

TRA I CINQUE FINALISTI AL PREMIO ASSOENOLOGI-VERSINI 2017

# SCOTTATURE E CONSEGUENTE OSSIDAZIONE DEI TANNINI: DANNO O MIGLIORAMENTO DELLE UVE?

Le scottature foto-ossidative dell'uva sono causate dalla sovraeccitazione dei fotosistemi, con conseguente produzione di ROS fino ad arrivare all'ossidazione delle molecole fenoliche che porta alla formazione di polimeri bruni. Il presente contributo si propone di evidenziare il possibile ruolo fotoprotettore di questi composti, spesso trascurati e relegati a semplici prodotti di degradazione. Infine, verrà discusso il parallelismo tra ossidazione e maturazione delle molecole fenoliche e gli impatti sensoriali attesi.



Di

**Laura Rustioni<sup>1</sup>**

Dipartimento di Scienze Agrarie e Ambientali (DISAA), Università degli Studi di Milano - Milano

**Osva Failla<sup>2</sup>**

Dipartimento di Scienze Agrarie e Ambientali (DISAA), Università degli Studi di Milano - Milano

## LE SCOTTATURE FOTO-OSSIDATIVE: CAUSE E CONSEGUENZE

● L'eccessiva esposizione del frutto può portare a sintomi di scottatura che possono essere classificati a seconda della causa scatenante e dell'effetto prodotto (Racsko e Schrader, 2012). Intensi eccessi termici portano alla "cottura" della

porzione di pianta esposta allo stress, con formazione di aree necrotiche morte e perdita di integrità cellulare (Racsko e Schrader, 2012). La combinazione di temperature piuttosto elevate e radiazione UV-B, porta ad imbrunimenti delle aree esposte, senza però compromettere l'integrità cellulare (Racsko e Schrader, 2012). Infine, la sovraeccitazione dei fotosistemi con eccessiva radiazione nel visibile (PAR) porta a squilibri ossidoriduttivi con conseguente formazione di

ROS (*Reactive Oxygen Species*) (Felicetti e Schrader, 2008; Rustioni *et al.*, 2015a; Müller *et al.*, 2001).

● In questo caso si osserva una decolorazione dell'area esposta, dovuta alla degradazione della clorofilla, seguita dall'imbrunimento del tessuto, ascrivibile alla detossificazione dai ROS ad opera delle molecole fenoliche che, ossidandosi, formano polimeri bruni. Il presente articolo sarà focalizzato su questo ultimo tipo di scottatura.

## GLI OPPS: POSSONO ESSERE CONSIDERATI FOTOPROTETTORI?

● Il possibile ruolo fotoprotettivo degli OPPs (*oxidized polymeric pigments*) è stato recentemente proposto da Rustioni (2017). In particolare, per essere considerata fotoprotettrice, una molecola deve soddisfare 4 criteri di valutazione (Cockell e Knowland, 1999; Solovchenko e Merzlyak, 2008) che applicheremo qui agli OPPs:

**1- Gli OPPs devono essere in grado di schermare la radiazione PAR:** tutte le molecole fenoliche hanno una banda di assorbimento attorno ai 280 nm, ed una a lunghezze d'onda maggiori caratteristica di ogni classe (Solovchenko e Merzlyak, 2008). All'aumentare del numero di doppi legami coniugati e dalla complessità della struttura, la lunghezza d'onda d'assorbimento aumenta (Cockell e Knowland, 1999; Rustioni *et al.*, 2013). Ad esempio, l'acido caffeico (acido idrossicinnamico) assorbe attorno ai 340nm, e la malvidina (antociano) ai 540nm (Rustioni *et al.*, 2013).

● Gli OPPs hanno un picco di assorbimento attorno ai 500 nm, ma, grazie alla po-

limerizzazione caotica con prodotti molto eterogenei (Pourcel *et al.*, 2007), la banda è molto larga, ed occupa quasi tutto lo spettro visibile, sovrapponendosi alle regioni di massima irradianza solare (Rustioni *et al.*, 2014).

**2- Nella pianta, l'esposizione al sole deve indurre l'accumulo di OPPs:** l'accumulo di OPPs è stato recentemente misurato con spettroscopia di riflettanza sia in pieno campo (Rustioni *et al.*, 2014) che in condizioni controllate (Rustioni *et al.*, 2015a). Comunque, la comparsa di aree brune (scottature) in parti verdi (es. foglie) di piante non acclimatate esposte a eccessi radiativi sono un'esperienza comune. Inoltre, la radiazione solare è generalmente in grado di stimolare l'accumulo di fenoli, precursori degli OPPs (Dixon, 1995; Close e McArthur, 2002)

**3- L'accumulo di OPPs deve indurre resistenza contro gli eccessi di PAR:** durante la maturazione, la bacca accumula OPPs (Rustioni *et al.*, 2015b). Oltre alla evidente perdita di clorofilla, anche i pigmenti bruni potrebbero giocare un ruolo nella diminuzione di suscettibilità alle scottature nel corso della maturazione (Rustioni 2017).

**4- Gli OPPs devono aumentare la resistenza agli eccessi radiativi anche quando altri meccanismi di difesa non funzionano:** in alcuni casi estremi evidenziati in

mela, le scottature fotoossidative portano alla morte delle cellule della buccia esposte (Racsco e Schrader, 2012). In questi casi, la zona scottata potrebbe funzionare da "ombrello parasole" per i tessuti sottostanti, permettendo al frutto di portare avanti la maturazione del seme anche in condizioni di eccessi radiativi.

## OSSIDAZIONE: UN DENOMINATORE COMUNE TRA SCOTTATURE E MATURAZIONE FENOLICA

● I ROS, radicali liberi altamente ossidanti, possono avere diverse funzioni nelle cellule: possono danneggiarle, proteggerle o funzionare come segnali (Gil e Tuteja, 2010; Foyer e Shigeoka, 2011; Kreslavski *et al.*, 2012). Ad esempio, lo scoppio ossidativo è stato dimostrato essere un segnale chiave dell'inizio della maturazione (Pilati *et al.*, 2007). Possiamo quindi definire un certo parallelismo tra le reazioni fenoliche che possono avvenire durante la maturazione ed a seguito di scottature.

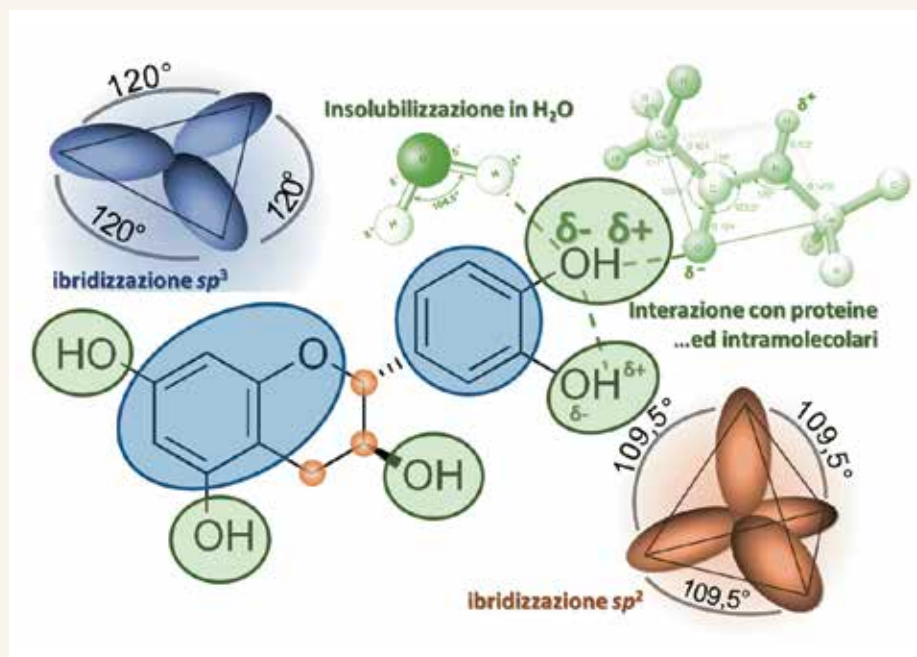
● La Fig. 1 riassume schematicamente la reattività di una molecola fenolica. La polarità dei sostituenti -OH permette la precipitazione delle proteine alla base delle sensazioni di astringenza. Aumentando le interazioni intramolecolari di questi sostituenti (possibile grazie alla geometria dei carboni chirali), si potrebbe mantenere la sensazione di corpo, riducendo l'astringenza.

● Poiché le ossidazioni avvengono prevalentemente sugli anelli orto-difenolici (Waterhouse e Laurie, 2006) l'ossidazione favorirà questa chiusura. Se l'ossidazione è eccessiva, però, le molecole diventeranno insolubili, a causa della limitata formazione di legami idrogeno con l'acqua che li mantengono in soluzione. Questo fenomeno, ad esempio, è osservabile durante le pratiche di iperossigenazione dei mosti.

## CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

● Concludendo, i sintomi di scottatura generalmente considerati come un danno alle produzioni vitivinicole, potrebbero essere visti sotto diverse prospettive. Dal

Fig 1 - Reattività di una molecola fenolica.



Reattività di una molecola fenolica. La polarità dei sostituenti -OH produce interazioni inter- (es. con acqua e proteine) ed intra- molecolari. La spazializzazione dei legami (in blu l'ibridazione sp<sup>3</sup> che porta a zone planari nella molecola; in rosso l'ibridazione sp<sup>2</sup> con angoli di legame più piccoli), e gli atomi interessati nei legami stessi di polimerizzazione, determinano la prevalenza di interazioni all'interno della molecola o all'esterno, a seconda della localizzazione relativa dei sostituenti -OH, influenzando le sensazioni organolettiche finali del vino.

punto di vista fisiologico, la pianta potrebbe beneficiare della fotoprotezione risultante dall'accumulo di OPPs.

● D'altra parte gli imbrunimenti dovrebbero indubbiamente essere limitati in uve da tavola per il deprezzamento estetico del frutto. Infine, ai fini enologici, una parziale ossidazione delle molecole fenoliche potrebbe migliorare la qualità dei vini, a patto che queste non siano eccessivamente spinte, portando le molecole all'insolubilizzazione. ●

## BIBLIOGRAFIA

- Close, D.C.; McArthur, C. Rethinking the role of many plant phenolics – protection from photodamage not herbivores? *OIKOS* 2002, 99, 166–172.
- Cockell, C.S.; Knowland, J. Ultraviolet radiation screening compounds. *Biol. Rev.* 1999, 74, 311–345.
- Dixon, R.A.; Paiva, N.L. Stress-induced phenylpropanoid metabolism. *The plant cell* 1995, 7, 1085–1097.
- Felicetti, D.A.; Schrader, L.E. Photooxidative Sunburn of Apples: Characterization of a Third Type of Apple Sunburn. *International Journal of Fruit Science* 2008, 8(3), 160–172.
- Foyer, C.H.; Shigeoka, S. Understanding oxidative stress and antioxidant functions to enhance photosynthesis. *Plant. Physiol.* 2011, 155, 93–100.
- Gill, S.S.; Tuteja, N. Reactive oxygen species and antioxidant machinery in abiotic stress tolerance in crop plants. *Plant Physiology and Biochemistry* 2010, 48(12), 909–930.
- Kreslavski, V.D.; Los, D.A.; Allakhverdiev, S.I.; Kuznetsov, V.V. Signaling role of reactive oxygen species in plants under stress. *Russ. J. Plant Physiol.* 2012, 59(2), 141–154.
- Müller, P.; Li, X.P.; Niyogi, K.K. Non-Photochemical Quenching. A Response to Excess Light Energy. *Plant Physiol.* 2001, 125, 1558–1566.
- Pilati S., Perazzolli M., Malossini A., Cestaro A., Demattè L., Fontana P., Dal Ri A., Viola R., Velasco R. and Moser C. 2007. Genome-wide transcriptional analysis of grapevine berry ripening reveals a set of genes similarly modulated during three seasons and the occurrence of an oxidative burst at véraison. *BMC Genomics* 8: 428. URL <http://www.biomedcentral.com/1471-2164/8/428>.
- Pourcel, L.; Routaboul, J.M.; Cheynier, V.; Lepiniec, L.; Debeaujon, I. Flavonoid oxidation in plants: from biochemical properties to physiological functions. *Trends in Plant Science* 2007, 12(1), 29–36.
- Rustioni L., 2017. Oxidized polymeric phenolics: could they be considered photoprotectors? *J. Agric. Food Chem.*, Just Accepted Manuscript, DOI: 10.1021/acs.jafc.7b03704.
- Rustioni, L.; Di Meo, F.; Guillaume, M.; Failla, O.; Trouillas, P. Tuning color variation in grape anthocyanins at the molecular scale. *Food Chemistry* 2013, 141, 4349–4357.
- Rustioni, L.; Milani, C.; Parisi, S.; Failla, O. Chlorophyll role in berry sunburn symptoms studied in different grape (*Vitis vinifera* L.) cultivars. *Scientia Horticulturae* 2015a, 185, 145–150.
- Rustioni, L.; Rocchi, L.; Failla, O. Effect of anthocyanin absence on white berry grape (*Vitis vinifera* L.) *Vitis* 2015b, 54, 239–242.
- Rustioni, L.; Rocchi, L.; Guffanti, E.; Cola, G.; Failla, O. Characterization of grape (*Vitis vinifera* L.) berry sunburn symptoms by reflectance. *J. Agric. Food Chem.* 2014, 62, 3043–3046.
- Solovchenko, A.E.; Merzlyak, M.N. Screening of Visible and UV Radiation as a Photoprotective Mechanism in Plants. *Russian Journal of Plant Physiology* 2008, 55(6), 719–737.
- Waterhouse, A.L.; Laurie, V.F. Oxidation of wine phenolics: a critical evaluation and hypotheses. *Am. J. Enol. Vitic.* 2006, 57(3), 306–313.