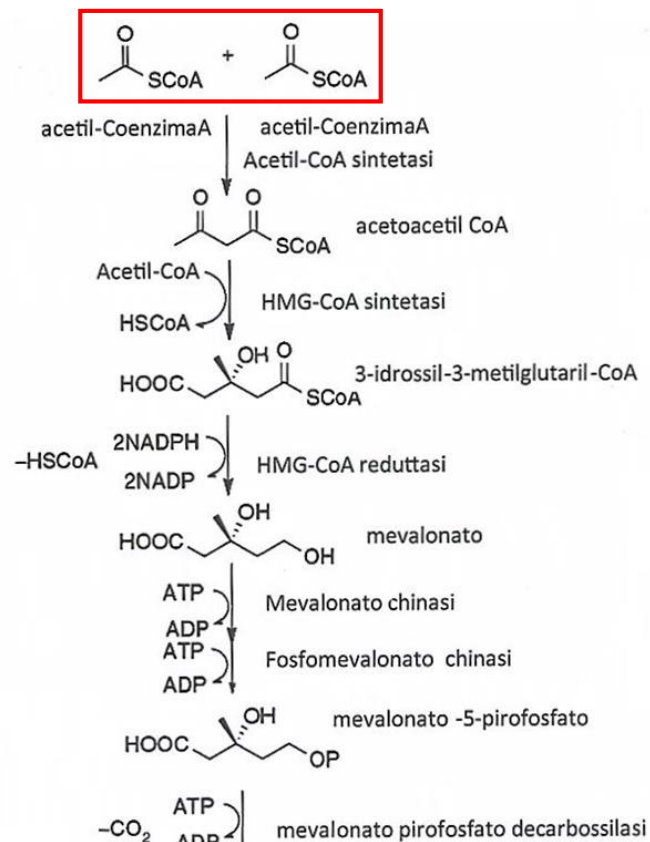
I terpeni possono anche essere prodotti utilizzando una via biosintetica differente (non mevalonica) che parte da triosofosfati ed è chiamata via del deossixilulosio 5-fosfato (via del metileritritolo fosfato o MEP).

Le due vie convergono nella produzione di due molecole attivate che presentano lo stesso scheletro carbonioso dell'isoprene:

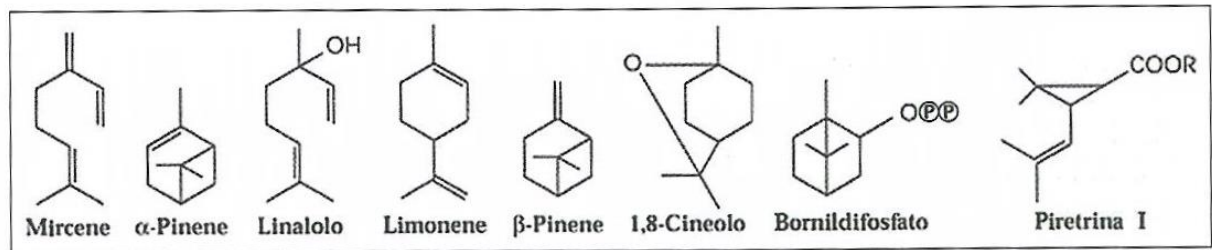
l'isopentenil pirofosfato (IPP) ed il dimetilallil pirofosfato (DMAPP).

Da queste due molecole si originano i terpeni.

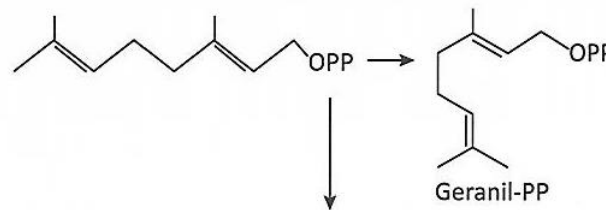
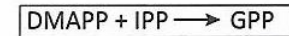
Modificazioni degli scheletri base come ossidazioni, riduzioni, isomerizzazione, coniugazioni, producono migliaia di differenti terpeni con svariate attività biologiche nelle piante e negli animali.



Esempi di monoterpeni

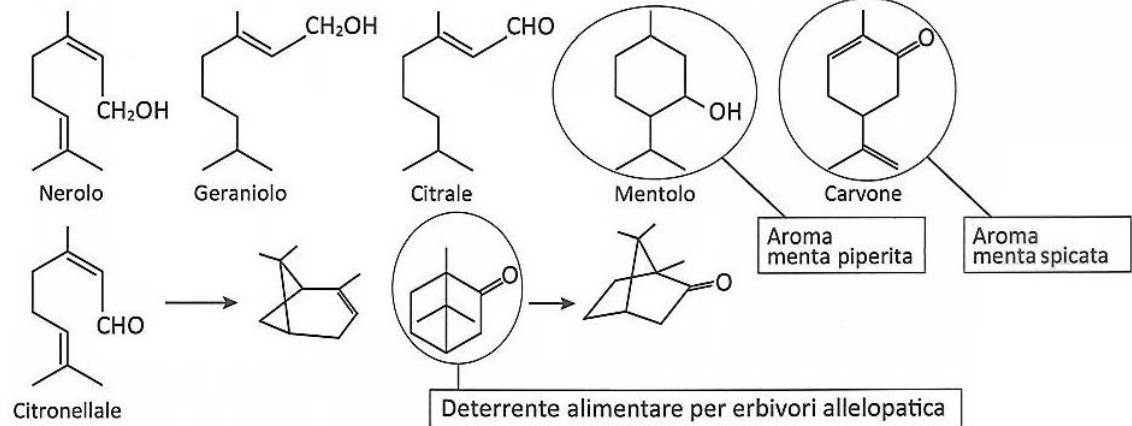


Monoterpeni C₁₀



Sostanze volatili
attrazione impollinatori
repellente insetti

Monoterpene



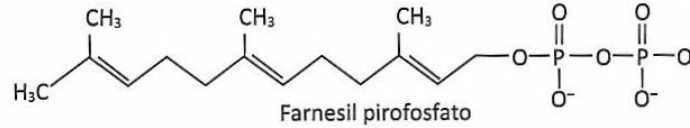
Tra i monoterpeni abbiamo prodotti che hanno azione:

- insetticida: pineni e piretrine;
- attrattiva per impollinatori: linalolo, cineolo;
- deterrente fogliare: canfora, cineolo.

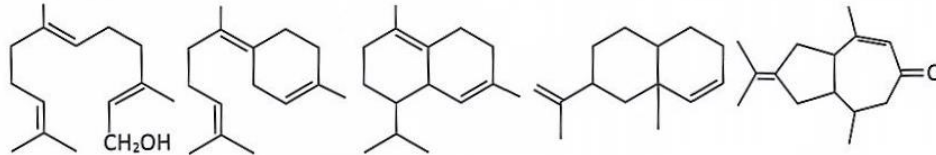
Esempi di sesquiterpeni



Sesquiterpeni C₁₅



Sesquiterpene



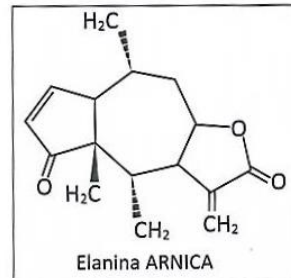
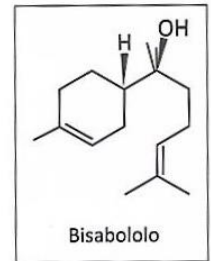
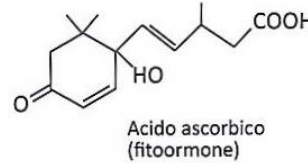
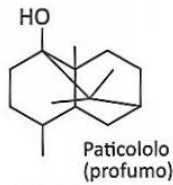
Farnesolo

Bisabolene

Cadinene

Selinene

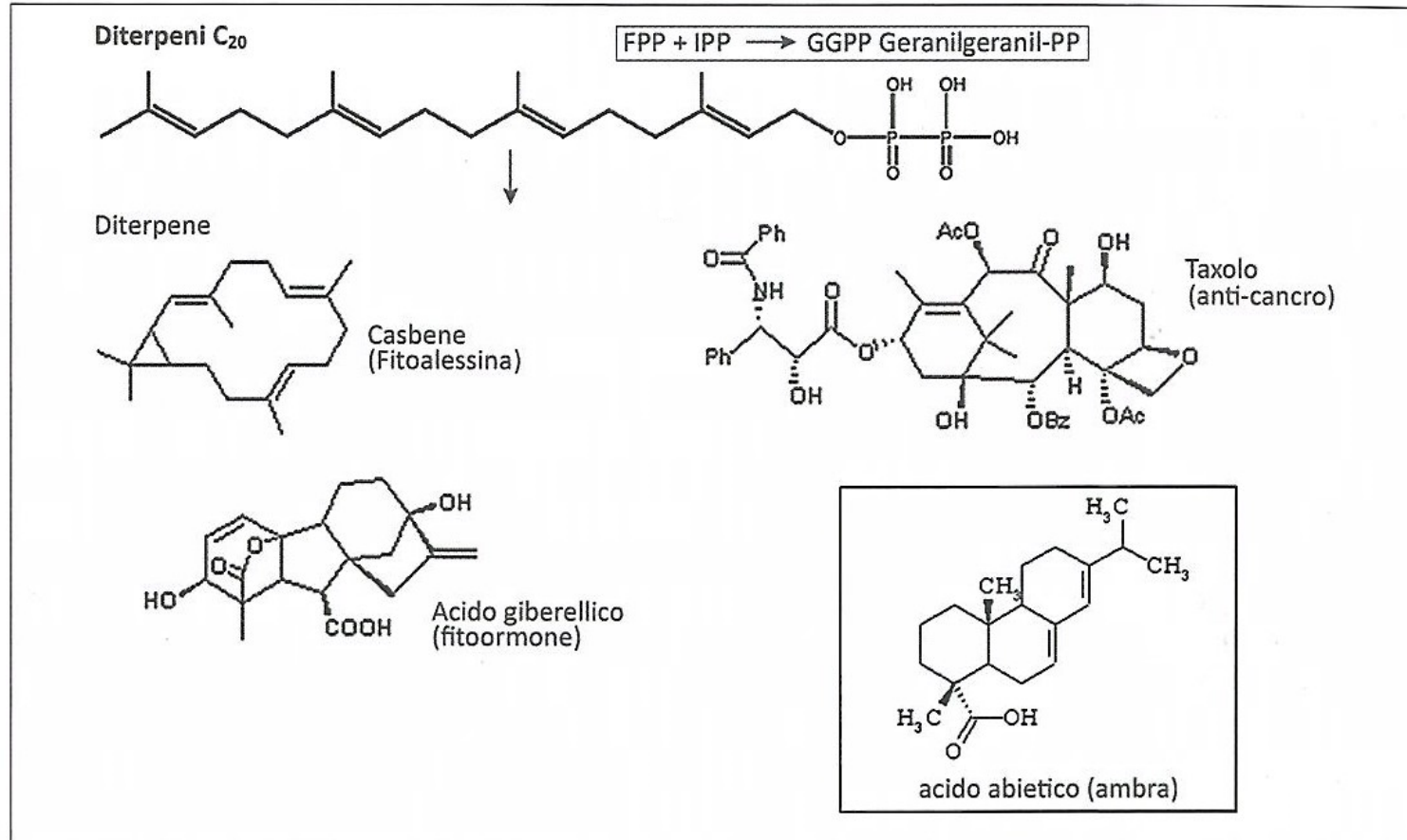
Vetivone



lattoni sesquiterpenici (cicoria, carciofo, indivia, ecc.)
deterrenti alimentari (gusto amaro)
usati per aromatizzare gli amari

Tra i sesquiterpeni abbiamo agenti antierbivori e deterrenti alimentari e alcuni fitoormoni come l'acido abscissico.

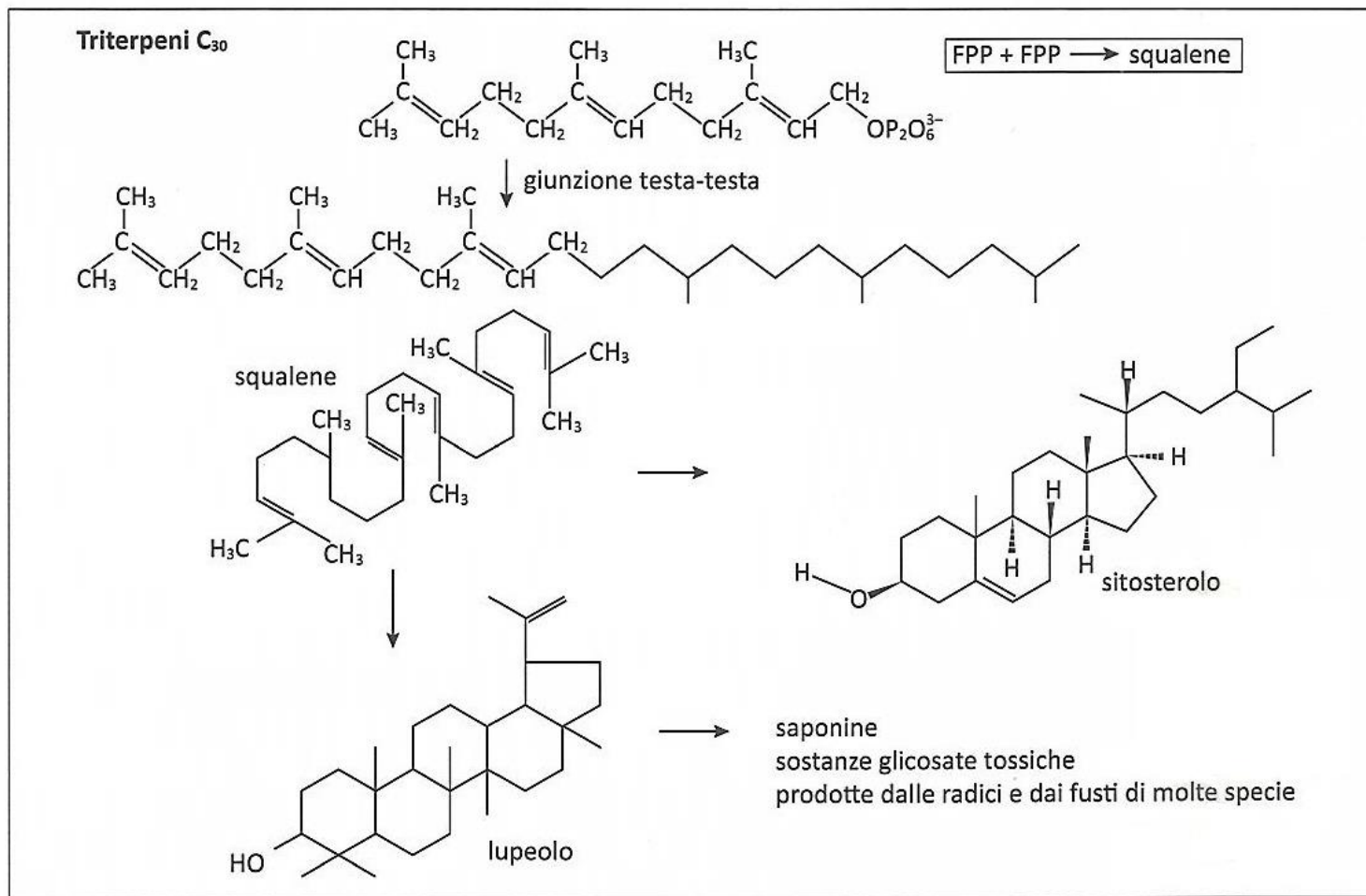
Esempi di diterpeni



Tra i diterpeni abbiamo i derivati dell'acido giberellico che hanno azione fitoormonica e sono conosciuti con il nome di giberelline.

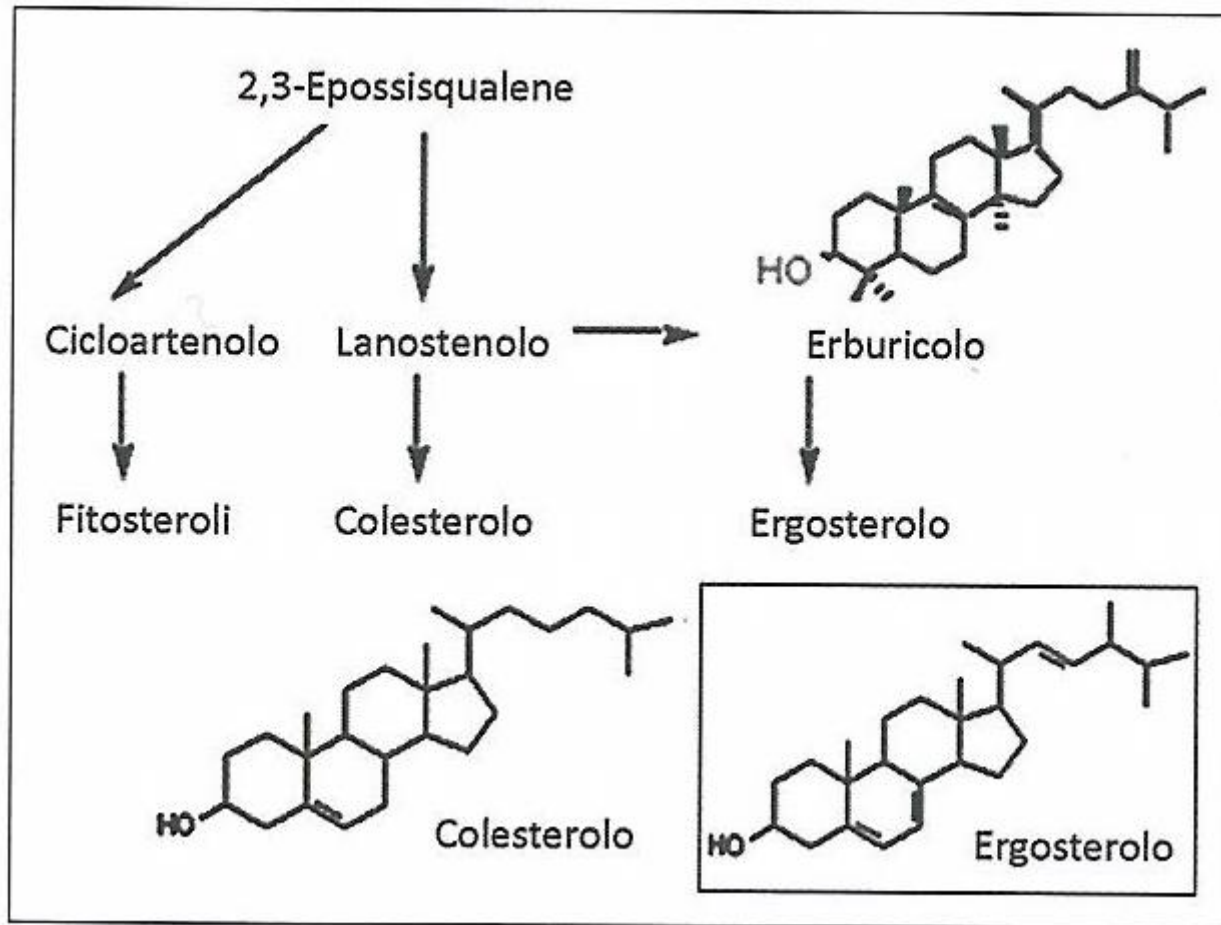
Esempi di triterpeni

Farnesil-PP + Farnesil-PP → squalene



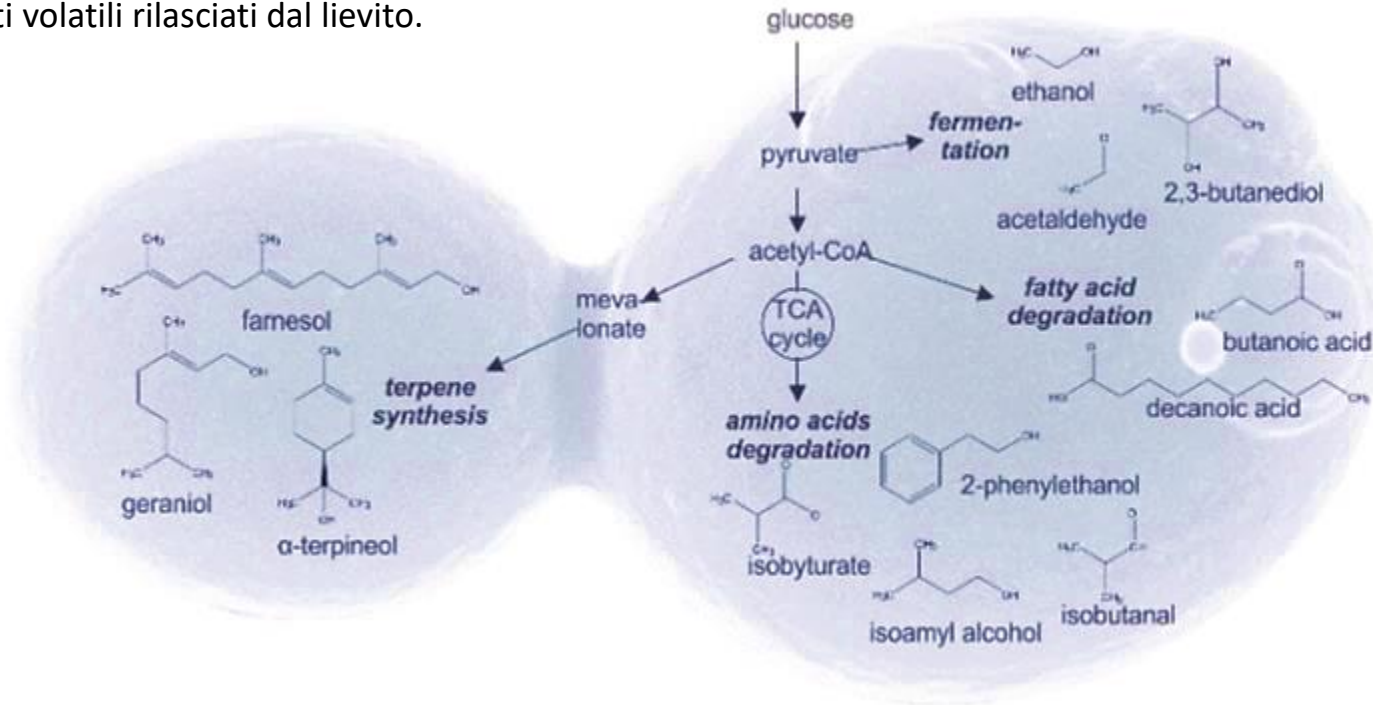
I triterpeni derivano tutti dallo squalene, generano tutti gli steroli presenti nelle membrane cellulari, regolatori di crescita come i brassinosteroidi e composti delle cere di superficie.

Gli steroli sono differenti per gli animali, i funghi e i vegetali. La sintesi degli steroli vegetali, che sono molteplici, passa attraverso il cicloartenolo, mentre quella del colesterolo (principale sterolo degli animali) e dell'ergosterolo (principale sterolo dei funghi e lieviti) passa attraverso il lanosterolo.



I terpeni sono idrocarburi insaturi derivati dall'isoprene e sono prodotti principalmente dalle piante. I loro derivati ossigenati, i terpenoidi, hanno un forte impatto sul profilo sensoriale di molti cibi e bevande. È noto che i lieviti trasformano i terpeni presenti nel mosto in terpenoidi contribuendo così al profilo aromatico del vino.

Metaboliti volatili rilasciati dal lievito.



Si pensava che i lieviti fossero incapaci di produrre terpeni o terpenoidi di nuova sintesi, con l'eccezione del farnesolo e del geraniolo.

Biosintesi mitocondriale dei monoterpene dalla leucina e possibili relazioni con la formazione di steroli in *Saccharomyces cerevisiae*.

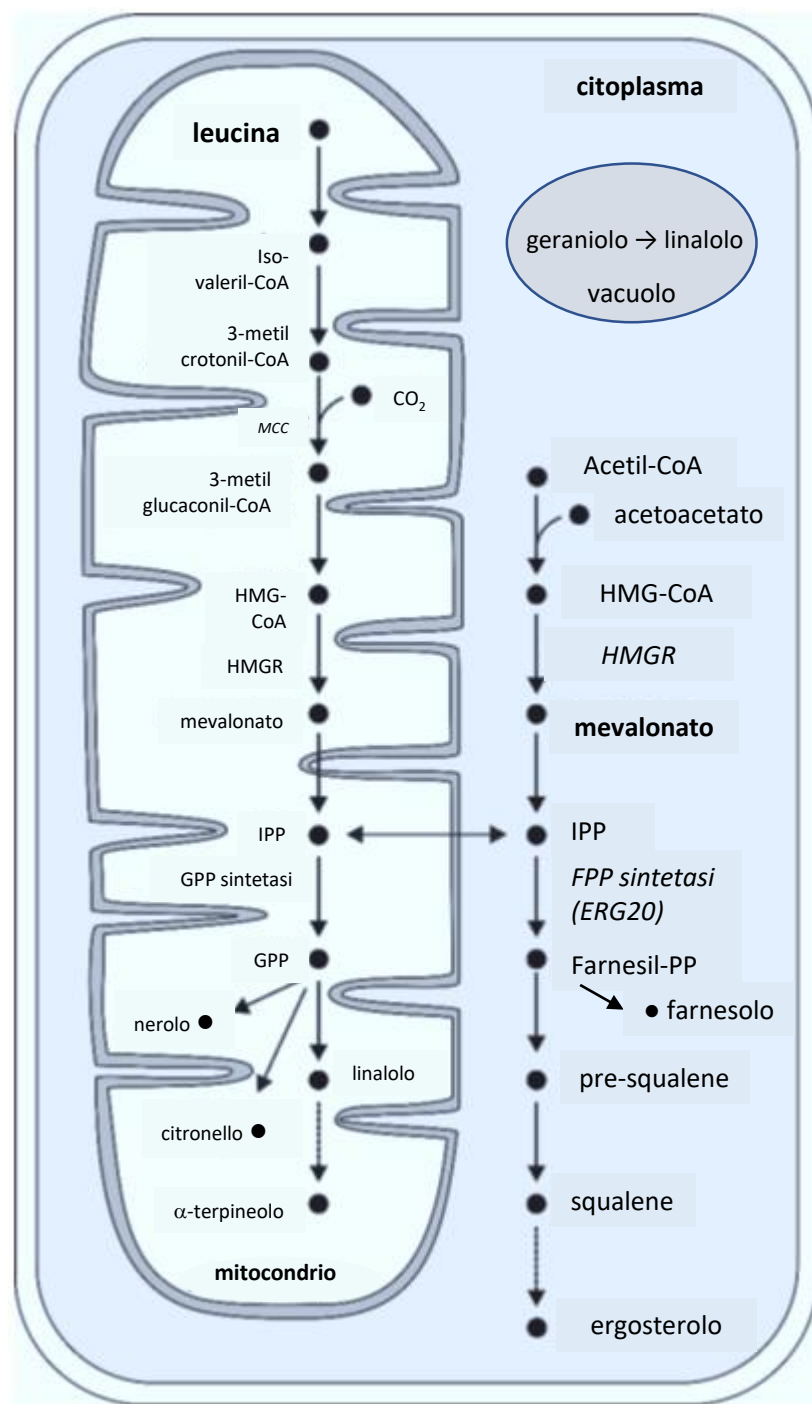
È stato ipotizzato che la via del mevalonato (citosolica), il cui prodotto finale viene utilizzato per la sintesi degli steroli nel reticolo endoplasmatico, può contribuire anche alla sintesi dei sesquiterpene come il farnesolo, mentre la sintesi dei monoterpene, come il geraniolo, potrebbe aver luogo nel mitocondrio.

La sintesi del geraniolo sembra essere legata al catabolismo della leucina, che viene convertita in 3-idrossi-3-metilglutaril CoA (HMGCoA) tramite l'enzima 3-metilcrotonil-CoA carbossilasi (MCCase). La presenza di questo enzima non è stata confermata in *Saccharomyces* mentre è nota nei mitocondri di piante e mammiferi.

Si ritiene un'ulteriore conversione del geraniolo in linalolo, nel vacuolo, dove il pH acido potrebbe favorire questa reazione.

IPP: isopentil difosfato

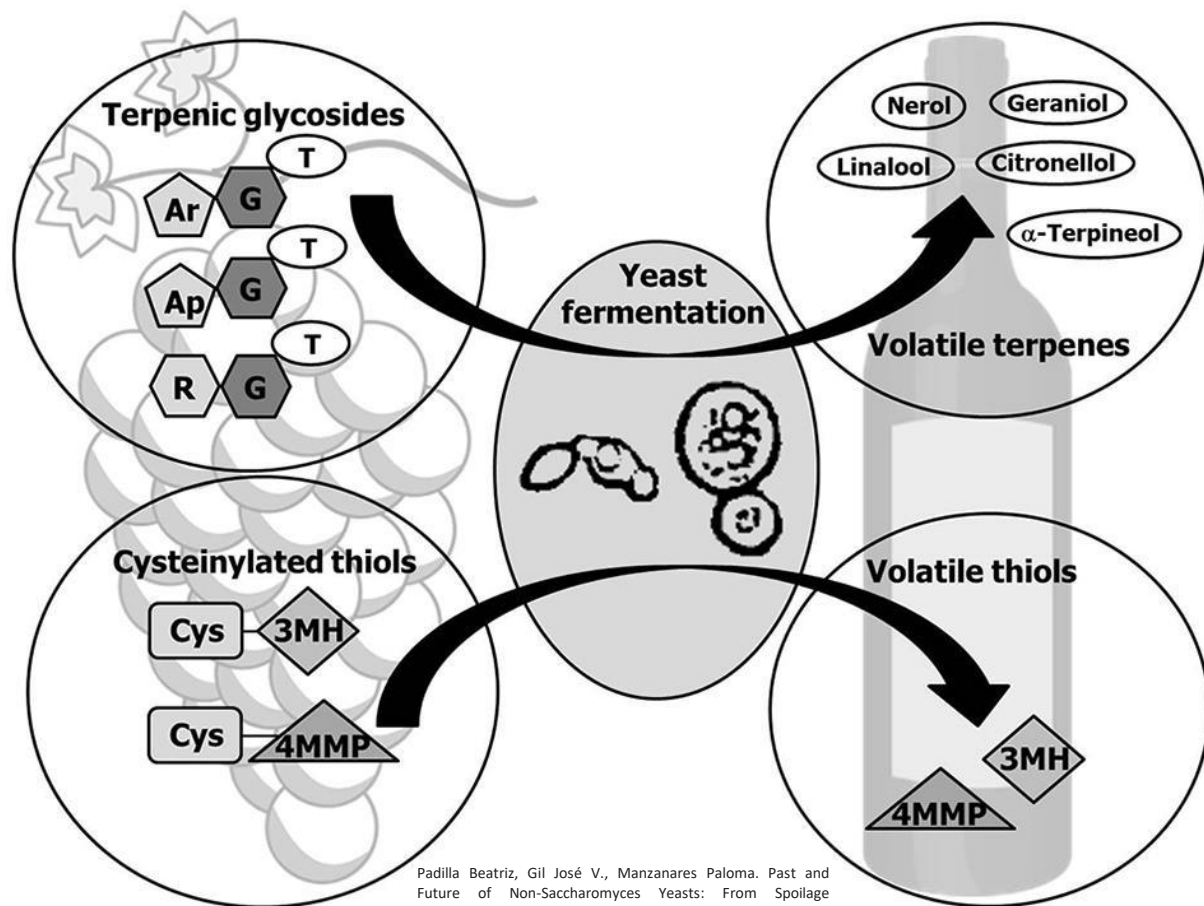
Modificato da: Christoph Halbfeld. "What happens in yeast during the Crabtree effect? An investigation of *S. cerevisiae*'s volatile space". 2018. *APPLIED MICROBIOLOGY*. Volume 8



Monoterpeni e tioli: prodotti del metabolismo secondario del lievito

I metaboliti secondari, rappresentati da terpeni, acidi organici, fenoli, steroli ed altri, sono tra i responsabili degli aspetti qualitativi ed aromatici dei vini.

I composti aromatici a base terpenica di alcuni vitigni sono presenti nell'acino sia in forma libera che legati a zuccheri come glicosidi, l'azione dell'enzima β -glucosidasi, prodotto dal lievito o di alcuni microrganismi, permette di liberare gli aromi varietali dai precursori.



Padilla Beatriz, Gil José V., Manzanares Paloma. Past and Future of Non-Saccharomyces Yeasts: From Spoilage Microorganisms to Biotechnological Tools for Improving Wine Aroma Complexity. *Frontiers in Microbiology*, 7:411 (2016).

I ceppi di *S. cerevisiae* possono modulare efficacemente l'aroma varietale attraverso attività enzimatiche specifiche che agiscono sugli acidi fenolici dell'uva e sui precursori aromatici norisoprenoidi. I terpeni come il linalolo e il geraniolo hanno origine fermentativa. Durante la fermentazione alcolica i tioli volatili presenti nel mosto d'uva sono generati dal metabolismo secondario dei lieviti, l'enzima β -liasi utilizza precursori inodori e non volatili.

Composti aromatici prodotti da lieviti non *Saccharomyces*

Yeast	Compounds	Matrix	Aroma (Odour Descriptor)
<i>H. uvarum</i> and <i>C. stellata</i>	Benzyl alcohol	Cabernet sauvignon wine	Chocolate, fig and tobacco
<i>H. vineae</i>	Beta-phenylethyl acetate	Red wine from Uruguay (Tannat cultivar)	Intense fruity
<i>H. vineae</i>	P-hydroxybenzyl	Wine	Fruity, coconut, woody, vanilla
<i>H. guilliermondii</i>	Beta-phenylethyl acetate ester, 2PA	Wine	Rose, honey, fruity and flowery
<i>H. uvarum</i> and <i>H. guilliermondii</i>	2-phenylethanol	Grape must from Douro, Portugal	Fruity and flowery
<i>H. uvarum</i>	Ethyl acetate	Wine	Fruity
<i>H. uvaum</i>	Terpenes, C13-norisoprenoids, volatile phenols, terpineol and linalool oxide	Ecolly and Cabernet Sauvignon wine	Tropical fruity and floral
<i>H. vineae</i>	2PA, isoamyl acetate and esters	Chardonnay wine	Banana, pear, apple, citric fruits, guava
<i>H. vineae</i>	Phenyl ethyl acetate	Macabeo must	Fruity, floral and honey
<i>C. pulcherrima</i>	Ethyl acetate, Iso-amyl acetate	Wine	Fruity, sweet and banana-like
<i>C. zemplinina</i>	Hexyl acetate, ethyl hexanoate, ethyl heptanoate, ethyl dodecanoate and ethyl butanoate	Barbera wines	Apple, fruit, herb, sweet or waxy
<i>M. pulcherrima</i>	Phenol,2,6-dimethoxy	White wine	Smoky notes
<i>R. mucillaginosa</i>	Terpenic compounds (b-damascenone, geraniol, citronellol, linalool, b-terpineol)	Irpinian wines (Aglianico and Fiano wines)	Floral, sweet and ripened fruit
<i>R. mucillaginosa</i>	Terpenols	Chinese wine	Fruity and floral
<i>R. mucillaginosa</i>	C6 compounds (1-hexanol) and fatty acids	Chinese wine	Grass and unpleasant fatty
<i>R. mucillaginosa</i>	3-hexene-1-ol, neroloxide, acetates and ethyl groups	Ecolly dry white wine	Citrus, sweet/acid fruit, berry, floral
<i>P. anomala</i>	Isoamyl acetate	Wine	Banana
<i>P. kluyveri</i>	2PA, ethyl octanoate	Sparkling wine	Fruity, rose, sweet, honey flavors and pineapple, pear, soapy
<i>T. delbrueckii</i>	Ethyl butyrate, ethyl acetate, ethyl hexanoate and ethyl hexanoate	Sparkling wine	Fruity, sweet, pineapple, green apple, brandy, wine-like, strawberry
<i>T. delbrueckii</i>	Ethyl propanoate, ethyl isobutanoate, ethyl dihydrocinnamate and isobutyl acetate	Sauvignon blanc and Merlot must	Fruitiness and complexity
<i>T. delbrueckii</i>	Isoamyl acetate, hexyl acetate, ethyl hexanoate and ethyl octanoate	Juice from Syrah grapes	Fresh and fruity
<i>T. delbrueckii</i>	3-sulfanylhexas-1-ol	Sauvignon Blanc grape must	Grapefruit/passion fruit

Carpaena M, Fraga-Corral M, Otero P, Nogueira RA, Garcia-Oliveira P, Prieto MA, Simal-Gandara J. Secondary Aroma: Influence of Wine Microorganisms in Their Aroma Profile. *Foods*. 2020 Dec 27;10(1):51.

Acido tartarico:

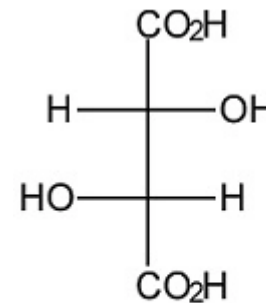
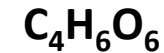
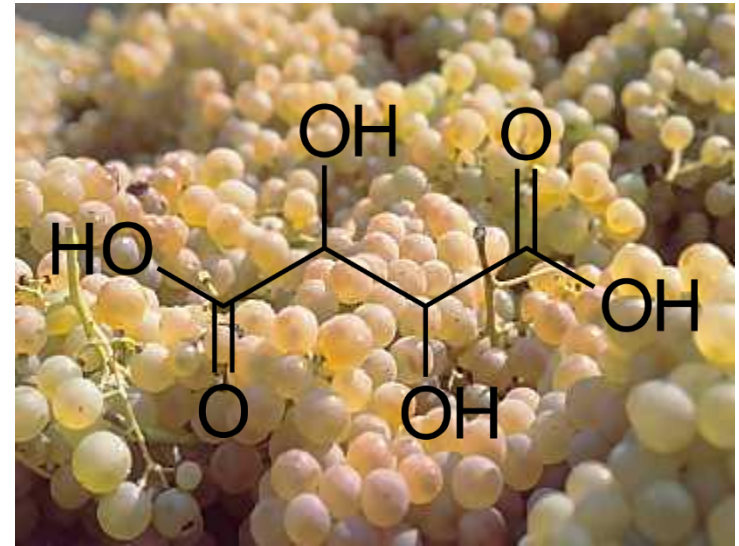
È l'acido più abbondante e rappresentativo dell'uva e del mosto con concentrazioni che variano da 1.5–2 a 6 g/L, questo acido è scarsamente diffuso in altri frutti.

In *V. vinifera* i livelli di acido tartarico non sono influenzati dalle condizioni ambientali. La biosintesi avviene sia nella foglia che nella bacca. Nell'uva è sintetizzato sotto forma dell'isomero L(+)-Tartarico che è un metabolita secondario del glucosio.

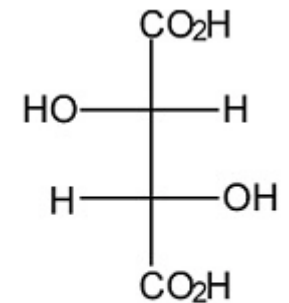
Nel vacuolo si combina di più con le sostanze minerali (20- 50%) per dare sali di bitartrato di potassio che tendono a precipitare, perciò coinvolti nell'instabilità dei vini (torbidità).

A pH >4.00 può essere utilizzato dai batteri lattici e trasformato in acido lattico che evolverà in acido acetico.

I tartrati, derivanti dall'uva, sono usati come additivi acidificanti.



L(+)-tartaric acid



D(-)-tartaric acid

Acido tartarico

Caratteristiche:

L'acido tartarico (E-334) è un acidificante per correggere l'acidità in mosti e vini.

Applicazione:

- Nella vendemmia, come acidificante del mosto.
- Nei vini bianchi, rosati e rossi si usa per correggerne l'acidità durante i processi di elaborazione.

Qualità organolettiche:

L'acido tartarico apporta una sensazione di freschezza, contribuendo all'equilibrio gustativo del vino. Inoltre, esalta le caratteristiche aromatiche fruttate.

Dose consigliate:

- Mosto: 0,5-1,5 g/L
- Vino: 0,5-2,5 g/L





L'**acido ascorbico** (ascorbato/vitamina C) nei vegetali è presente in alte concentrazioni nei cloroplasti e in altri organelli del citosol.

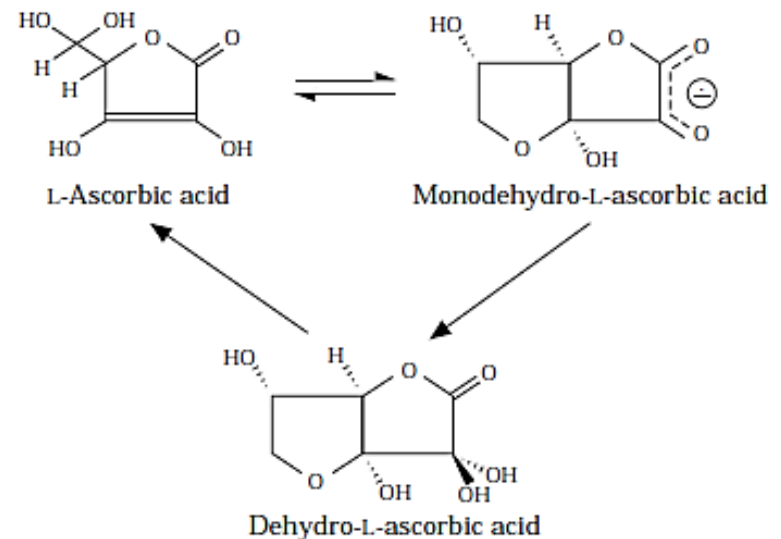
I livelli di acido ascorbico variano tra le diverse specie ma anche tra i diversi cultivar della stessa specie vegetale.

Il contenuto è generalmente alto nei tessuti meristemati, fiori o frutti giovani, nell'apici delle radici, stoloni o tuberi.

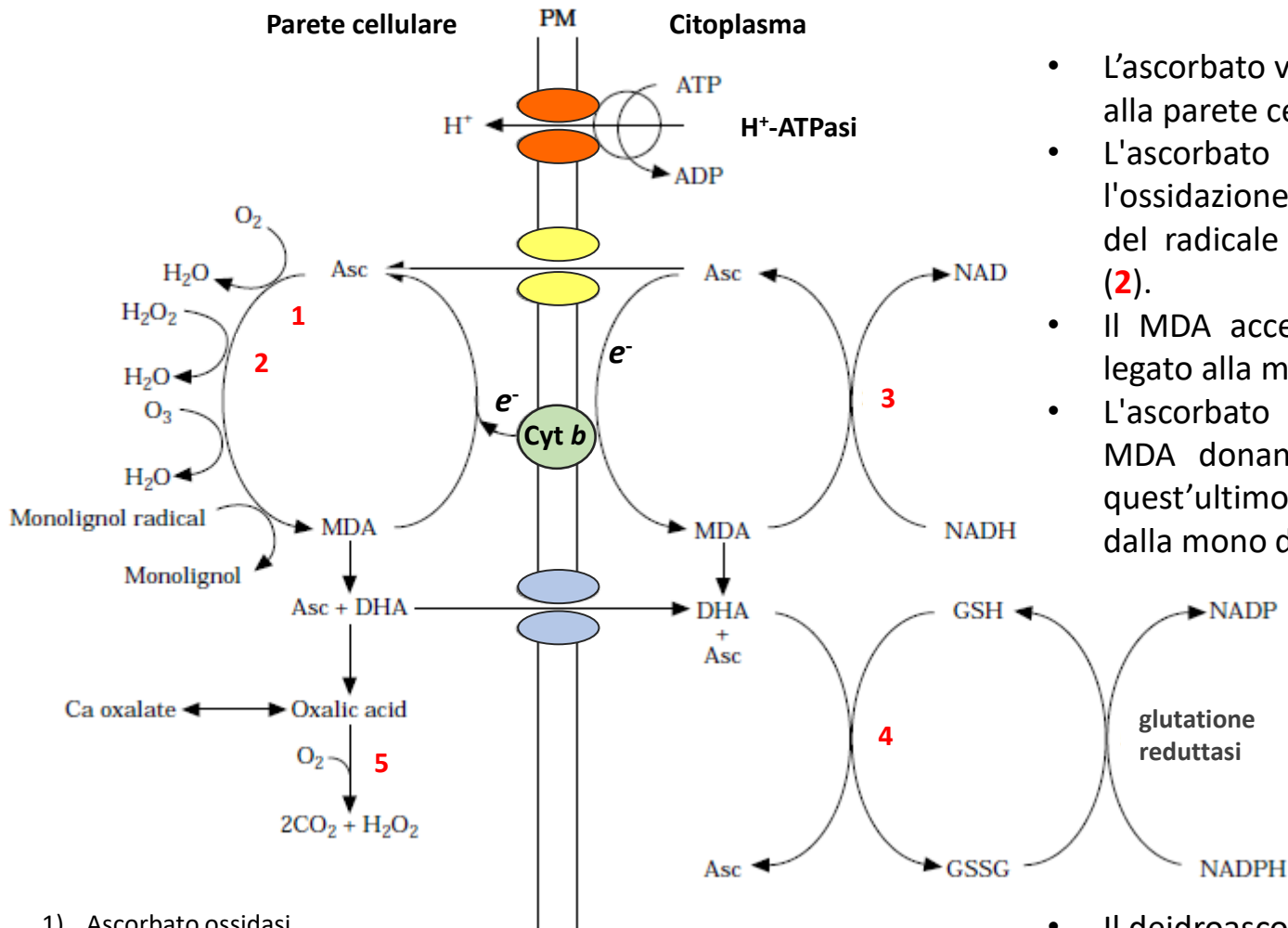
La luce è il segnale più importante per regolare la sua biosintesi e l'accumulo nelle foglie delle piante.

Interconversione tra l'ascorbato e le sue forme ossidate: il monodeidroascorbato (MDA) e il deidroascorbato (DHA).

La coppia Asc/DHA (deidroascorbato) può influenzare lo stato redox cellulare inoltre, potrebbe essere importante nella segnalazione dei ROS.



Sistema dell'ascorbato nel citoplasma e nella parete cellulare

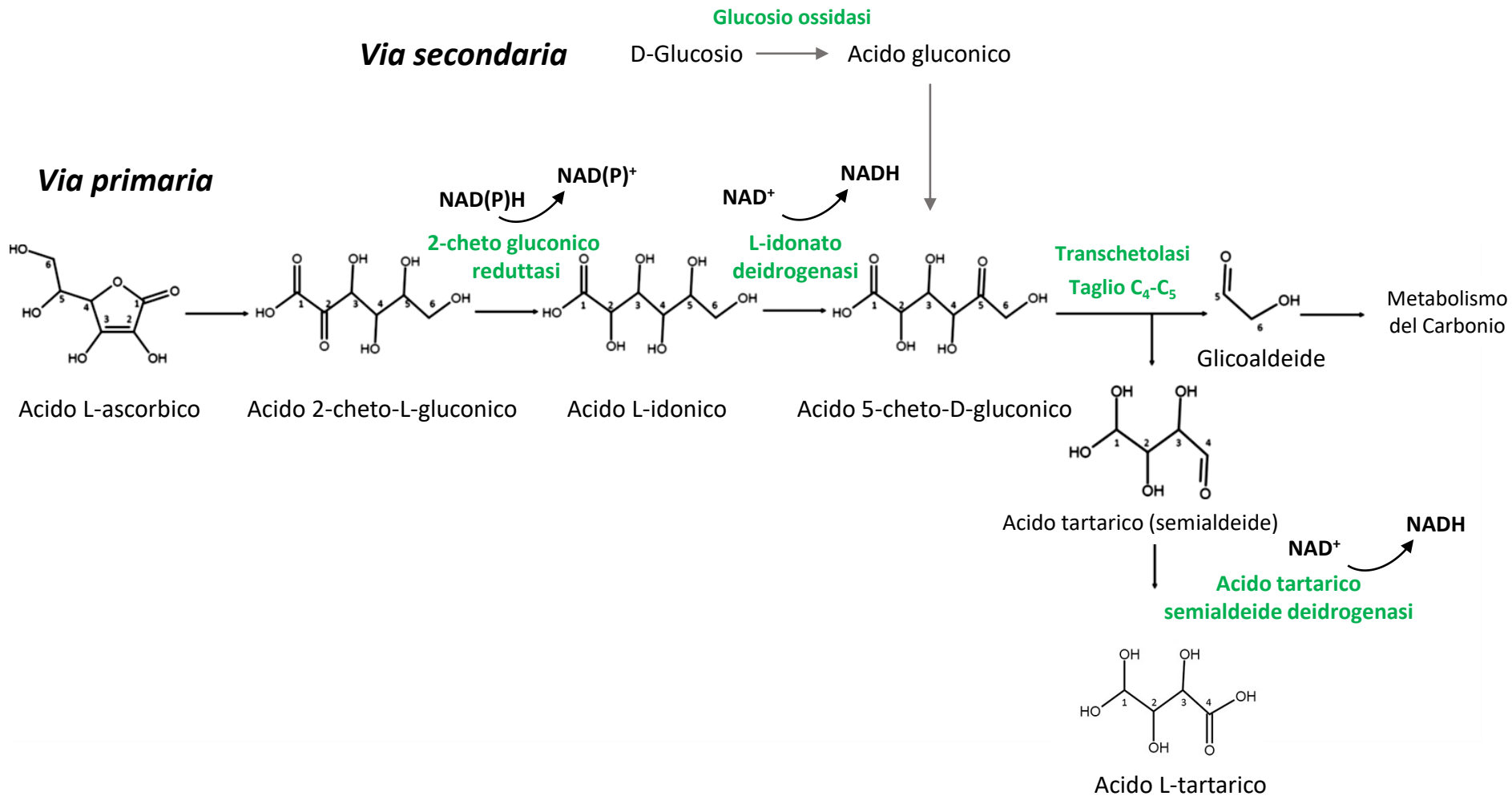


- 1) Ascorbato ossidasi
- 2) Ascorbato perossidasi
- 3) Monodeidroascorbato reduttasi
- 4) Deidroascorbato reduttasi
- 5) Ossalato ossidasi

- L'ascorbato viene trasportato dal citoplasma alla parete cellulare da un trasportatore.
- L'ascorbato ossidasi (1) catalizza l'ossidazione dell'ascorbato con formazione del radicale mono deidroascorbato (MDA) (2).
- Il MDA accetta elettroni dal citocromo *b* legato alla membrana plasmatica.
- L'ascorbato citoplasmatico si trasforma in MDA donando elettroni al citocromo *b*. quest'ultimo viene trasformato in ascorbato dalla mono deidroascorbato reduttuasi (3).

- Il deidroascorbato (DHA) dà origine all'acido ossalico (5) oppure, può attraversare la membrana con uno specifico trasportatore, e nel citoplasma dove viene ridotto ad ascorbato dalla DHA reduttasi (4) nel ciclo ascorbato/glutazione.

L'acido ascorbico non si accumula in quantità elevate nell'uva rispetto ad altri frutti. È stato recentemente proposto che l'acido tartarico può funzionare principalmente catabolizzando l'eccesso di acido ascorbico, mentre il blocco della sua biosintesi può aumentare il contenuto di vitamina C nelle bacche di *V. vinifera*.



Modificato da Yong Jia et al., 2019 An aldo-keto reductase with 2-keto-L-gulonate reductase activity functions in L-tartaric acid biosynthesis from vitamin C in *Vitis vinifera*. *J. Biol. Chem.* (2019) 294(44) 15932–15946