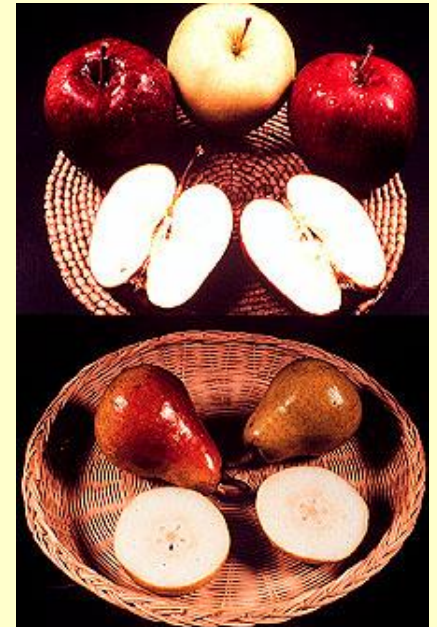


# I COMPOSTI FENOLICI

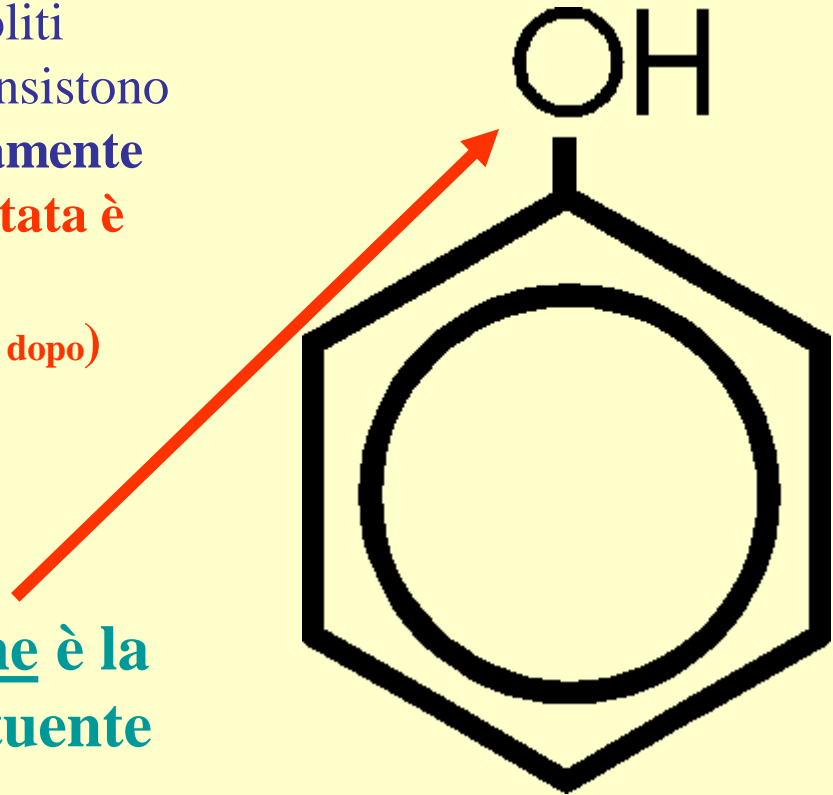


# Composti fenolici

Come la maggior parte dei metaboliti secondari, anche i composti fenolici consistono in un ampio gruppo di molecole altamente eterogeneo (la classe più rappresentata è quella dei fenilpropanoidi = fenolo + derivato del propano, vedi dopo)

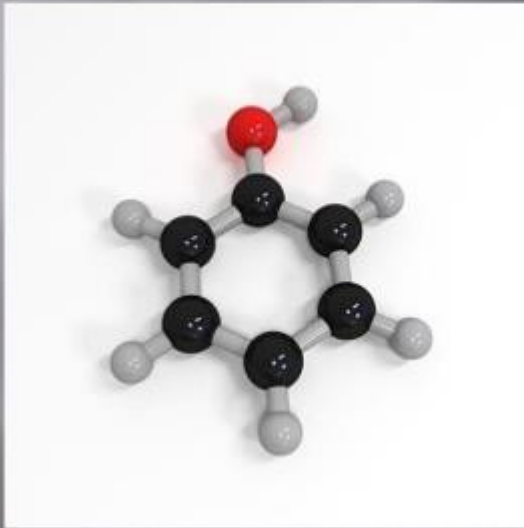
La loro caratteristica comune è la presenza di almeno un sostituito **-OH** su un anello benzenico.

**Benzene + OH = fenolo!**

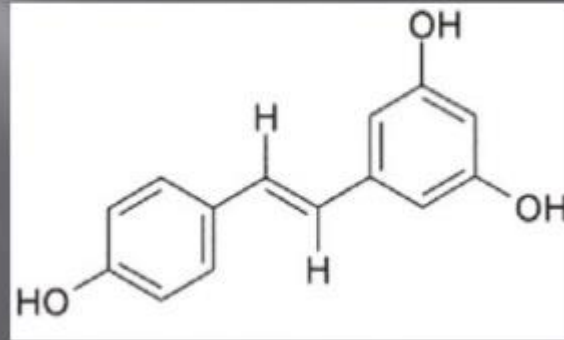


## Differenza fra fenolo e polifenolo:

PHENOL



POLYPHENOLE



# CARATTERISTICHE COMUNI ai fenoli

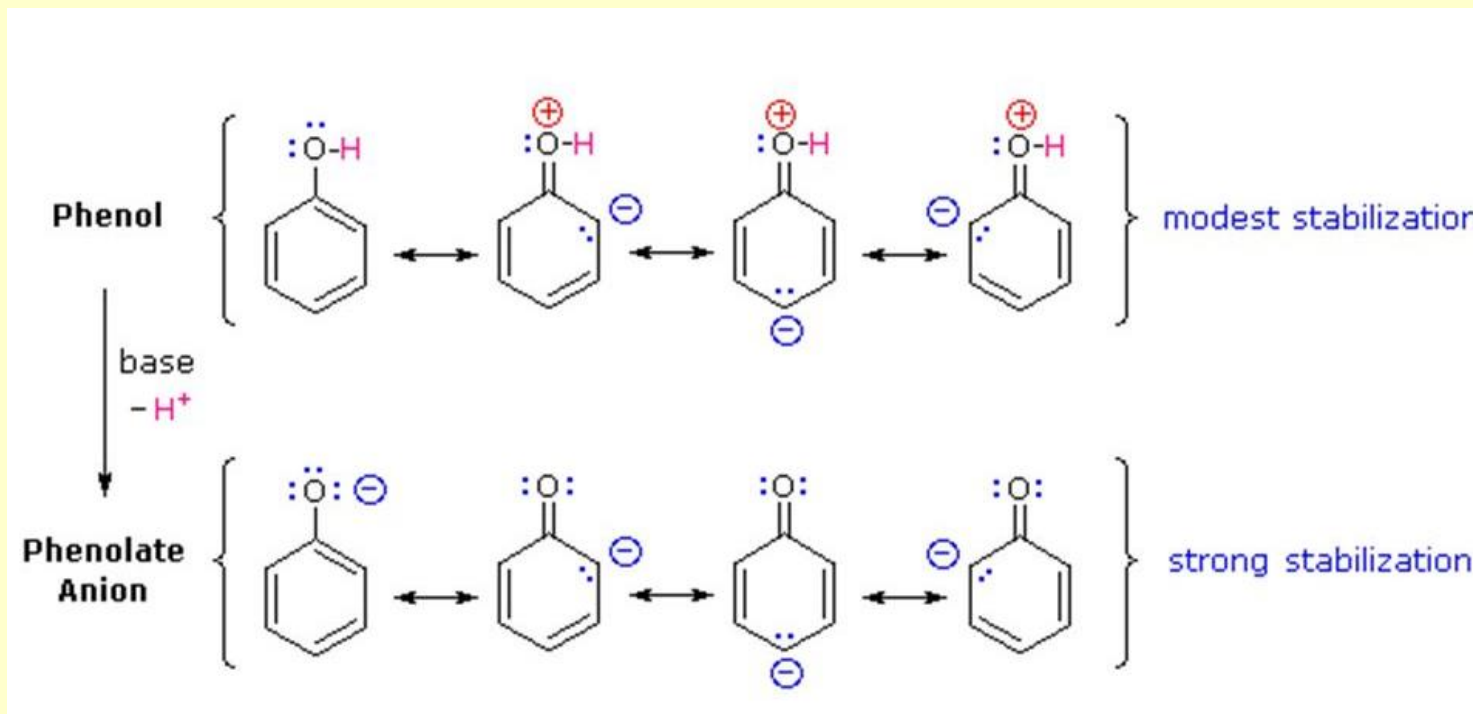
## I) SOLUBILITA'

Sono generalmente solubili in acqua e la loro solubilità aumenta in base al numero di  $-OH$  presenti...

## II) ACIDITA'

I composti fenolici sono acidi in quanto il gruppo  $-OH$  può dissociare.

Perché?



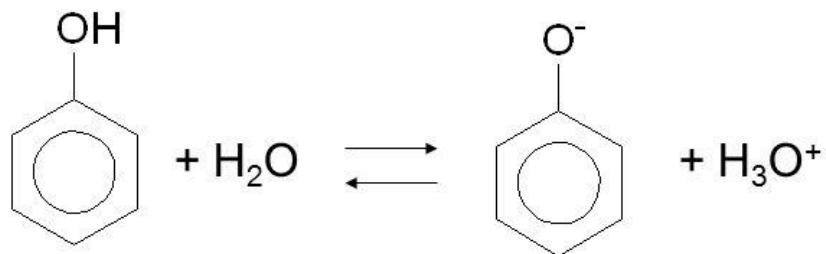
L'anello benzenico delocalizza molto bene la carica negativa dello ione!!!!!!!!!!!!!!

# In pratica...

## Solubility of Phenol

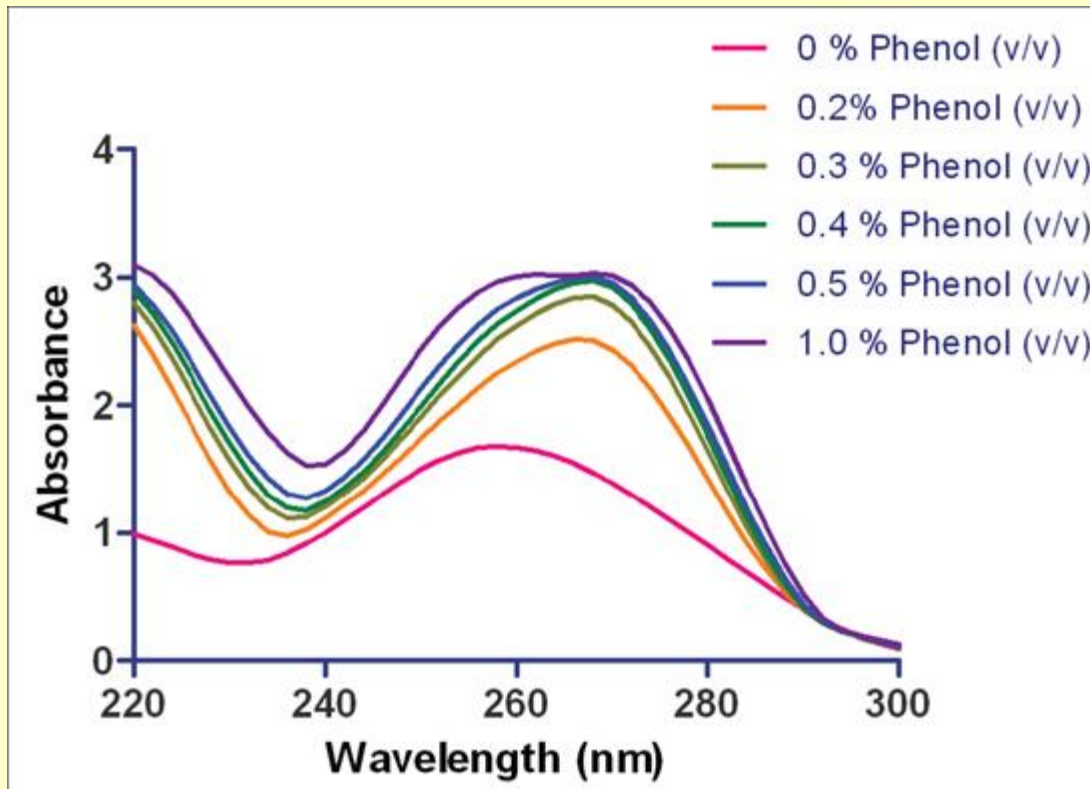
### Phenol

- is soluble in water.
- has a hydroxyl group that ionizes slightly (weak acid).
- is corrosive and irritating to skin.



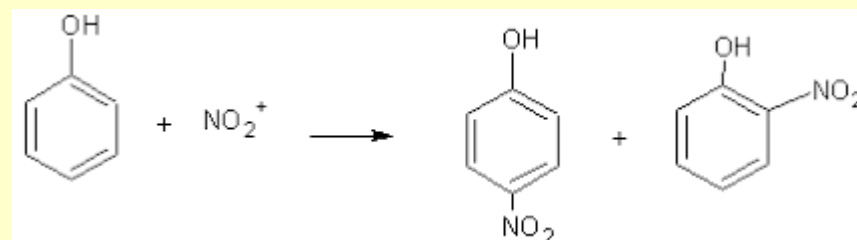
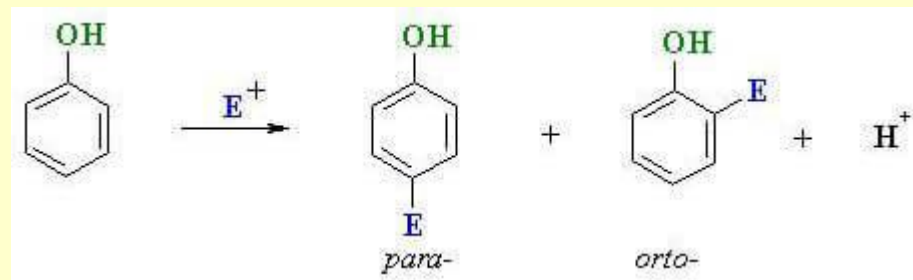
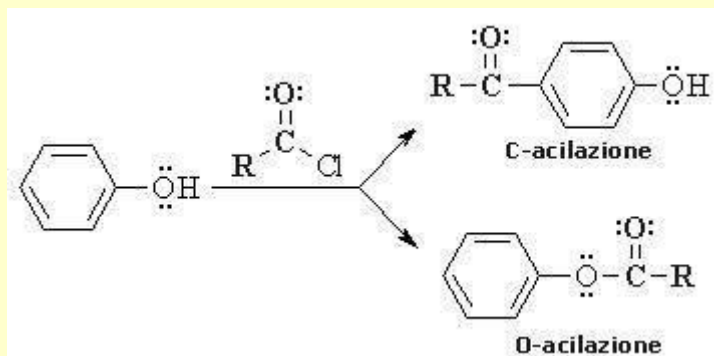
### III) ASSORBIMENTO

Sono caratterizzati da un forte picco di assorbimento nell'UV (quelli colorati, ovviamente, assorbono molto anche nel visibile).



## IV) REATTIVITA'

**Sono composti piuttosto reattivi** (possibilità di legame idrogeno, facilità di sostituzioni varie), formano complessi con i metalli, sono facilmente ossidabili e formano polimeri (aggregati bruni).



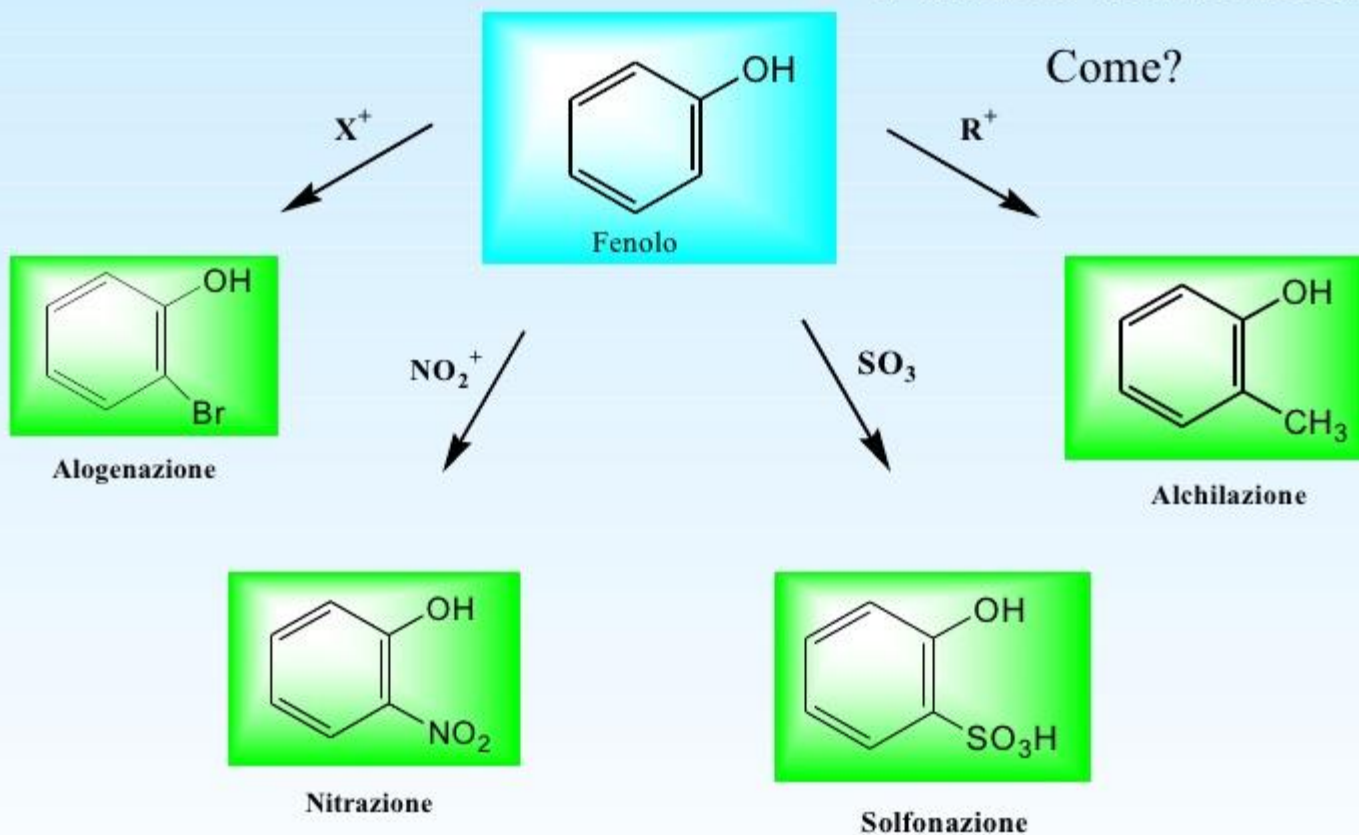
I fenoli sono facilmente sostituibili



## Le Reazioni dei Fenoli: La Sostituzione Elettrofila Aromatica

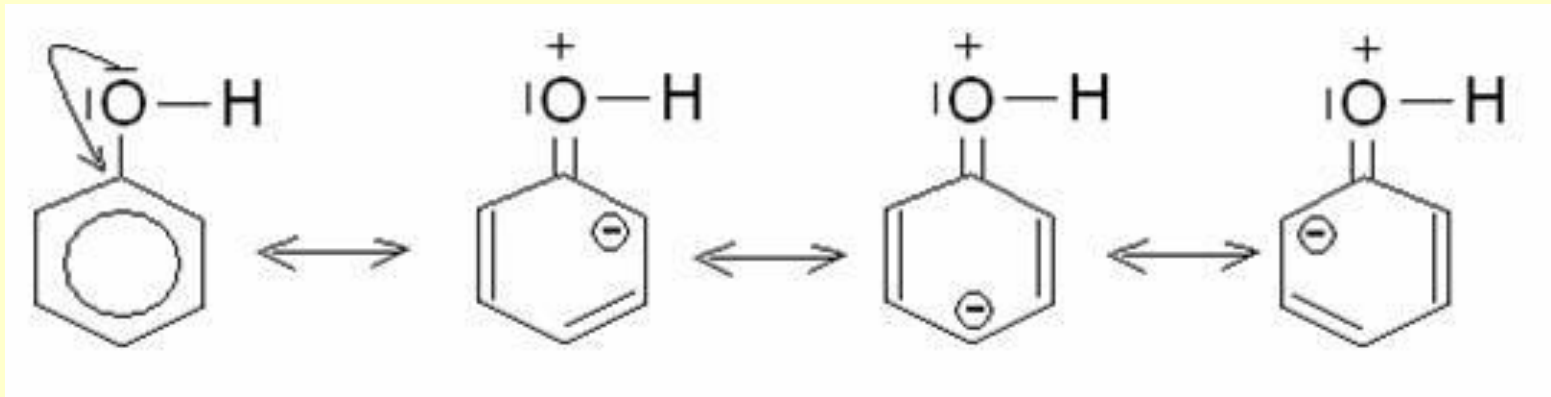
L'ossidrile attiva l'anello

Come?



**Attivazione dell'anello da parte dell'ossidrile: i fenoli sono buoni nucleofili!!!**

Sull'anello vi può essere un doppietto di non legame che può essere attaccato da un elettrofilo.



# Reattività ed ossidazione

**I FENOLI SI OSSIDANO CON FACILITÀ.**

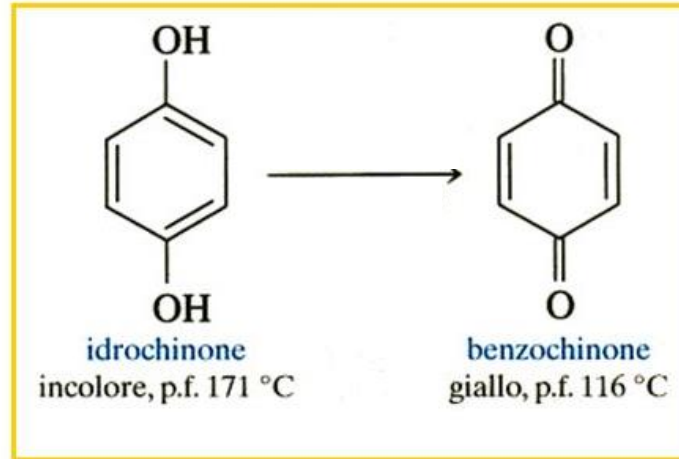
• CAMPIONI DI FENOLI CHE RESTANO ESPOSTI ALL'ARIA, COL TEMPO DIVENTANO MOLTO SCURI.

• NEL CASO DELL'**IDROCHINONE** (1,4-DIIDROSSIBENZENE) LA REAZIONE PUÒ ESSERE FACILMENTE CONTROLLATA PER OTTENERE

**1,4-BENZOCHINONE** (DETTO COMUNEMENTE *CHINONE*)

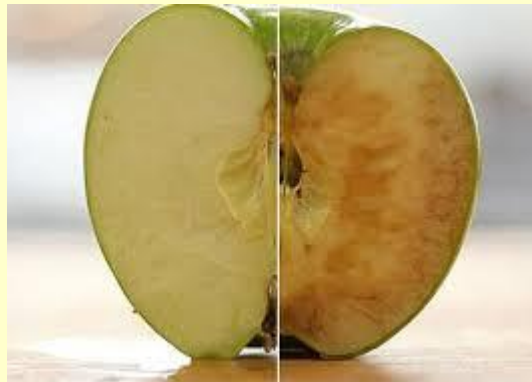
**Forma ridotta**

**Forma ossidata**



**FENOLO**

**CHINONE**



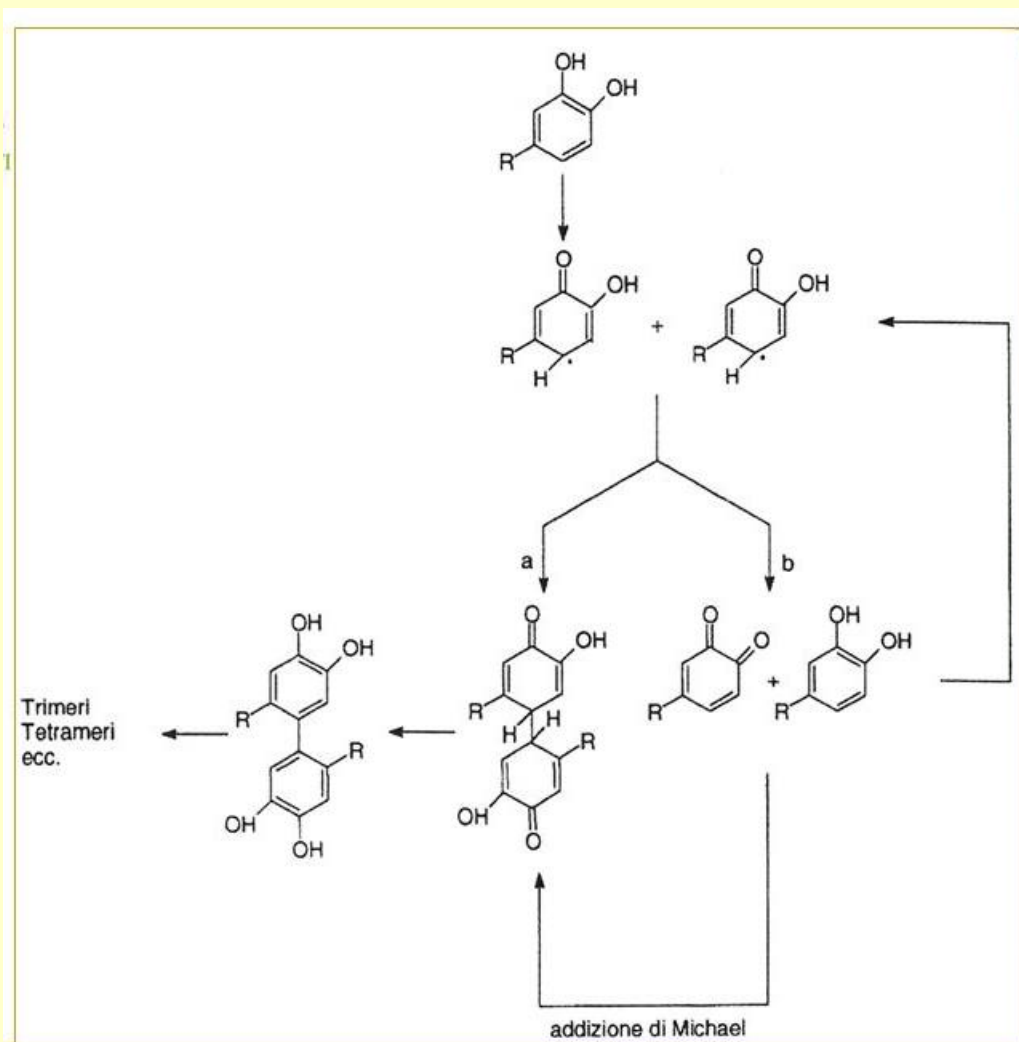
## OSSIDAZIONE:

Da fenoli a chinoni.

**Se sono ossidati i polifenoli, questi possono polimerizzare**

**L'ossidazione è spontanea in presenza di  $O_2$ ....** Ma **in vivo** è ancora più veloce perché catalizzata dalla **polifenolo ossidasi** (enzima per la deterrenza, i chinoni sono amari ed astringenti) che lavora solo in presenza di ossigeno!!!! Quindi molto di più in seguito a danno tissutale

**Un primo ruolo dei fenoli: la deterrenza alimentare.**



olimerizzazione ossidativa dei polifenoli.

## L'ossidazione dei fenoli si vede molto bene con l'imbrunimento di alcuni alimenti.

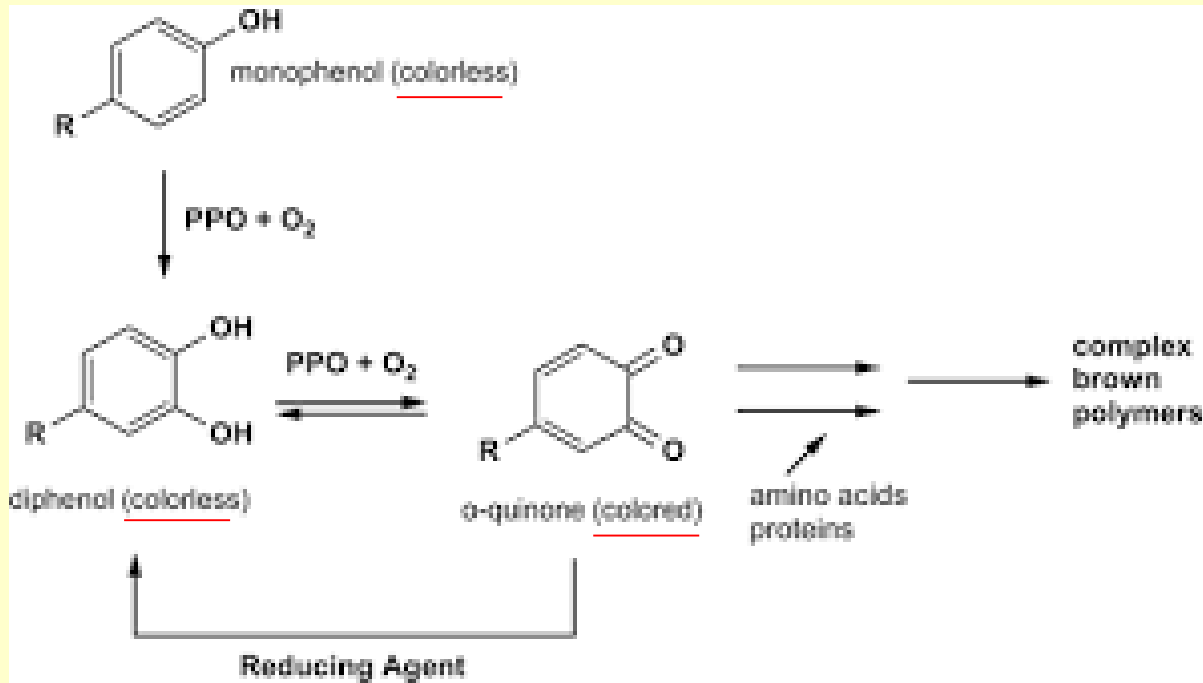
L'**imbrunimento** enzimatico si verifica quando **alimenti** ricchi di composti fenolici come **pere, mele, albicocche, pesche, banane, carciofi, etc.**, vengono tagliati, sbucciati o frantumati per la preparazione di succhi e conserve, per la congelazione e per la disidratazione.

La formazione dei chinoni è un evento negativo sia per la conservazione, sia per le caratteristiche organolettiche, tranne poche eccezioni (maturazione dei datteri, preparazione del sidro, etc.).



Nella frutta e nella verdura i **polifenoli** sono normalmente presenti nei **vacuoli** nelle cellule.

Lesioni meccaniche della superficie dell'ortaggio provocano l'interazione tra la **polifenolo ossidasi (PPO, vedi reazione sotto)**, presente nel **citoplasma**, l'**ossigeno dell'aria** ed i polifenoli del vacuolo.



Quindi, dato che mantenerci «ridotti» fa bene, meglio prevenire l'imbrunimento degli alimenti (ed anche la loro «amarezza»)...

**Vedremo che i fenoli sono ottimi antiossidanti...**

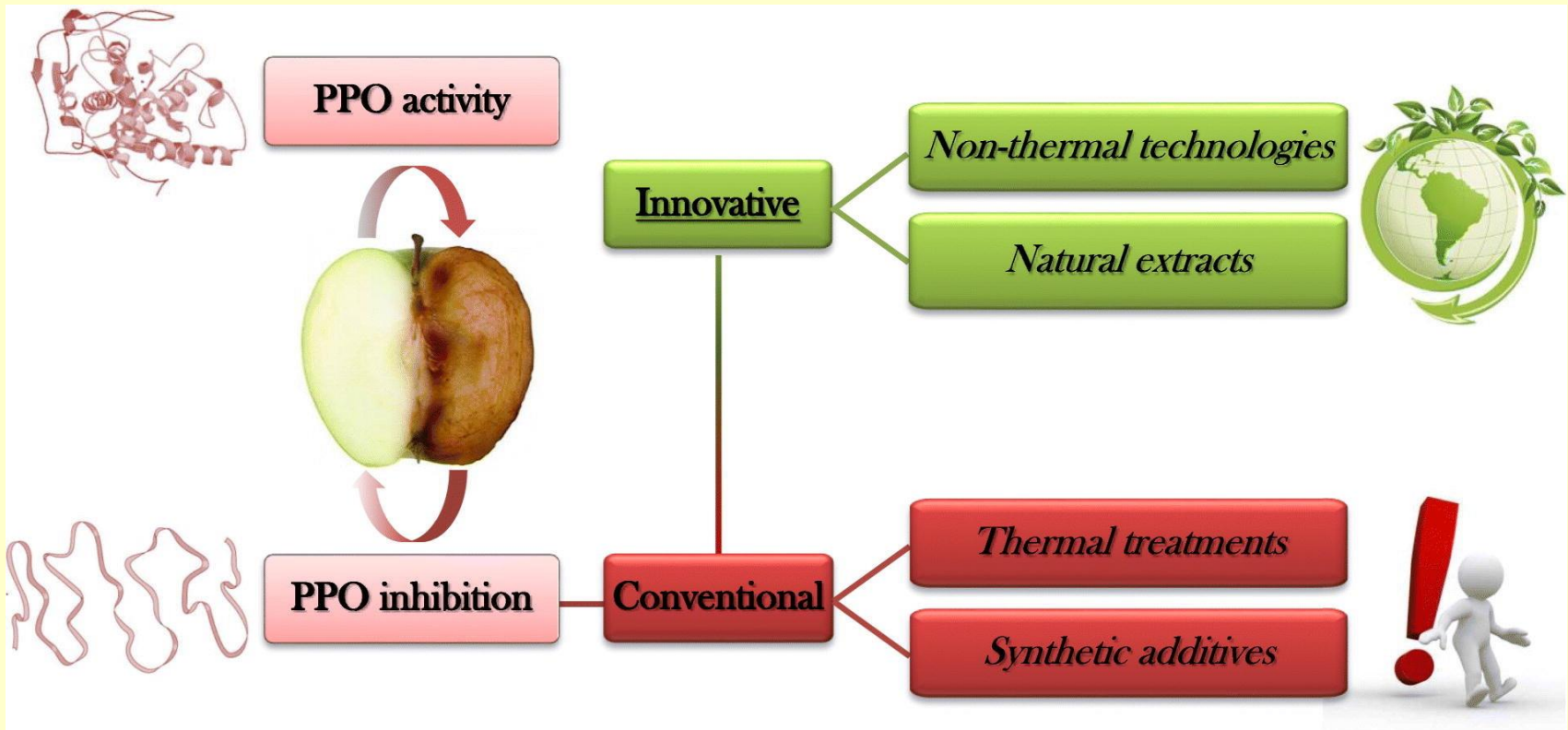
**Come evitare l'ossidazione dei fenoli:**

**Sbianchire la frutta:** Con il termine sbianchire si intende l'immergere la frutta per pochi secondi in **acqua bollente**, denatura l'enzima che catalizza la reazione (e quindi la sola ossidazione spontanea procede lentamente).

**Aggiungere un acido:** denatura l'enzima che catalizza la reazione o sposta il pH al di fuori dell'intervallo entro cui l'enzima funziona. Immergere in **acqua acidulata** aggiungendo del **succo di limone** (15 g di succo di limone per 250 g di acqua) oppure **acido citrico o Vitamina C** (1 g di acido citrico o ascorbico per 250 g di acqua)

**Tenere la frutta in acqua ghiacciata:** impedisce il contatto con l'ossigeno e la bassa temperatura **rallenta** la reazione di ossidazione.

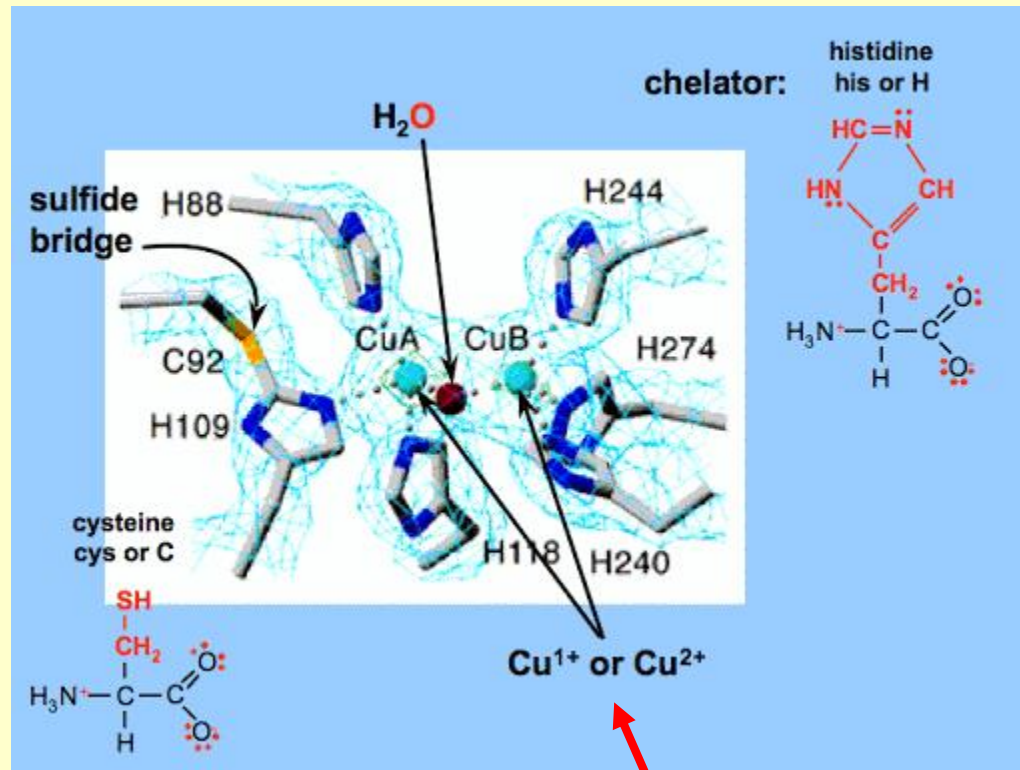
# Metodi classici vs. Metodi innovativi



Il trattamento termico riduce le caratteristiche nutritive del prodotto, quello «sintetico»...

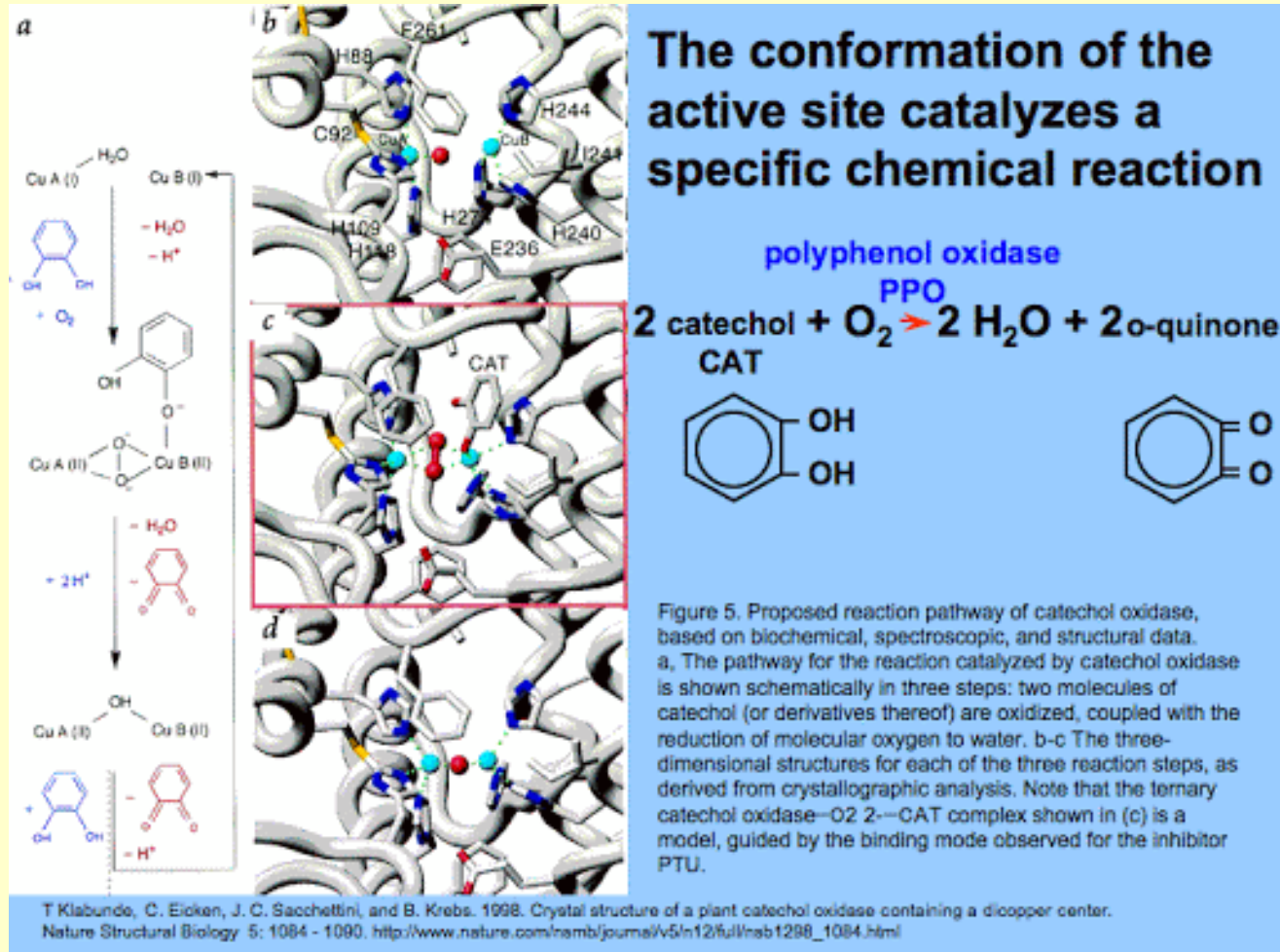


# Gli additivi sintetici sono inibitori vari della POLIFENOLO OSSIDASI



Nel sito catalitico ci sono due ioni rame!

La PPO ossida il substrato formando acqua, il rame è coinvolto nella catalisi



## **Gli additivi sintetici (i conservanti tradizionali!!):**

(i) **Agenti riducenti** che inibiscono la PPO indirettamente riducendo i chinoni a difenoli (es. ascorbic acid) o legandoli formando composti non colorati (es. sulphur containing compounds, solfiti e cisteina)

(ii) **Agenti acidulanti** che inibiscono aspecificatamente abbassando il pH sotto l'ottimo della PPO (es. citric acid)

(iii) **Agenti complessanti** (es. cyclodextrins) con core idrofobico che può sequestrare i fenoli prevenendone l'ossidazione

(iv) **Agenti chelanti** che inattivano la PPO legando il rame del suo sito attivo (es EDTA and oxalic acid)

**potential hazards for human health???**

## Trattamenti alternativi (in genere per meno di 1 ora):

Alta pressione (>700MPa)

Pressione + CO<sub>2</sub> (circa 30MPa + 8.5 mL CO<sub>2</sub>/g sample)

Ultrasuoni (high intensity-low frequency (20–100 kHz) with a power of 10–1000 W/cm<sup>2</sup> )

Campi elettrici (electric field pulses of short duration (1–100 μs) and high intensity (10–50 kV/cm<sup>2</sup>))

Irraggiamento UV (fotossidazione a 7.5 W/m<sup>2</sup> irradiance UV light at 28 °C)

## **ESTRATTI NATURALI:**

Sono ottimi antiossidanti senza rischi per la salute!!!

Vedi tabella diapositiva successiva

**Table 4**

Natural extracts with anti-browning effectiveness on fruit and vegetable products.

Source	Type	Bioactive compounds	Application
<i>Plants</i>			
Citron ( <i>Cedrus deodara</i> )	Pine needles	Polyphenols (2R,3R-dihydromyricetin)	Apple slices
		Polyphenols (methylconiferin, ferulic acid- $\beta$ -d-glucoside)	Apple slices
Dog rose ( <i>Rosa canina</i> )	Hips	Flavonoids (catechins)	Mushroom slices
Green tea ( <i>Camellia sinensis</i> )	Leaves	Phenolic acids (ellagic and <i>p</i> -hydroxybenzoic acids)	Artichoke stems
		Flavonoids (catechins)	Apple juice
Pineapple ( <i>Ananas comosus</i> )	Fruit pulp and core	Polyphenols	Apple slices
		Organic acids (citric and malic acids)	Banana slices
Pomegranate ( <i>Punica granatum</i> )	Arils	Sulphur compounds (cysteine)	
		Flavonoids (catechins)	Mushroom slices Artichoke stems
Rhubarb ( <i>Rheum rhabarbarum</i> )	Fruit pulp	Organic acids (oxalic acid)	Apple slices
<i>Agricultural by-products</i>			
Onion ( <i>Allium cepa</i> )	Juice	Flavonoids (quercetin)	Avocado fruit
	Paste		
	Bagasse		
Rice ( <i>Oryza sativa</i> )	Bran	Phenolic acids ( <i>p</i> -coumaric and ferulic acids)	Apple puree Potato puree
<i>Agricultural wastes</i>			
Cabbage ( <i>Brassica oleracea</i> )	Processing water	Sulphur compounds (glucosinolates)	Grape juice Potato slices
Grape ( <i>Vitis vinifera</i> )	Bunch-thinned unripe berries	Flavonoids (catechins)	Apple slices
		Organic acids (citric, malic, oxalic and tartaric acids)	Potato slices

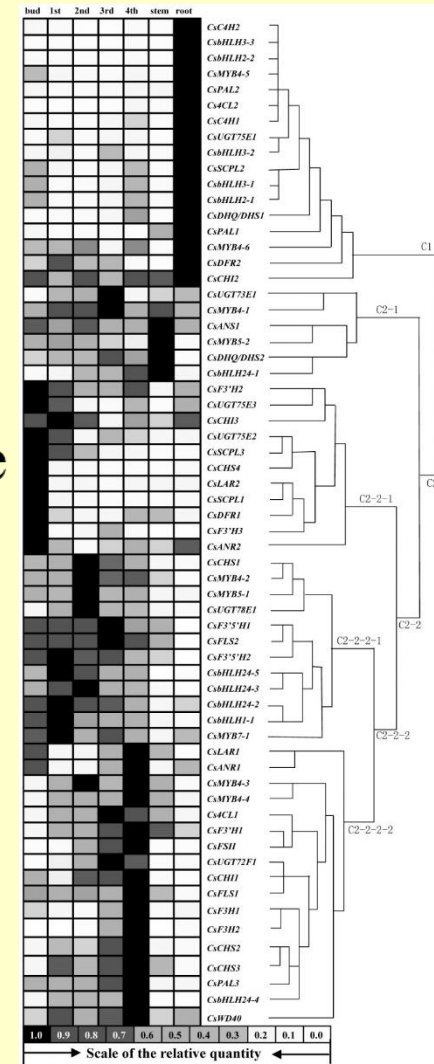
# Torniamo ora ai fenoli.....

## Eterogeneità elevata:

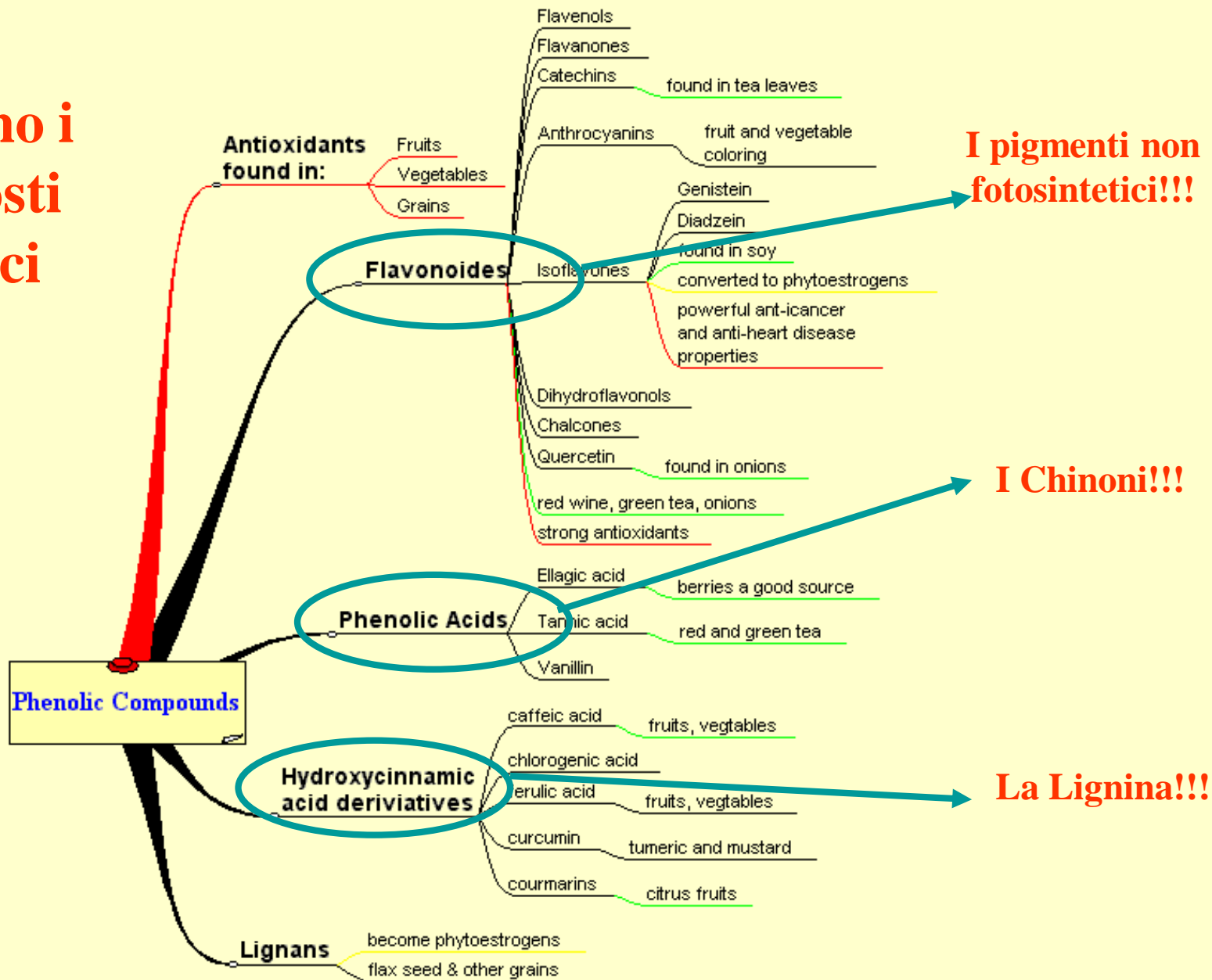
...più di **10000** strutture ad oggi conosciute

(rappresentatissimi nelle piante superiori, molto poco rappresentati in batteri, alghe e funghi, un po' di più nelle briofite...

Sì nelle Charophyceae! Chi sa come mai....)



# Chi sono i composti fenolici



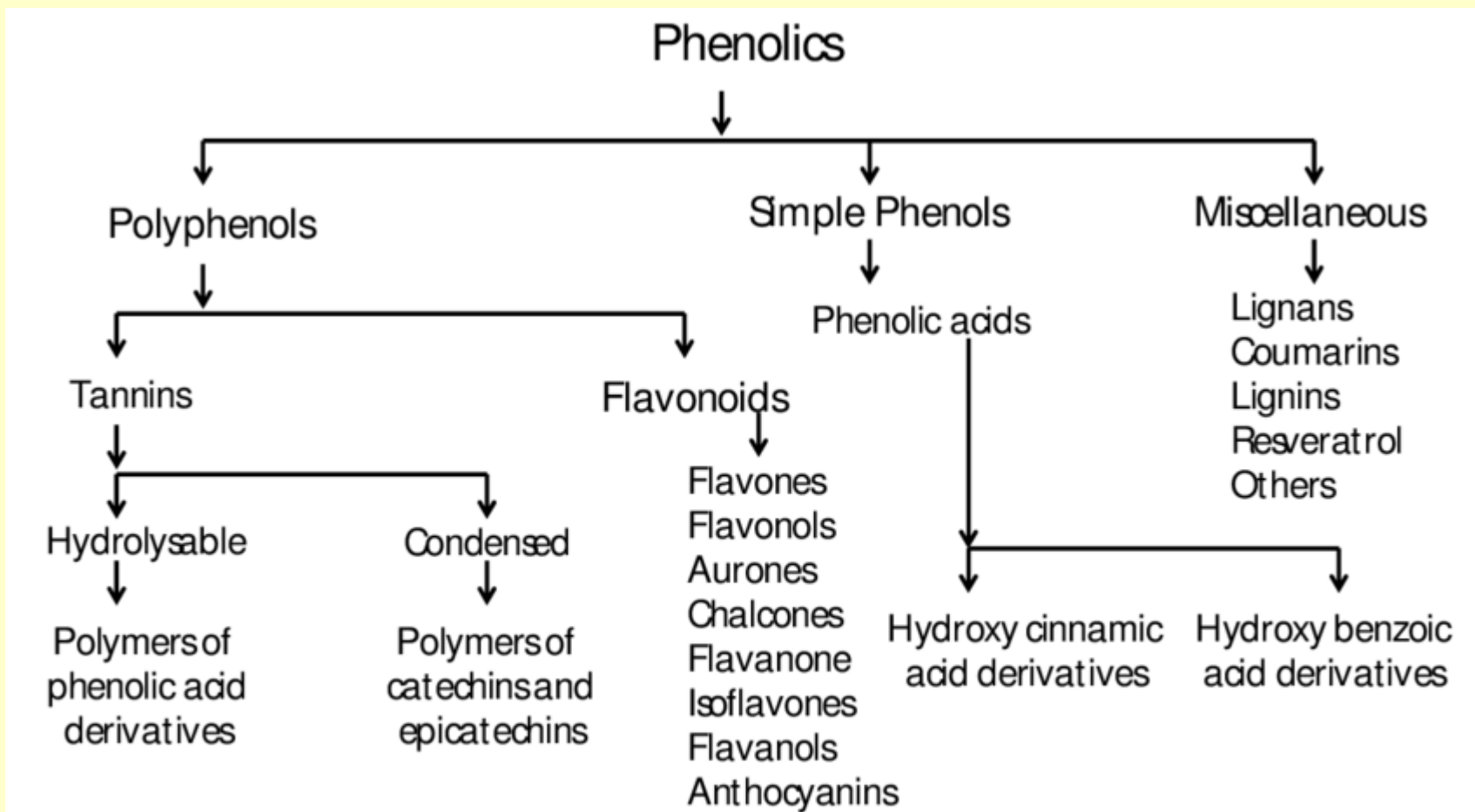
# Le più importanti classi di fenoli nelle piante

(vengono identificate con la struttura base dei nuclei di carbonio)

number of C-atoms	basic skeleton	class
6	$C_6$	simple phenols, benzoquinones
7	$C_6 - C_1$	phenolic acids
8	$C_6 - C_2$	acetophenone, phenylacetic acid
9	$C_6 - C_3$	hydroxycinnamic acid, polypropene, coumarin, isocoumarin
10	$C_6 - C_4$	naphthoquinone
13	$C_6 - C_1 - C_6$	xanthone
14	$C_6 - C_2 - C_6$	stilbene, anthrachinone
15	$C_6 - C_3 - C_6$	flavonoids, isoflavonoids
18	$(C_6 - C_3)_2$	lignans, neolignans
30	$(C_6 - C_3 - C_6)_2$	biflavonoids
n	$(C_6 - C_3)_n$	lignins
	$(C_6)_n$	catecholmelanine
	$(C_6 - C_3 - C_6)_n$	(condensed tannins)



Possono essere divisi nelle due grandi famiglie di **POLIFENOLI** e **FENOLI SEMPLICI**, più una miscelanea di strutture varie.



Note: The phenolic compounds can occur in free aglycon and conjugated forms with sugars, acids, and other biomolecules

Sicuramente la classe dei **flavonoidi** (polifenoli) è quella più biodiversa, in struttura e funzione....

**Phenolic acids**

- Chlorogenic acid
- Hydroxycinnamic acids
  - Flavones: Quercetin
  - Isoflavones: Genistein
  - Anthocyanidins: Anthocyanin (cyanidin)
  - Flavanones: Naringin, Taxifolin
  - Flavanols: Epicatechin, Catechin, Epigallocatechin, Epicatechin gallate, Epigallocatechin gallate

**Flavonoids**

- Stilbenes: Resveratrol
- Flavanols

**PLANT PHENOLICS**

- Phenylpropanoids  $C_6-C_3$ 
  - Hydroxycinnamic acids
  - Lignins
  - Stilbenes
  - Suberins
- Phenolic acids  $C_6-C_1$ 
  - Cinnamic aldehydes
  - Lignans
  - Coumarins

**Flavonoids**

- Anthocyanidins
- Flavanols
- Flavones
- Isoflavones
- Flavanones

Chemical structures shown:

- Salicylic acid
- Gallic acid
- p-Coumaric acid
- Caffeic acid
- Umbelliferone
- Scopoletin
- Flavone (with ring numbering A, B, C, 1-8)
- Apigenin
- Luteolin
- Naringenin
- Quercetin
- Kaempferol
- Genistein
- Pelargonidin
- Peonidin

# Significato ecologico di alcune classi di composti fenolici

## Flower pigments

anthocyanes  
chalcones  
aurones  
yellow flavonoids  
flavones

cyanidin-3,5-diglucosid in *Rosa*  
coreopsin in *Coreopsis tinctoria*  
aureusin in *Anthirrhinum majus*  
gossypetine-7-glucoside in *Gossypium*  
apigenin-7-glucoside in *Bellis perennis*

## Fruit pigments

anthocyanines  
isoflavones  
chalcones

petunidin glucoside in *Atropa belladonna*  
osajin in *Maclura pomifera*  
ocanin in *Kyllingi brevifolia*

## Allelopathic substances

quinones  
phenols  
phenolcarboxylic acids  
hydrocinnamic acid

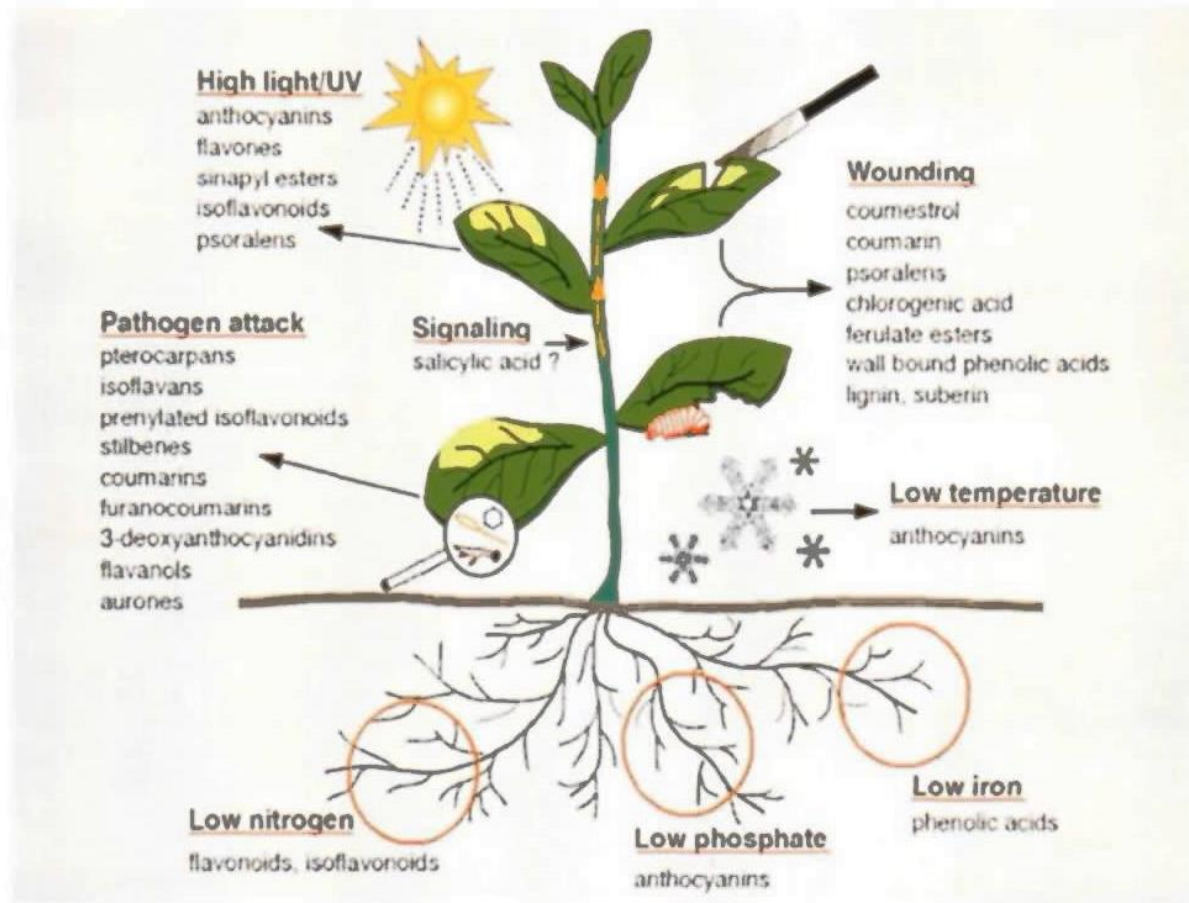
juglon in *Juglans regia*  
hydroquinone in *Arctostaphylos*  
sialic acid in *Quercus falcata*  
ferulic acid in *Adenostoma*

# Significato ecologico di alcune classi di composti fenolici

<b>Protection against pests</b>	quinones tannines flavonols	juglon in <i>Carya ovata</i> gallotannine in <i>Quercus robur</i> quercitine-glycosids in <i>Gossypium</i>
<b>Fungicide</b>	isoflavones phenolcarboxylic acids dihydrochalcones	luteon in <i>Lupinus</i> protocatechunic acid in <i>Allium</i> phloridicine in <i>Malus pumila</i>
<b>Phytoalexines</b>	stilbens phenylanthrenes isoflavanes pterocarpanes phenylpropanoids fucocoumarins	reservatrol in <i>Arachis hypogaea</i> orchinol in <i>Orchis militaris</i> vestitiol in <i>Lotus corniculatus</i> pisatin in <i>Pisum sativum</i> coniferyl alcohol in <i>Linum usitiltissimum</i> psoralen in <i>Petroselinum crispum</i>

.....e UV-B screens

# Stress-Induced Polyphenols Synthesis in Plants



**Davvero molti ruoli, sia nello stress biotico che abiotico, ma....**

**...dato che molti dei ruoli sono contro i nemici naturali, tali molecole dovranno avere una discreta tossicità**

**La pianta deve autoprotettersi**

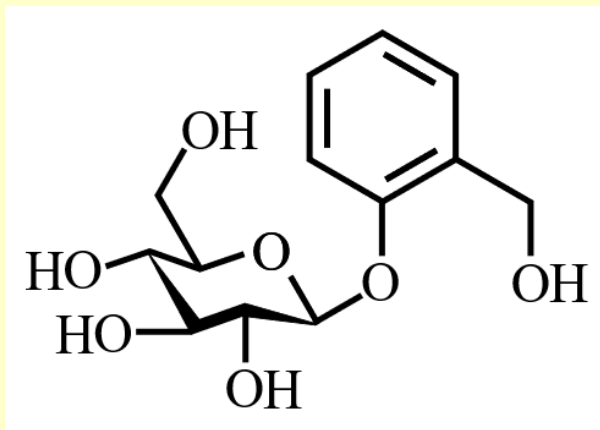
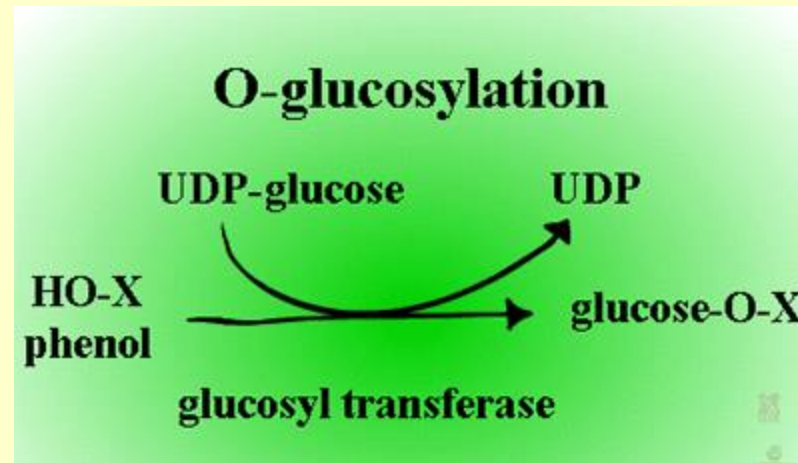


**Quando necessario:**

**coniugazione o metodi vari di attivazione (es. ossigeno, luce.... vedi dopo)!**

**In più, ovviamente, adeguata localizzazione.**

In genere la coniugazione è con zuccheri



Glucoside = fenolo (aglicone) + glucosio

Facilmente idrolizzabile da glucosidasi varie...  
anche microbiche!

**Anche la LOCALIZZAZIONE CELLULARE e TISSUTALE è funzionale per detossificazione e ruolo!**

**Vacuoli delle cellule di guardia degli stomi e delle cellule epidermiche delle parti aeree**

**Parete cellulare (legami covalenti) in tutta la pianta**

**Cere superficiali**

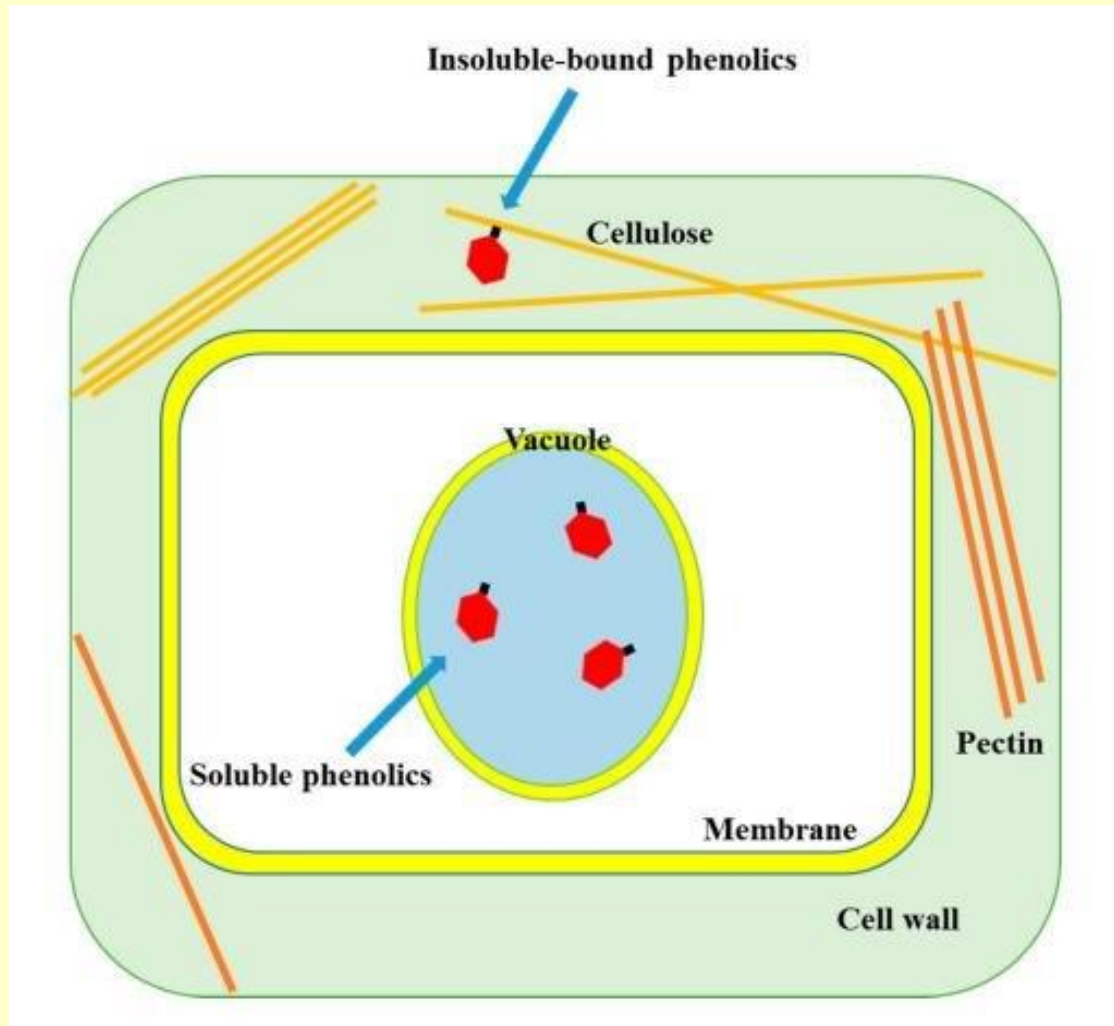
**Nucleo:**

**Legati direttamente al DNA contro il danno ossidativo**

(molti fenoli sono antiossidanti ottimi)



Ovviamente, i fenoli nel vacuolo sono solubili, quelli nella parete no.



Come ci arrivano?

Sono sintetizzati sul reticolo endoplasmatico, poi traslocatori sul tonoplasto o vescicole golgiane

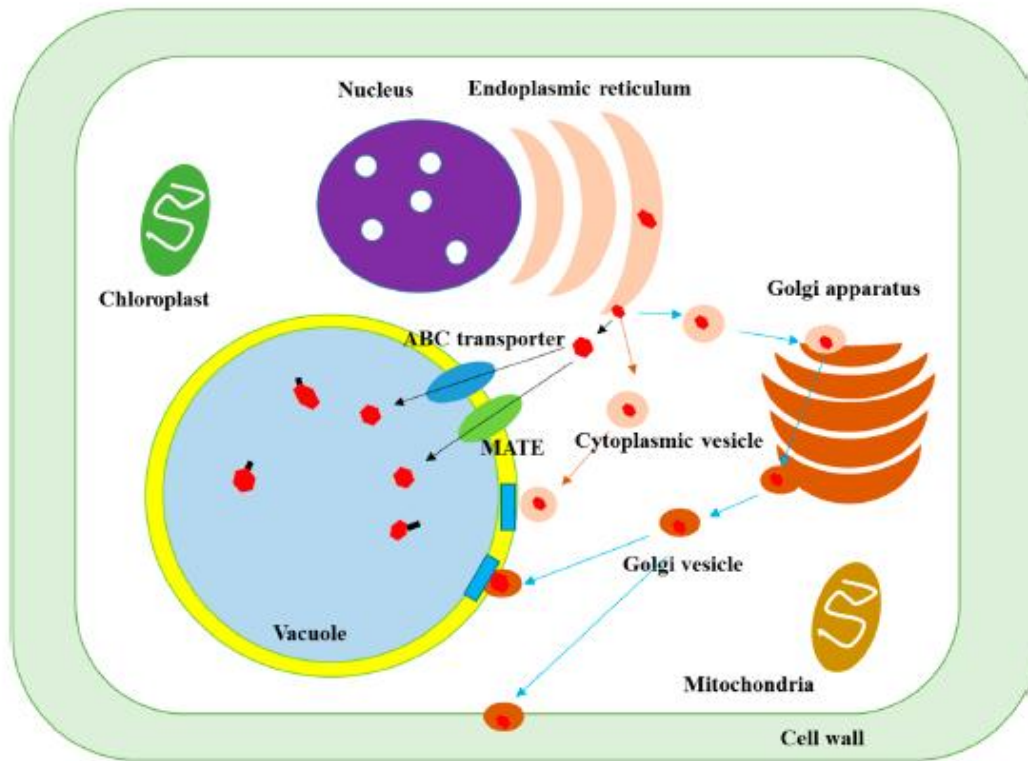
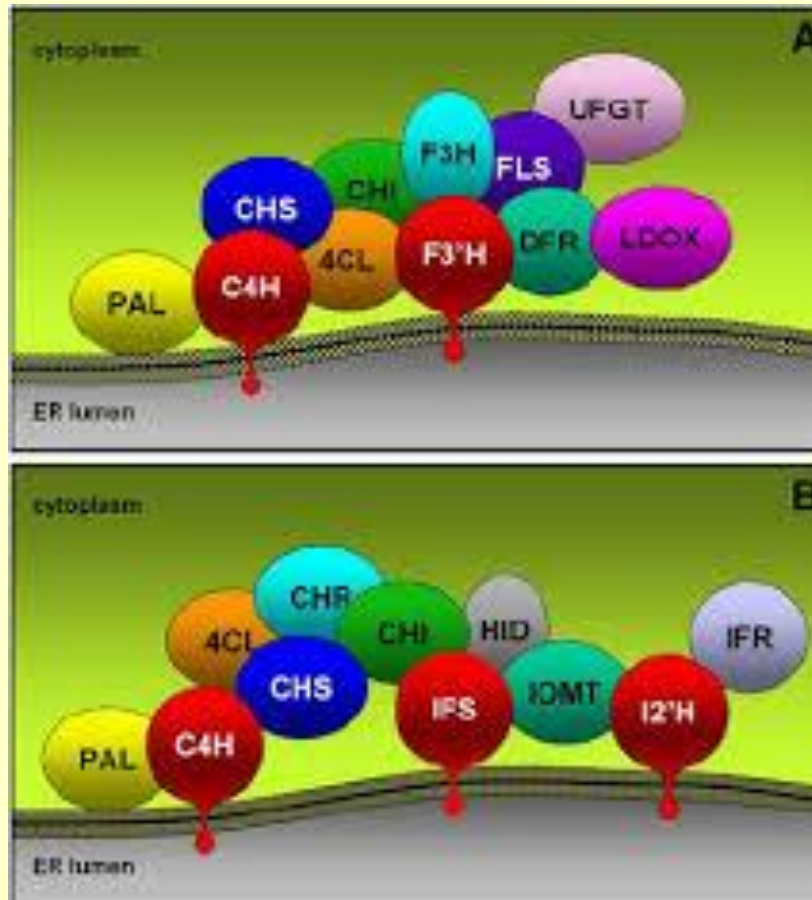
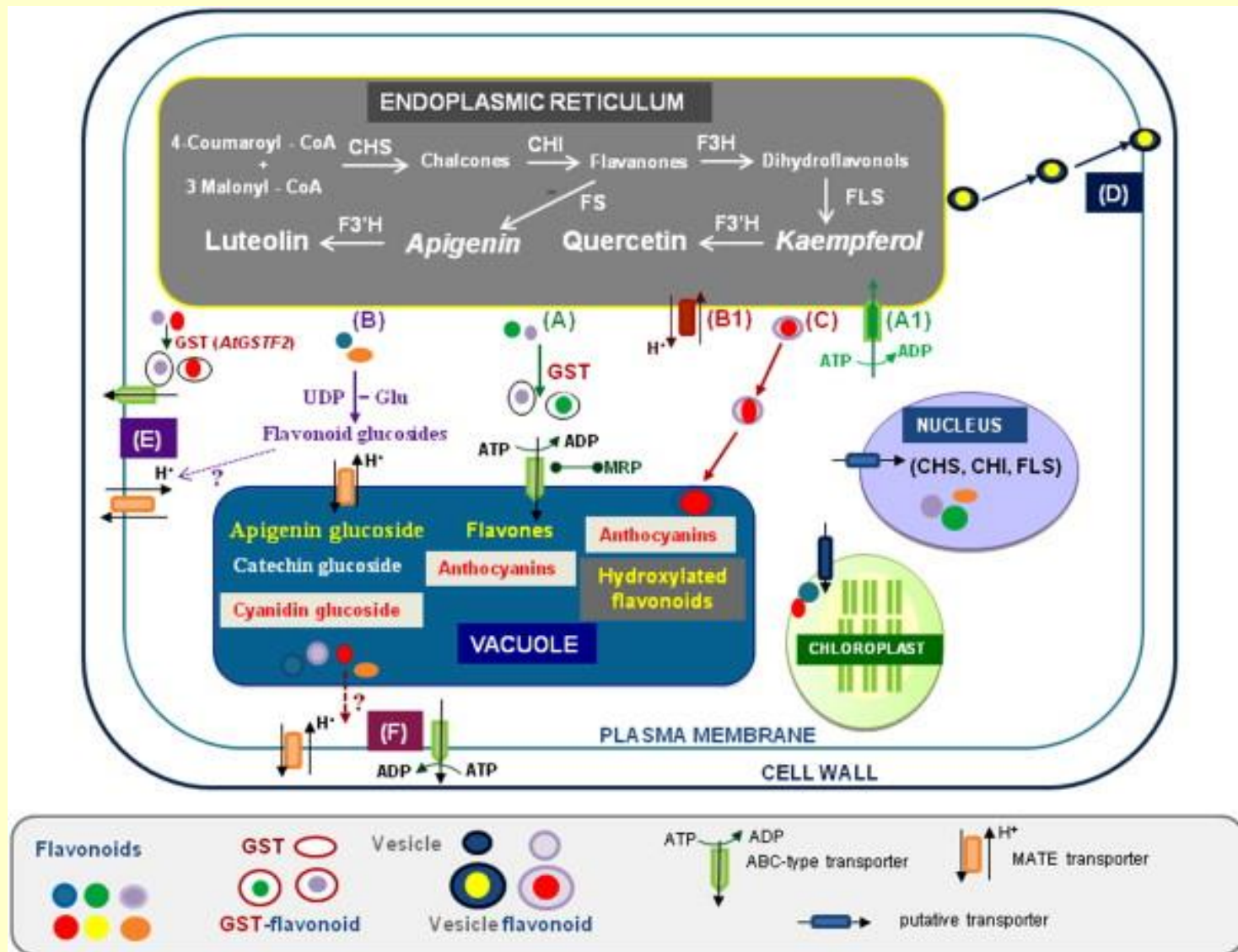


Figure 3. Transfer mechanisms of phenolics after synthesis at the endoplasmic reticulum in plant cell. (ABC: ATP-binding cassette; MATE: multidrug and toxic compound extrusion).

Per la sintesi avranno i loro metaboloni...



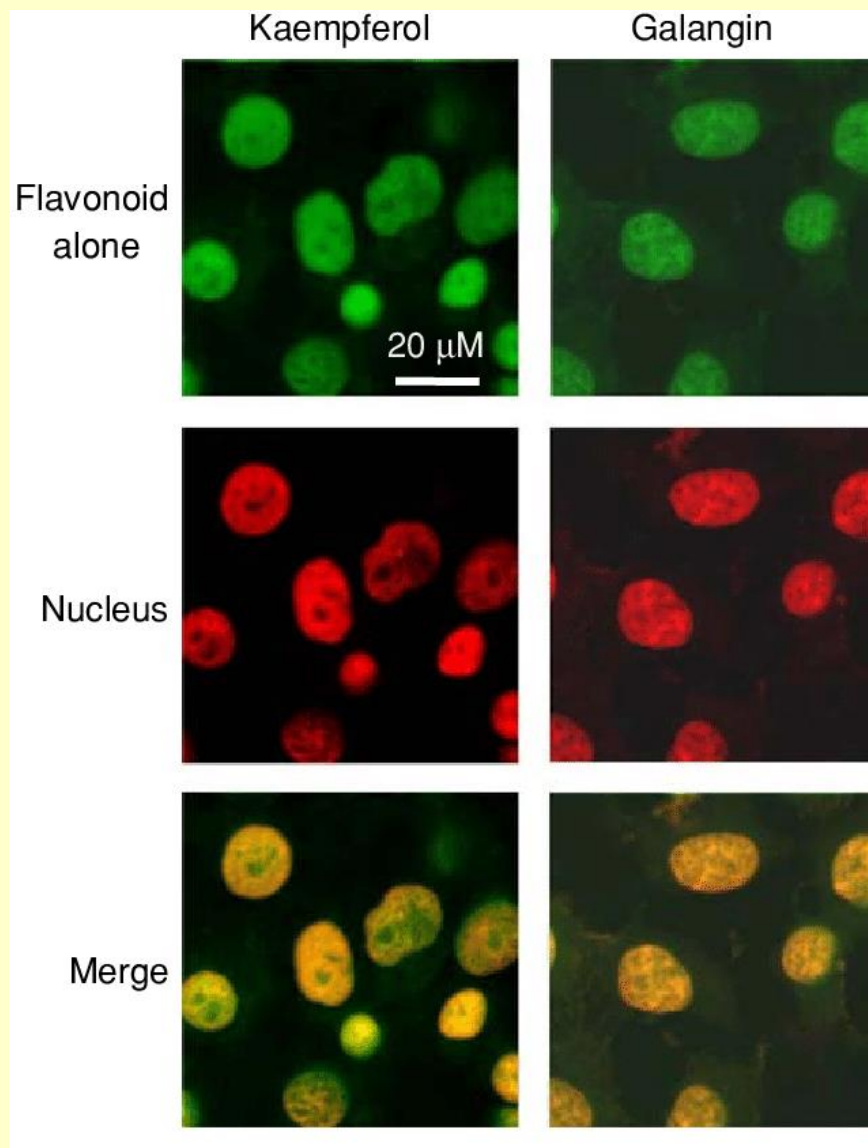
Metaboloni e trasportatori transmembrana vari, ogni organulo ha i propri trasportatori!



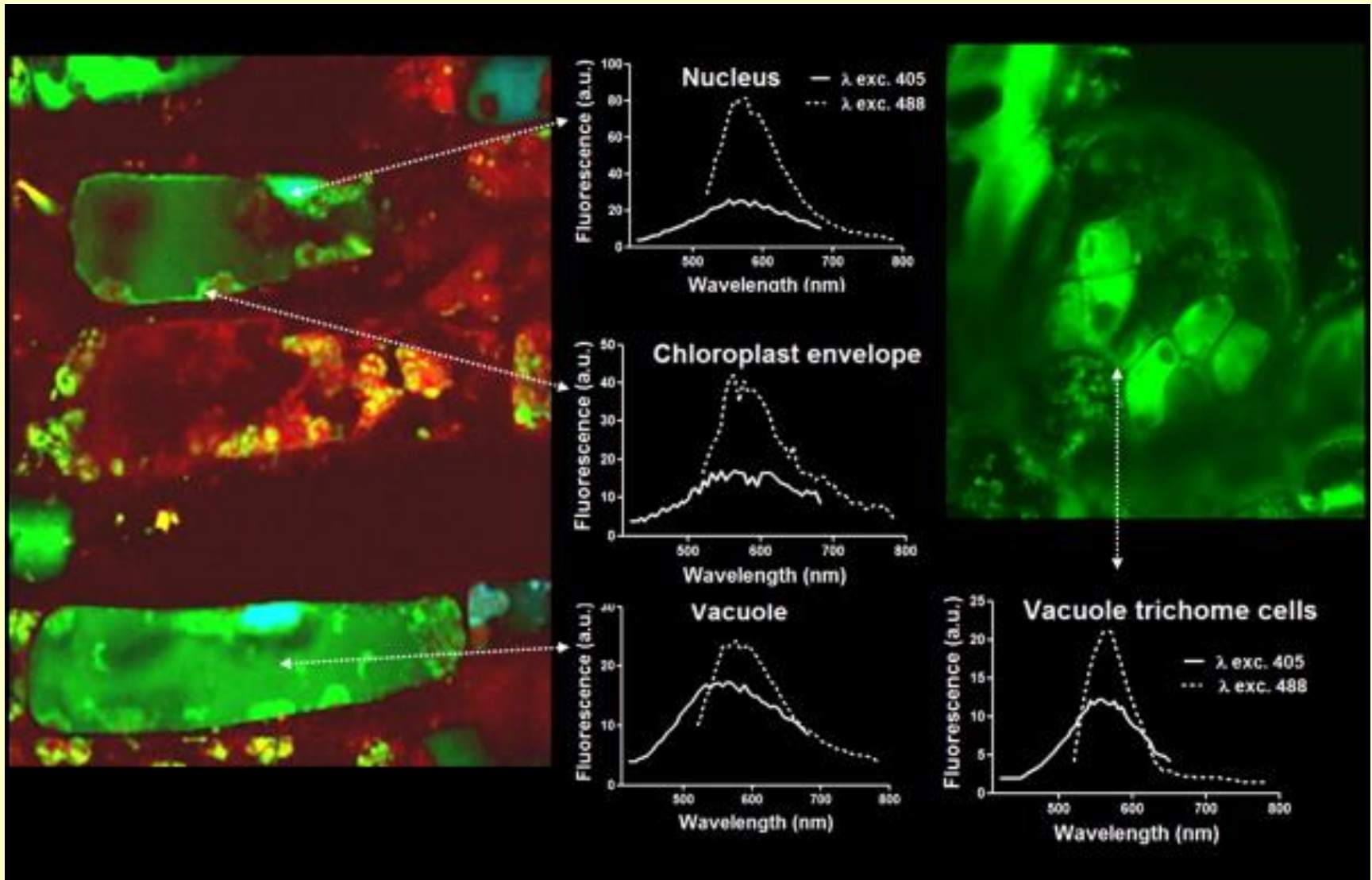
# Ed eccoli anche nel nucleo!

(Ci arrivano con opportuni trasportatori transmembrana)

Si accumulano anche nel nostro...



# Ovunque... NUCLEO, INVOLUCRO del CLOROPLASTO, VACUOLO, VACUOLO dei TRICOMI



Riguardo alla loro sintesi, i composti fenolici delle piante possono essere divisi in due classi:

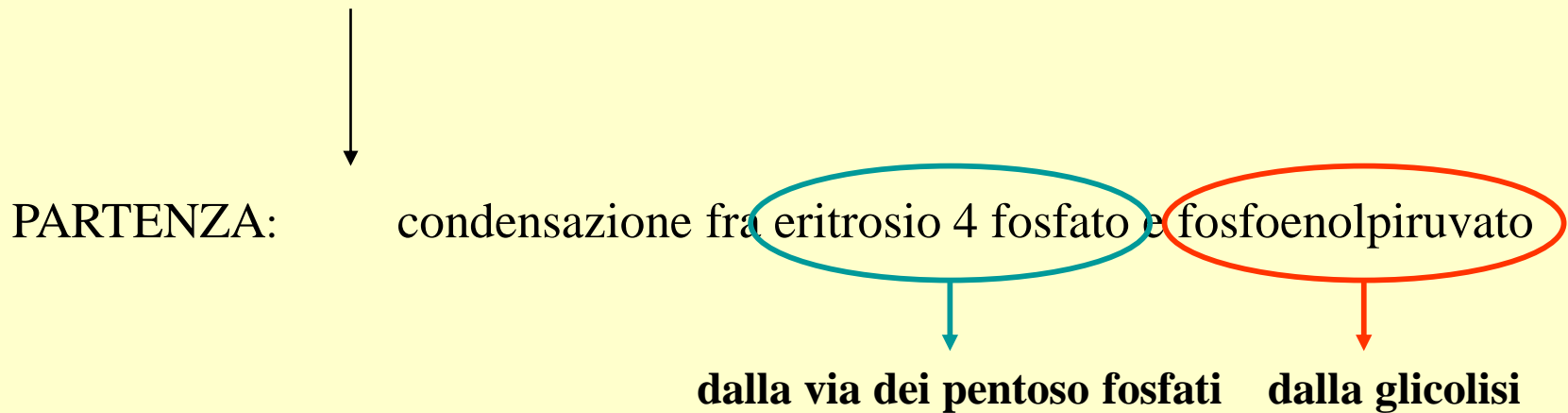
**(i) Fenoli preformati**, sintetizzati durante il normale sviluppo dei tessuti vegetali (es.lignina)

**(ii) Fenoli indotti**, sintetizzati dalla pianta in seguito a danno fisico, infezione, presenza di metalli pesanti, sale, UVB, temperatura...

Hanno comunque anche bassi livelli costitutivi.

# BIOSINTESI DEI COMPOSTI FENOLICI

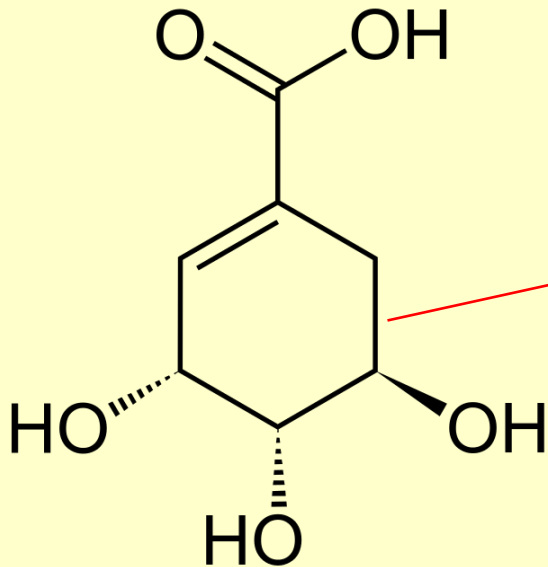
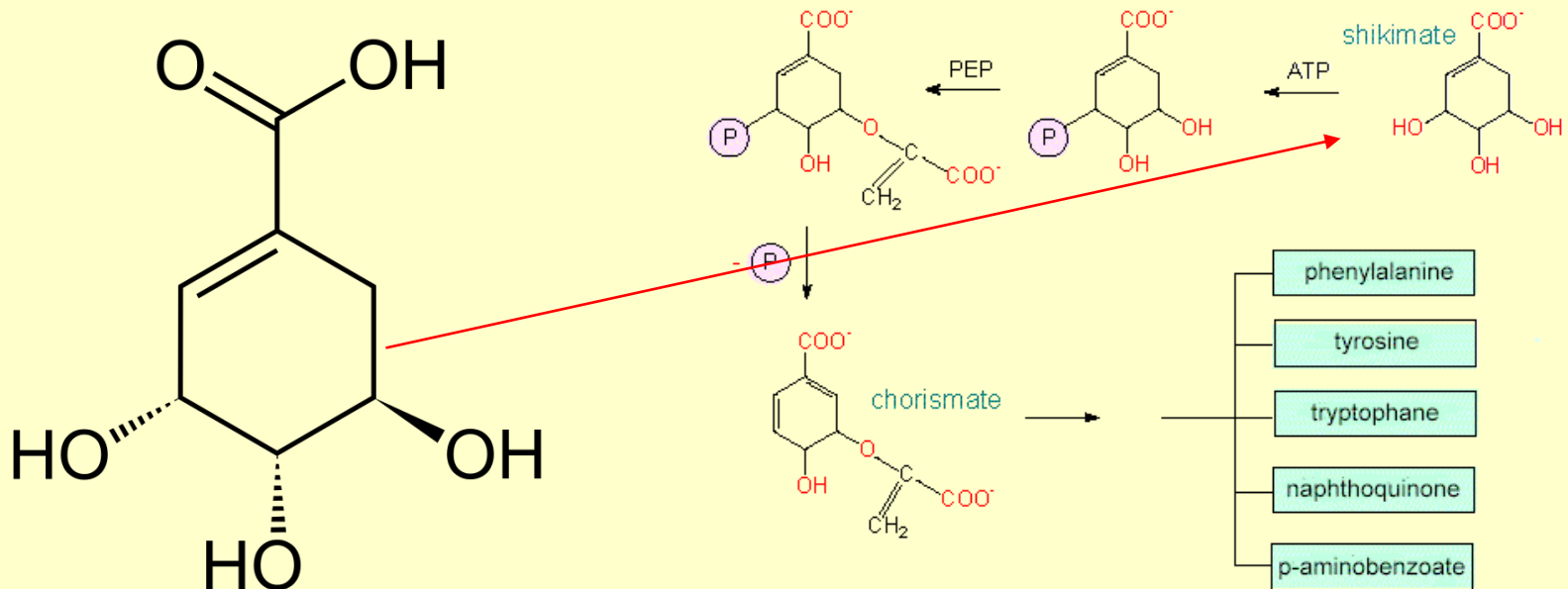
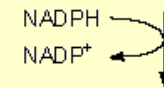
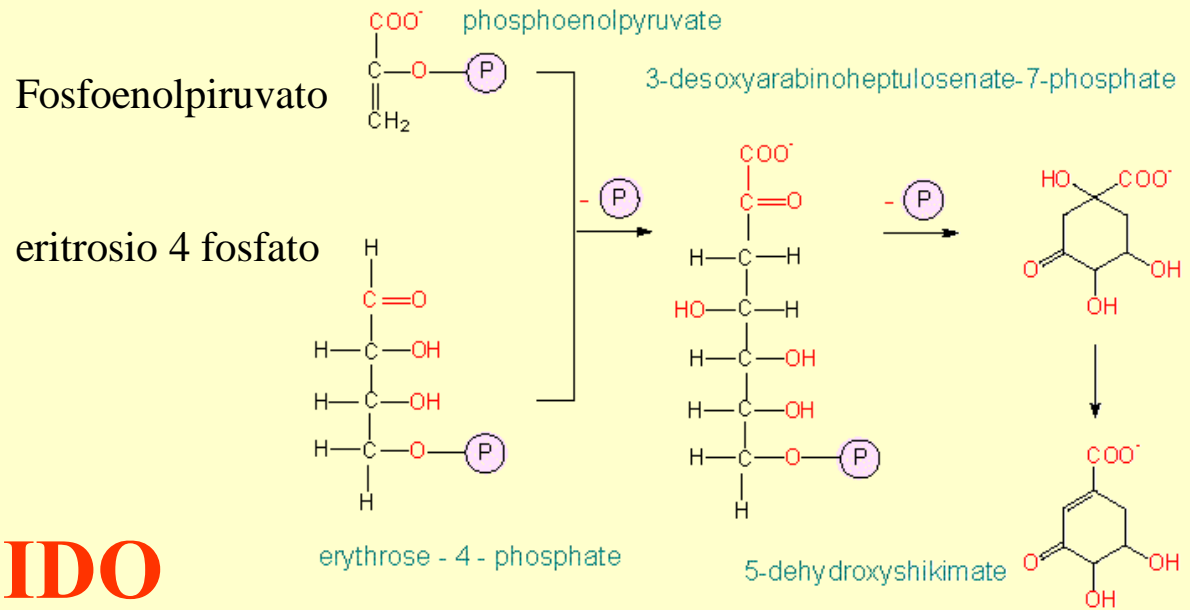
La maggior parte dei composti fenolici deriva dalla via dell'acido scichimico (la stessa degli aminoacidi aromatici)



Poi “rimaneggiamenti” vari..... Si arriva all'acido scichimico, al corismico e poi si riparte in tante vie diverse per formare altrettanti metaboliti diversi.



# VIA DELL'ACIDO SCICHIMICO

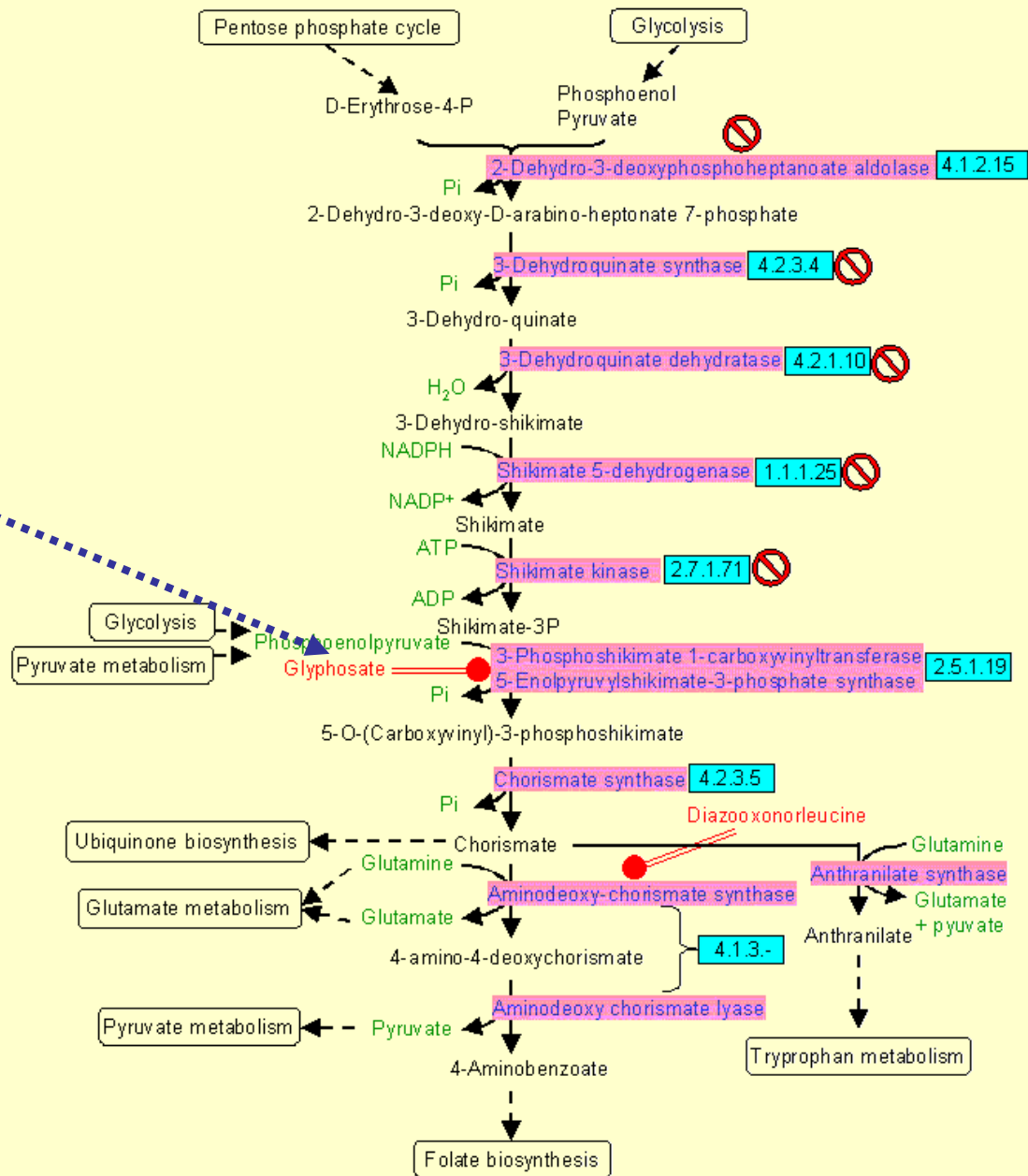
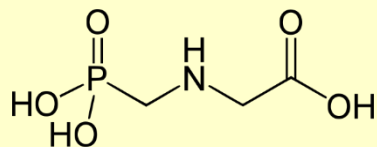


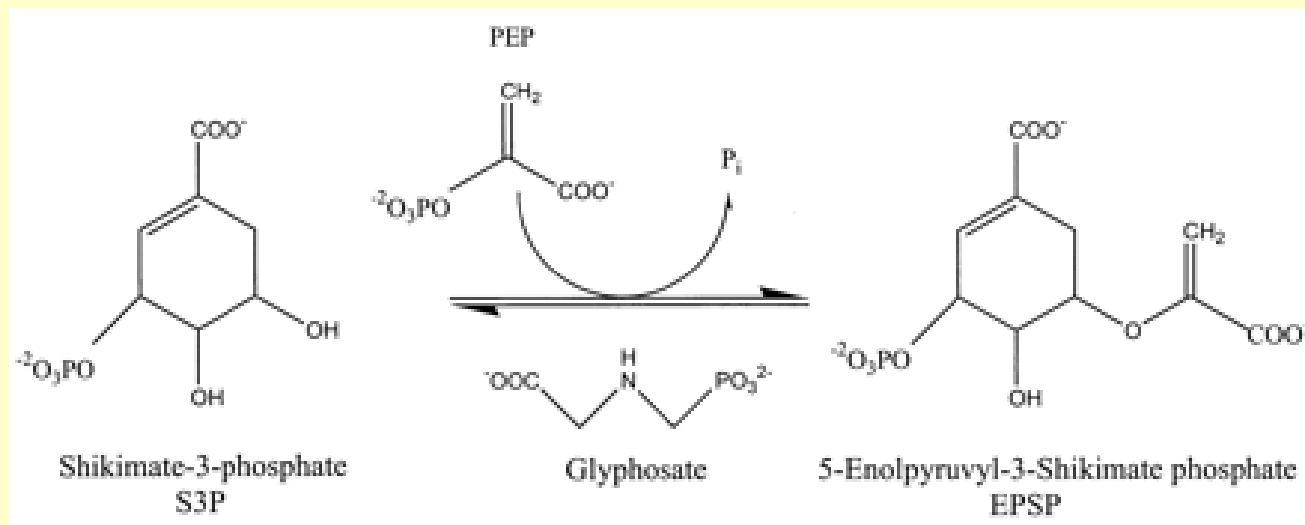
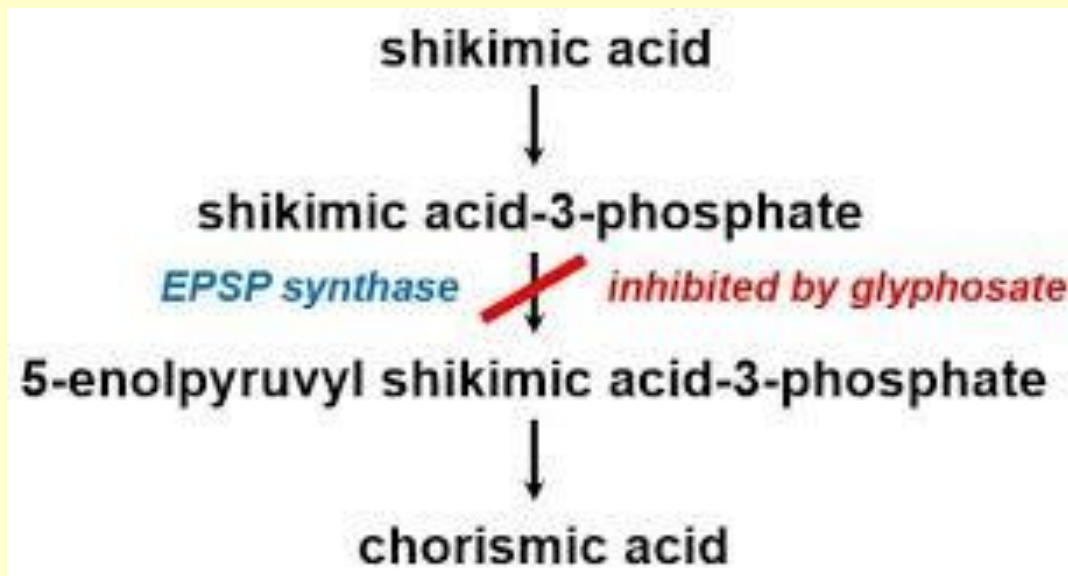
# Shikimate Biosynthesis

Via dell'acido scichimico ed azione di alcuni diserbanti.....

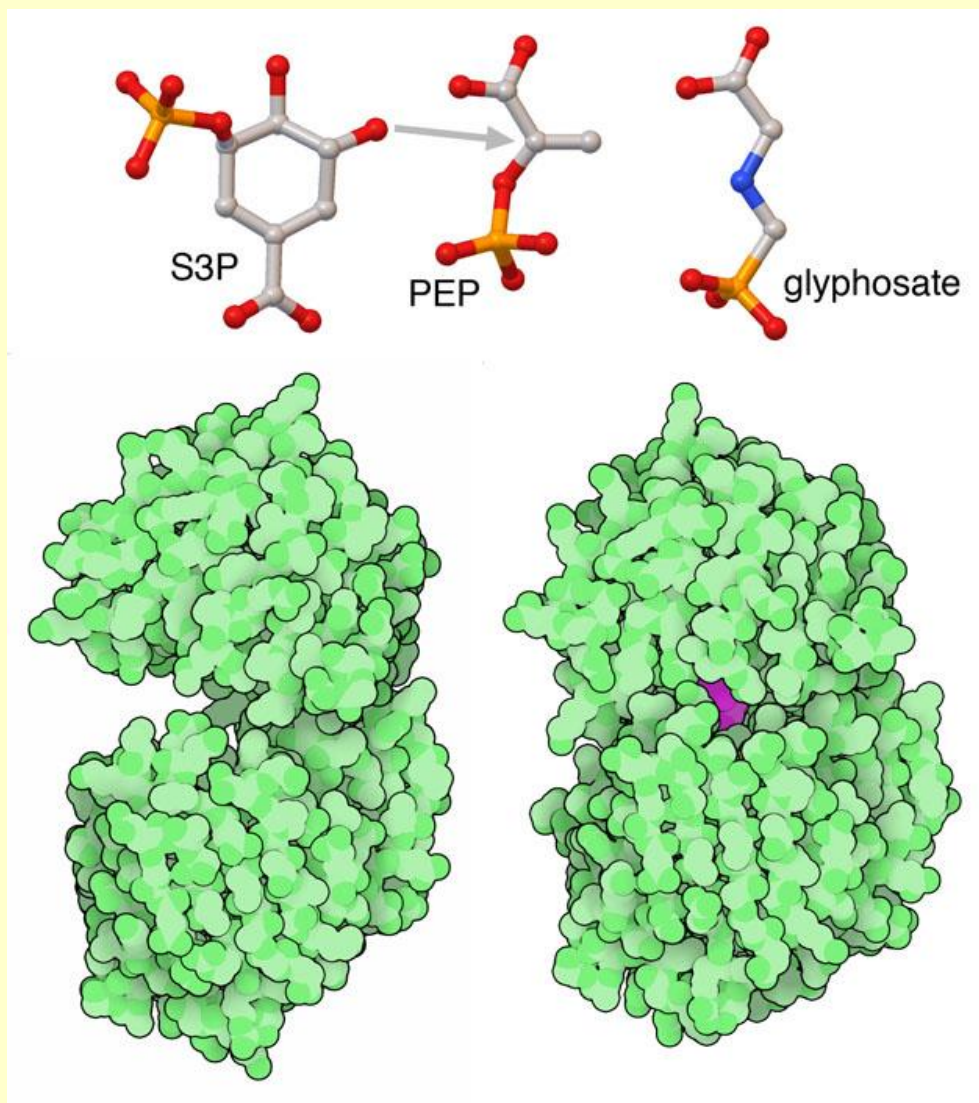
Il glifosato.

è un analogo aminofosforico della glicina, inibitore dell'enzima 3-fosfoshikimato 1-carbossiviniltransferasi (EPSP sintasi, ovvero 5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase),





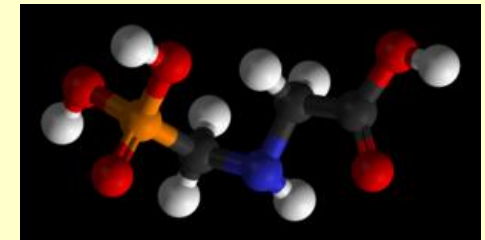
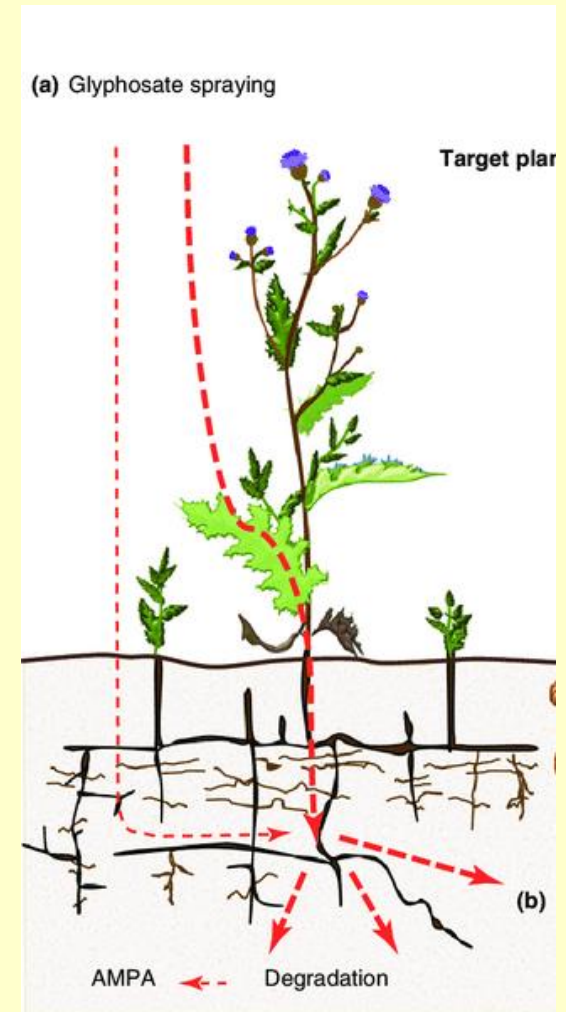
Il glifosato assomiglia al PEP, si lega nel sito attivo dell'enzima in modo irreversibile



Il glifosato è un diserbante sistemico di post-emergenza non selettivo.

A differenza di altri prodotti, viene assorbito per via fogliare (prodotto sistemico) e successivamente traslocato in ogni altra porzione della pianta per via prevalentemente **floematica**.

Questo gli conferisce la caratteristica, di fondamentale importanza, di essere in grado di devitalizzare anche gli **organi di conservazione ipogea delle erbe infestanti**, come **rizomi**, **fittoni carnos**, **ecc.**, che in nessun altro modo potrebbero essere devitalizzati.





Nel marzo 2015, l'organismo internazionale [IARC](#) ([International Agency for Research on Cancer](#)) ha classificato il glifosato e i [fitofarmaci](#) che lo contengono come "**probabile cancerogeno per l'uomo**" inserendola nella categoria 2A. Studi in laboratorio hanno dimostrato che il glifosato induce nelle cellule danni a livello genetico e stress ossidativo.

# Main Toxic Effects of Glyphosate\*

- Kills beneficial gut bacteria and allows pathogens to overgrow
- Interferes with function of cytochrome P450 (CYP) enzymes
- Chelates important minerals (iron, zinc, manganese, etc.)
- Interferes with synthesis of aromatic amino acids and methionine
  - Leads to shortages in critical neurotransmitters
- Disrupts sulfate synthesis and sulfate transport

*\*Samsel and Seneff, Entropy 2013, 15, 1416-1463*

Gli studi sono tuttora in corso, quando li fanno fare....

# I FENOLI SEMPLICI

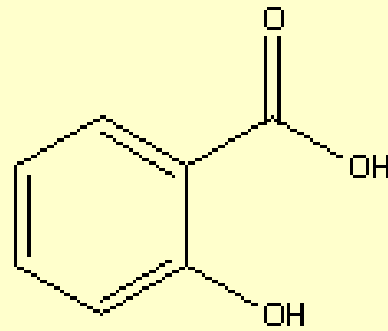
**Partiamo da un composto fenolico interessante per l'uomo...**

**Nel contesto degli effetti sull'uomo, un composto fenolico famosissimo è stato isolato dalla corteccia del salice.....**

**Infusi di corteccia di salice venivano usati dagli Indiani d'America in caso di febbre!**







**Acido salicilico**

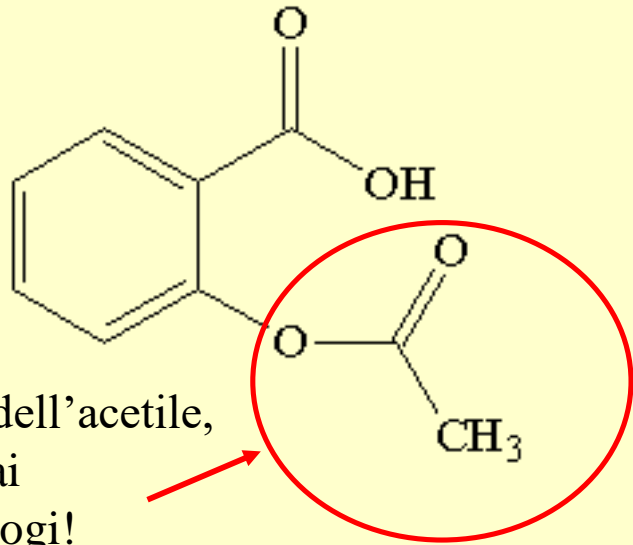
**C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>**

**Utilizzato per varie preparazioni mediche**

**E' un antidolorifico ma purtroppo danneggia le mucose gastrointestinali (causa l'ulcera per le sue proprietà acide ed altro, vedi dopo!!!!)**

**Meglio se acetilato.....**

# Acido acetilsalicilico

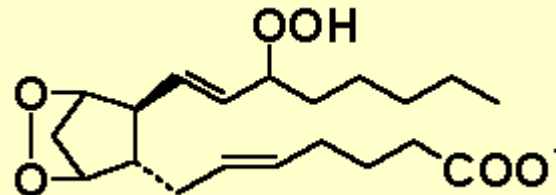


L'aspirina!!!!

Analgesico, antipiretico, antinfiammatorio, leggermente meno acido.

Non è ancora chiarissimo come l'aspirina funzioni, sembra che inibisca la produzione di **prostaglandine**, ormoni responsabili della produzione di dolore, febbre ed infiammazione.

In pratica viene inibito l'enzima **prostaglandina sintasi**.



# Arachidonic Acid

Prostaglandin  
H Synthase



← **ASPIRIN**

## Prostaglandin H2

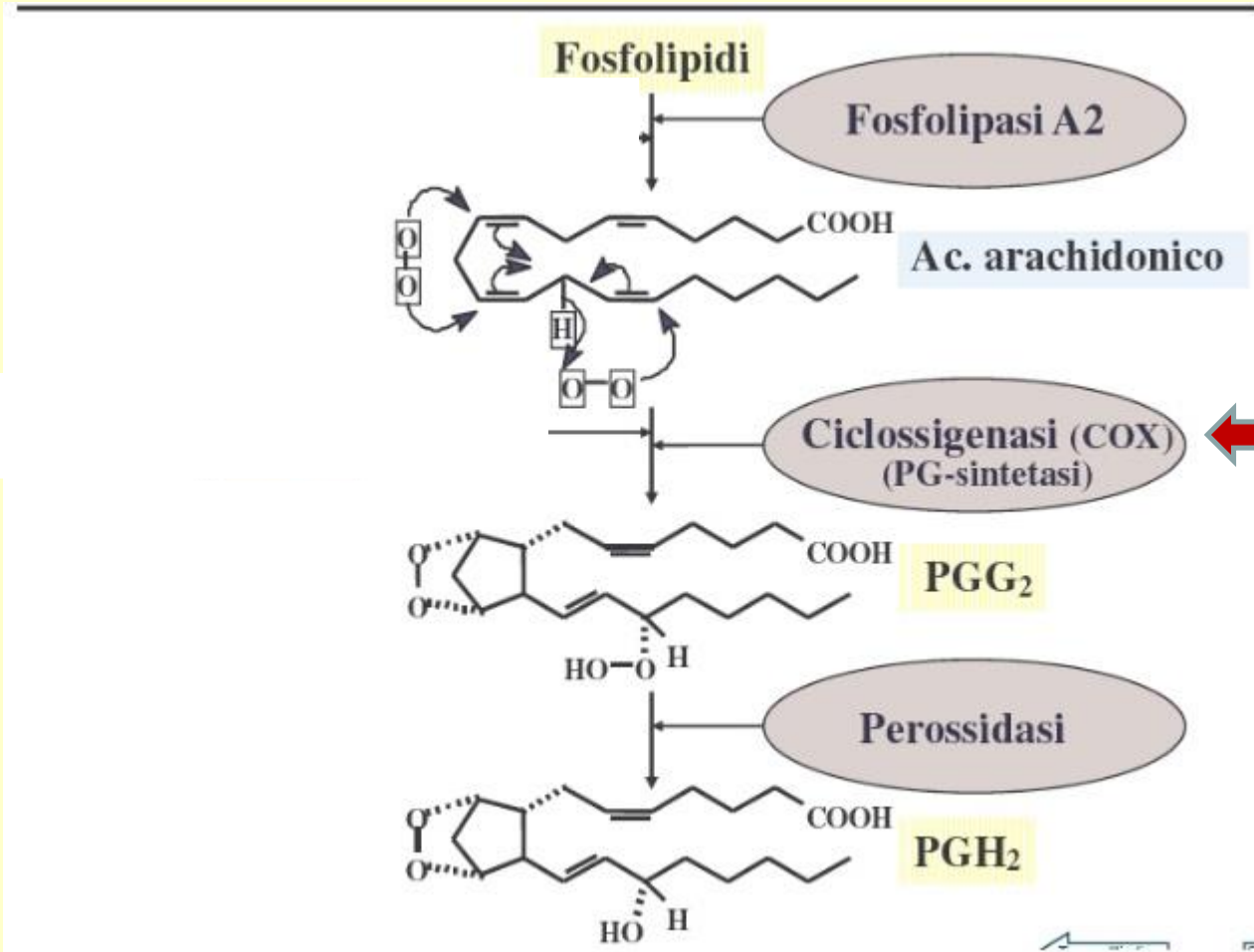
### Thromboxane A2

- Increase platelet aggregation
- Increase vasoconstriction

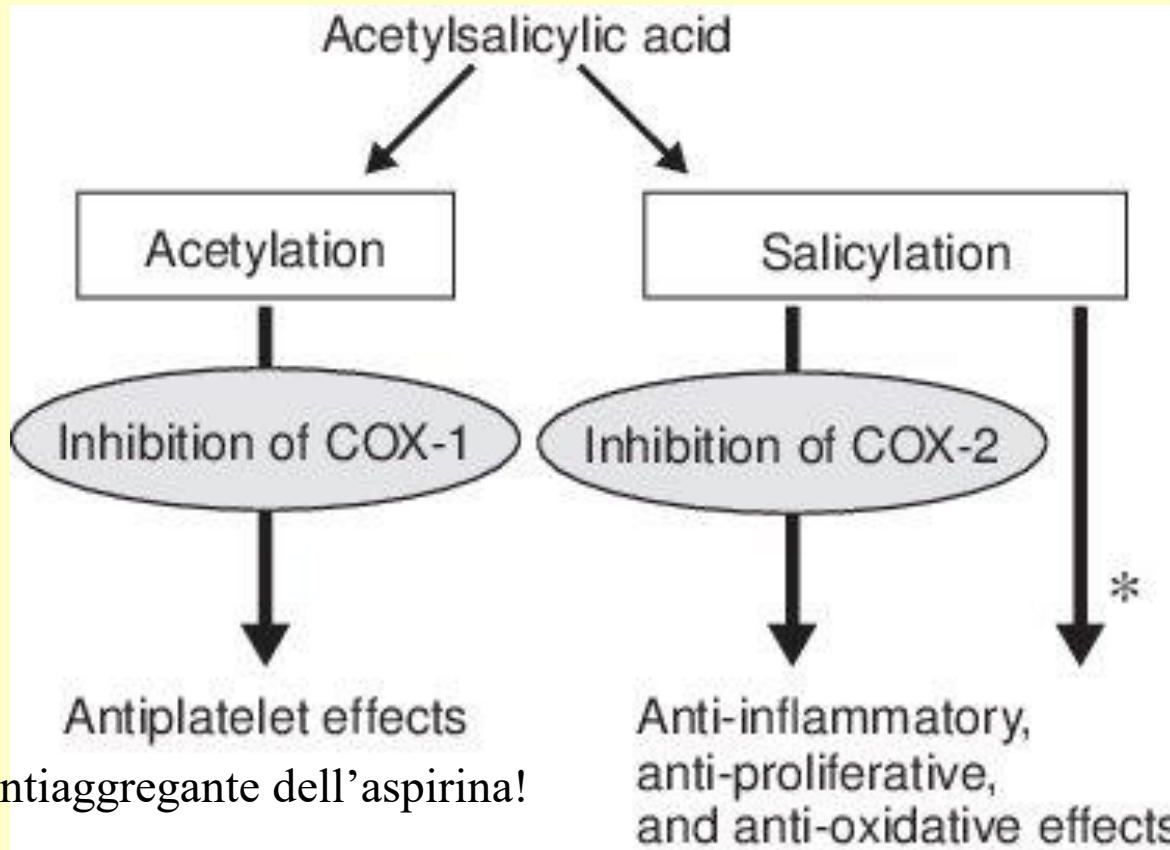
### Prostaglandins I2, E2, D2 and F2a

- Inhibit gastric acid production
- Increase vasodilation
- Increase renal blood flow

# Prostaglandina sintasi, detta anche cicloossigenasi



Più precisamente, **doppia azione** sulle cicloossigenasi (COX) dell'acetilsalicilico rispetto al salicilico (non solo è meno acido, ma funziona anche di più)...



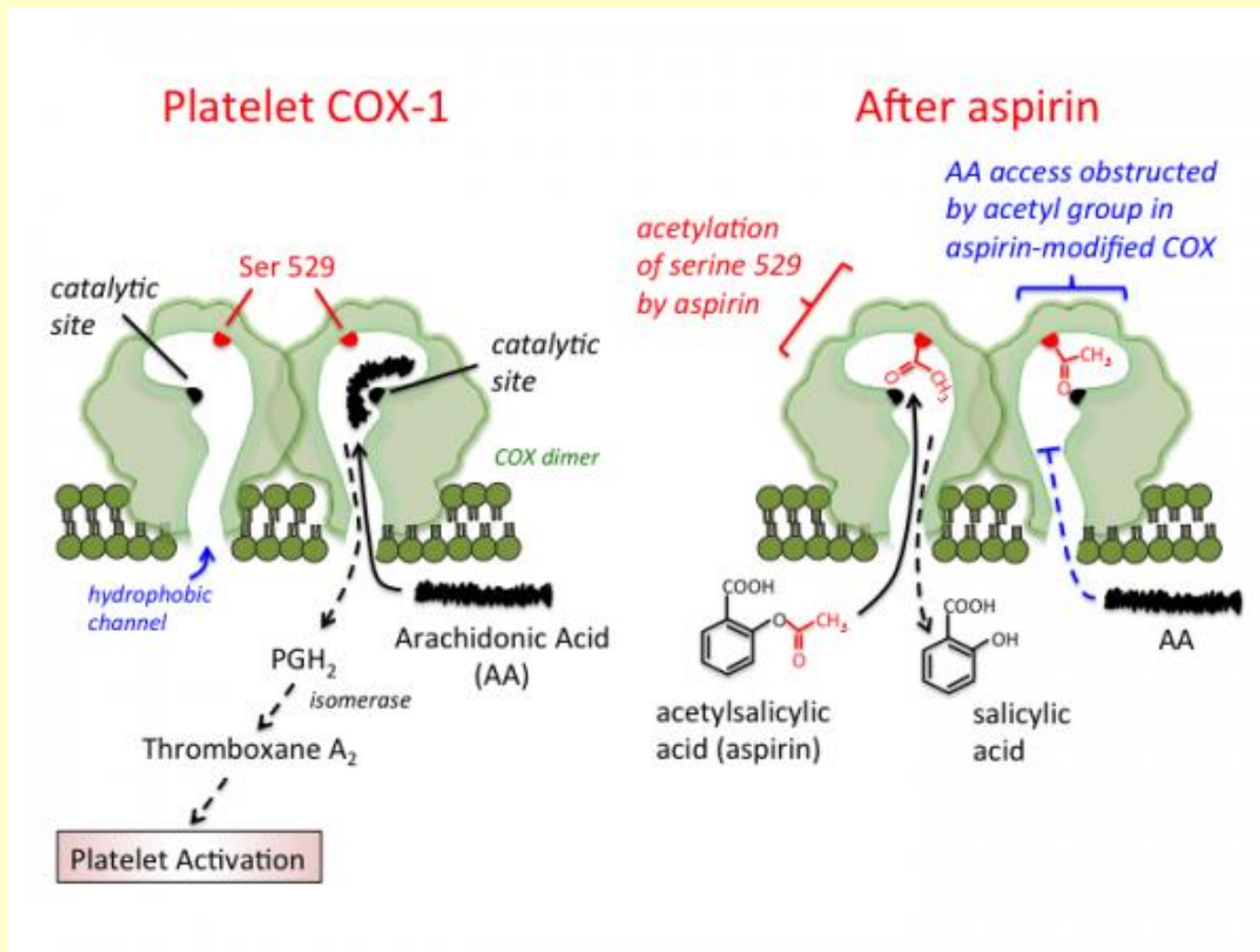
Cicloossigenasi  
costitutiva

Cicloossigenasi  
indotta

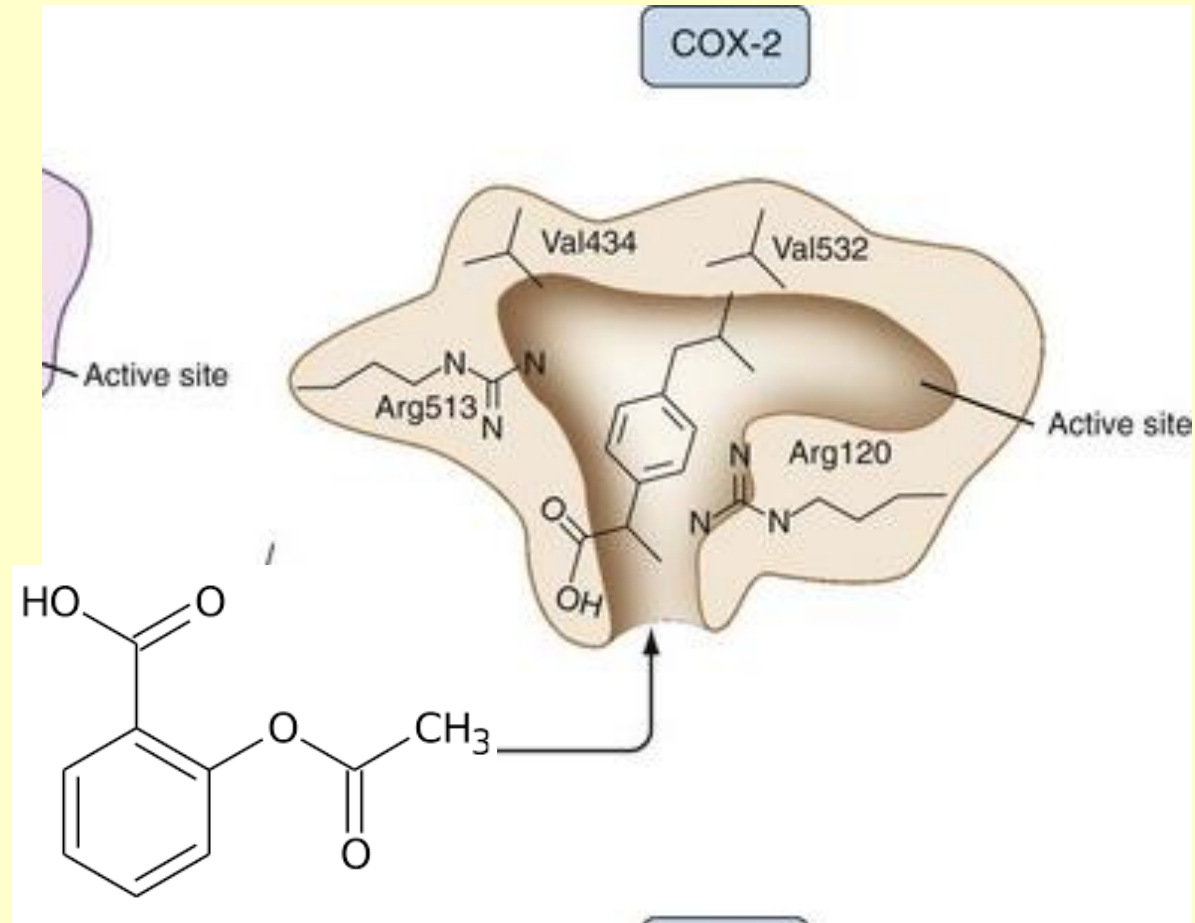
Effetto antiaggregante dell'aspirina!

## Come mai COX-1 viene inibita?

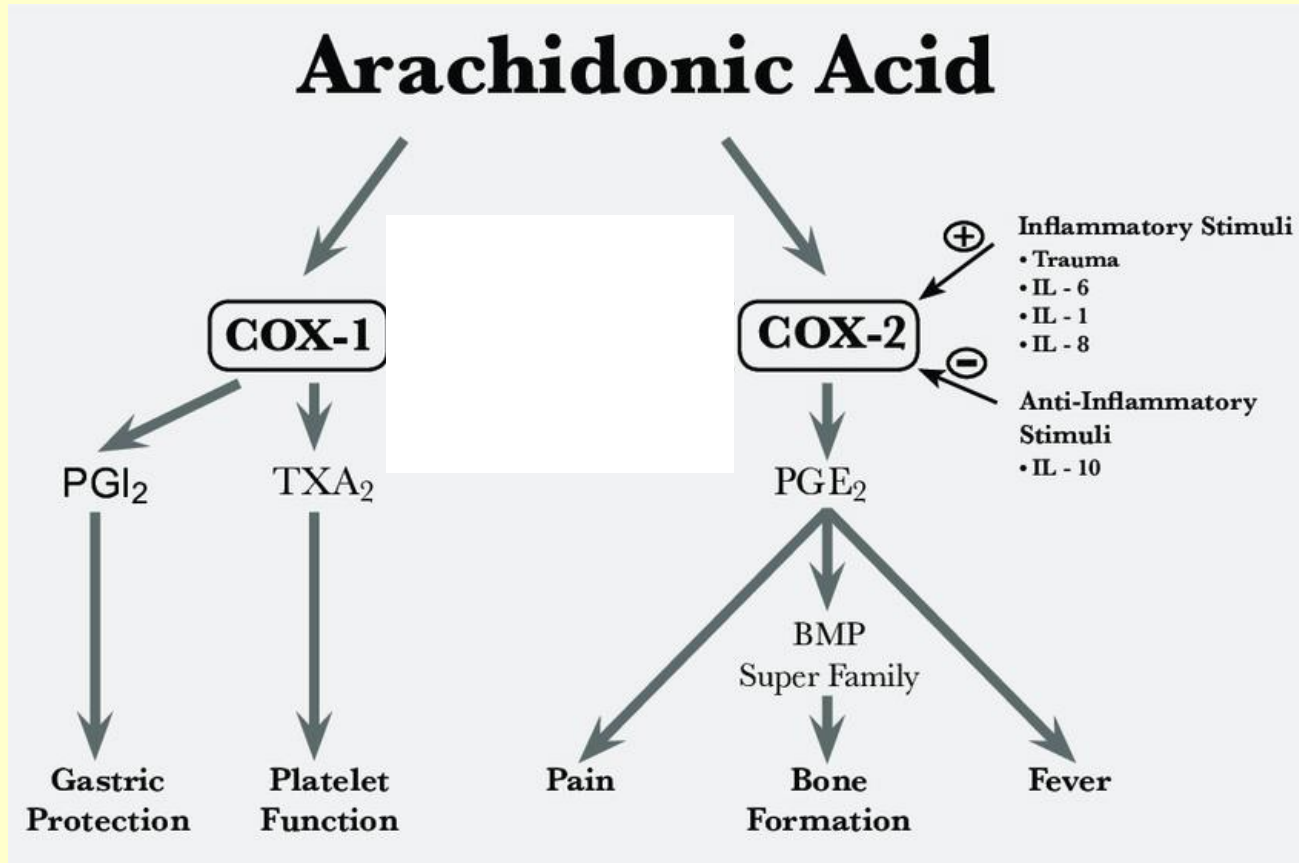
L'aspirina acetila una Ser del sito catalitico di COX-1, l'Acido Arachidonico non riesce più ad entrare...



## Inibizione di COX 2: si lega tutta la molecola!

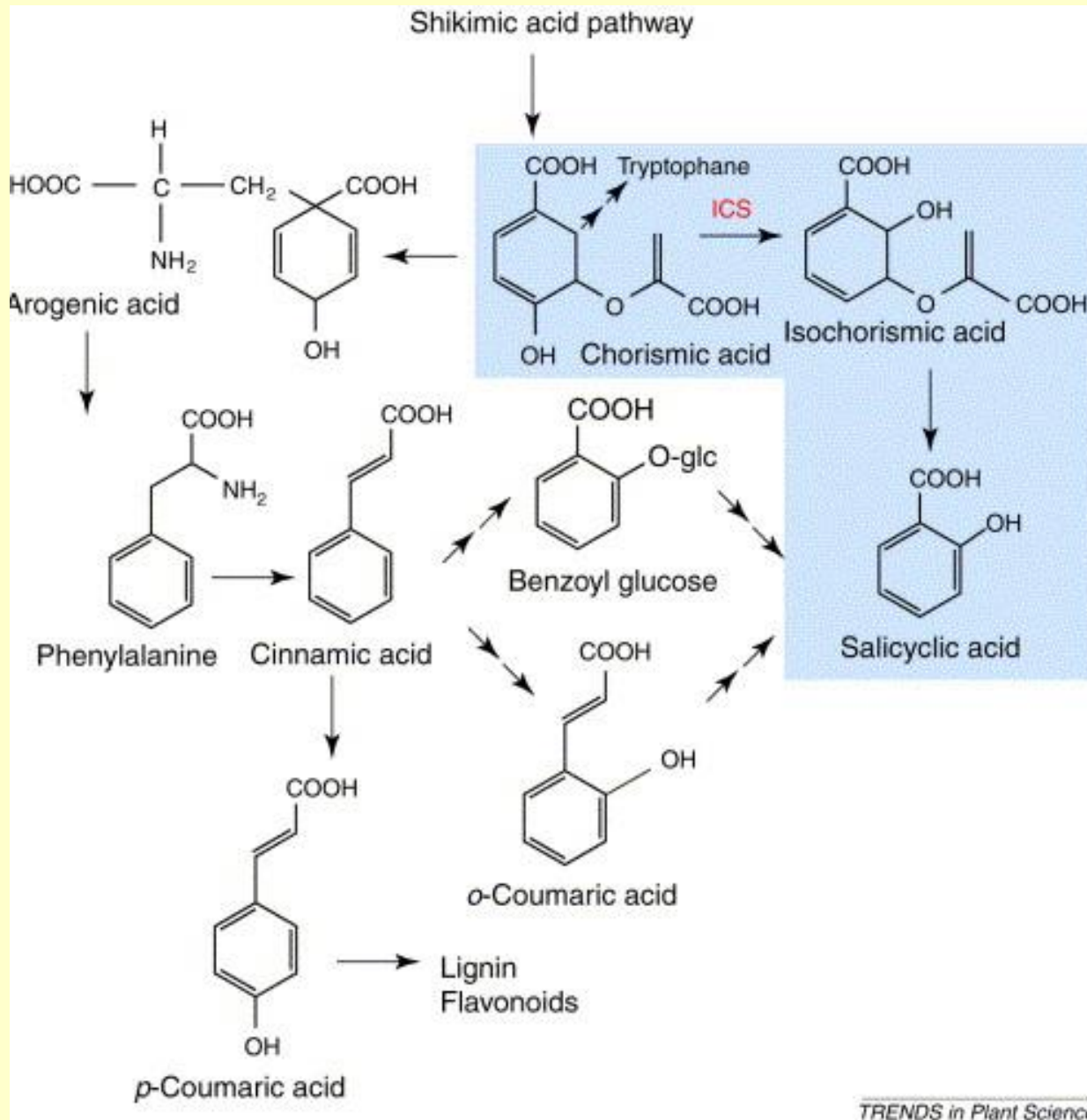


Differenti ruoli delle COXs, effetto collaterale: gli effetti di inibizione della 1 non sempre sono graditi allo stomaco...





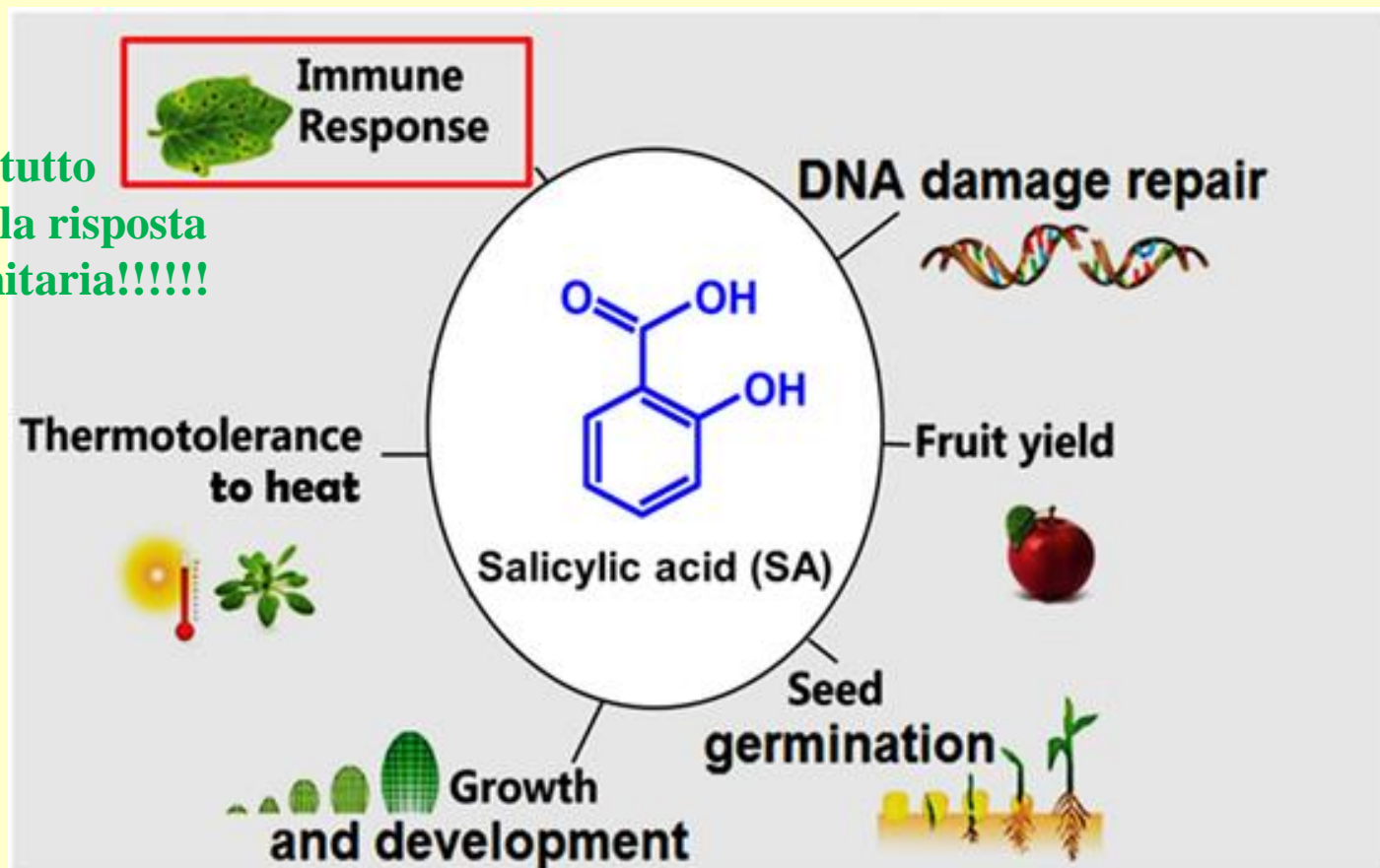
## Il salicilato viene «facilmente» sintetizzato dal corismato...



ICS:  
Isocorismato  
sintasi

Il ruolo dell'acido salicilico nelle piante è quello di «**segnale**», in pratica può essere considerato **un ormone**

Soprattutto  
media la risposta  
immunitaria!!!!!!



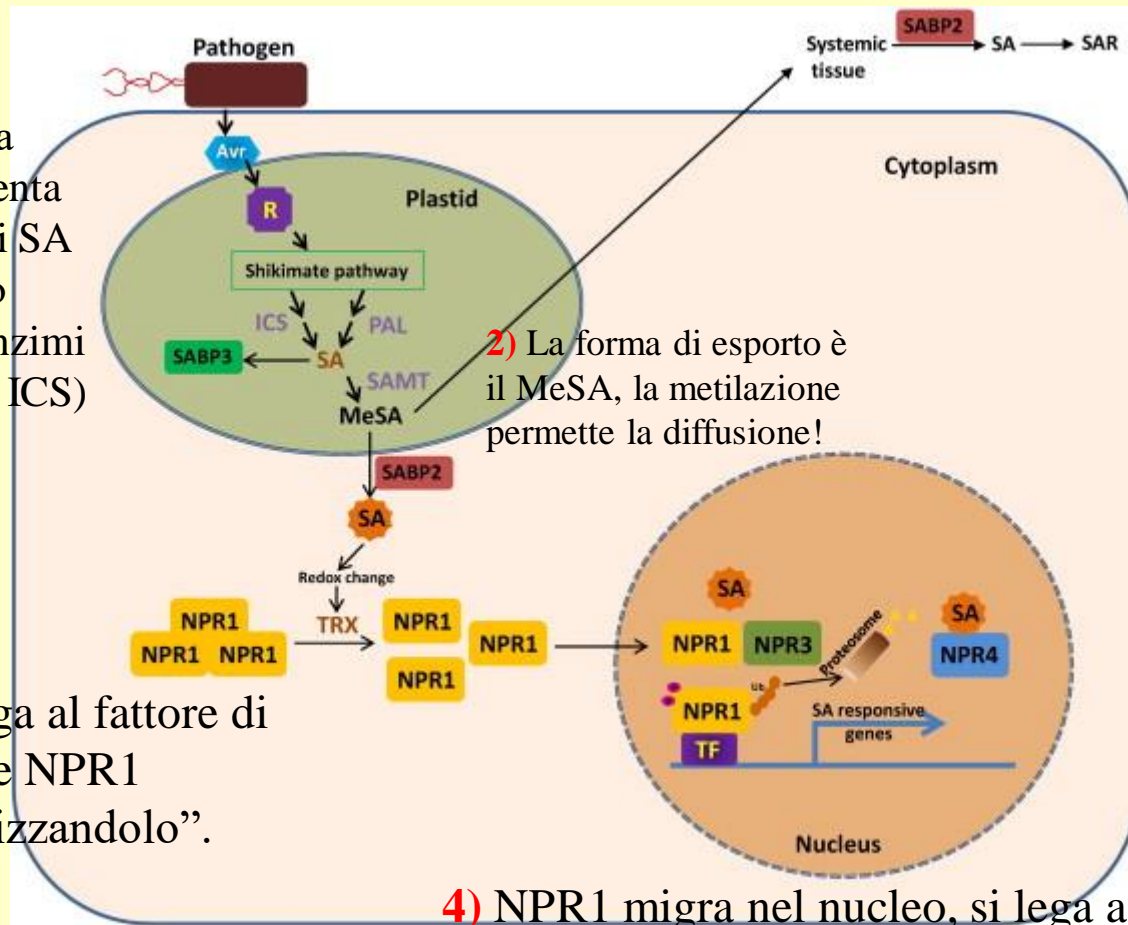
## Un esempio del ruolo del salicilato (SA)

1) L'attacco da patogeni aumenta la biosintesi di SA (via dell'acido scikimico + enzimi dedicati come ICS) nei plastidi.

2) La forma di esporto è il MeSA, la metilazione permette la diffusione!

3) SA si lega al fattore di trascrizione NPR1 "monomerizzandolo".

4) NPR1 migra nel nucleo, si lega a TF

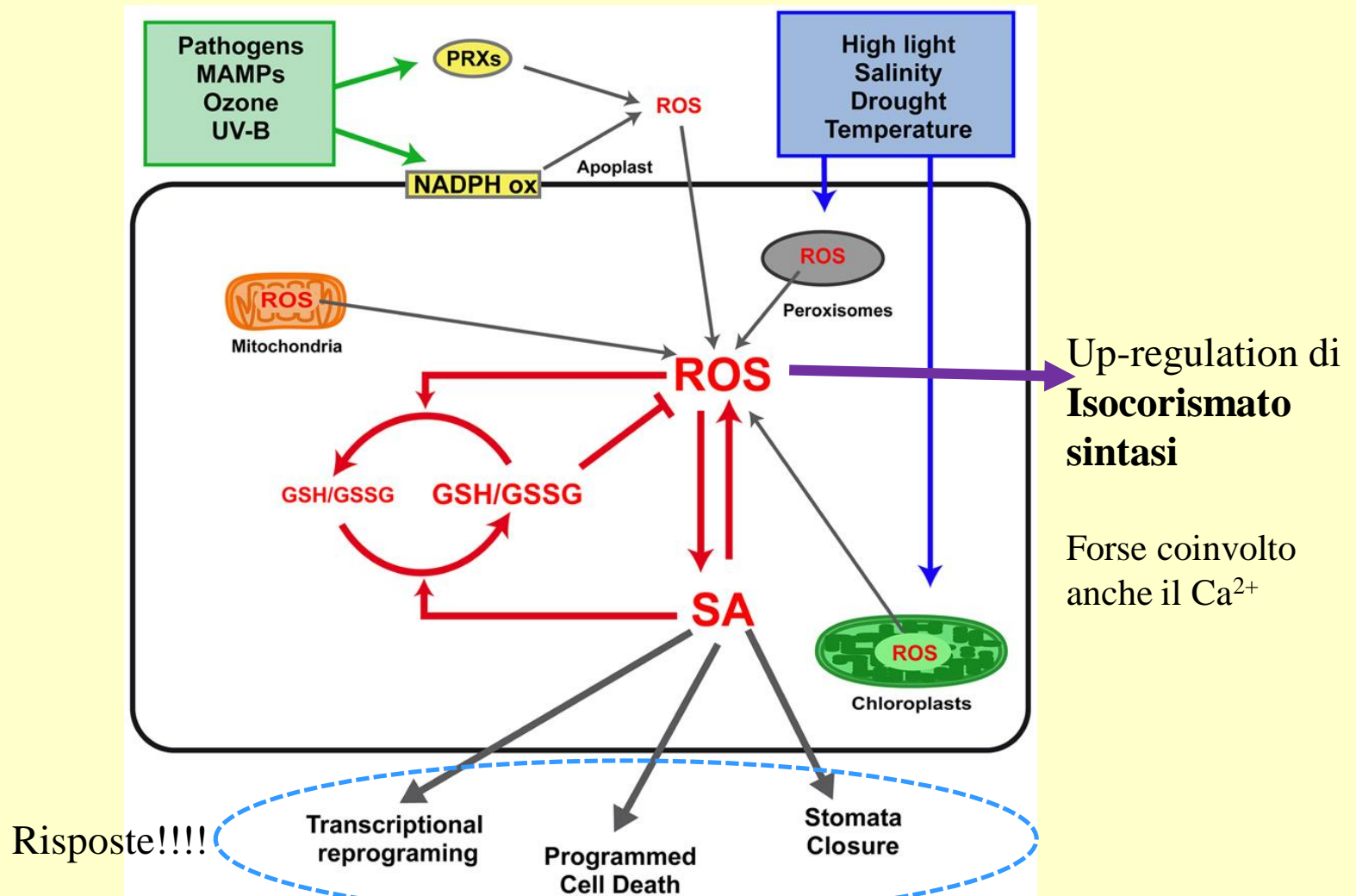


NPR: NON-EXPRESSOR OF PATHOGENESIS-RELATED GENES

NPR1 è fosforilato dopo l'interazione con i fattori di trascrizione, il tutto è inviato al proteasoma e l'espressione dei geni responsivi a SA, inclusi i geni PR (pathogen related).

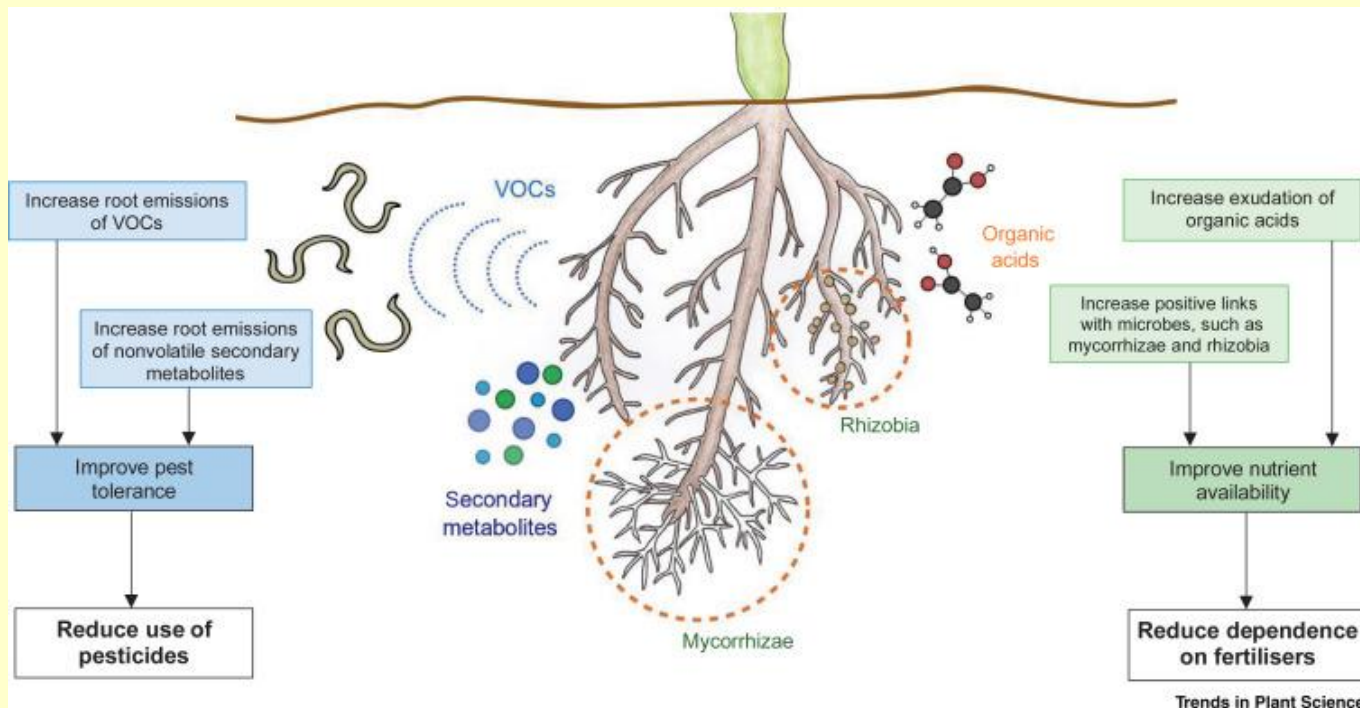
Stress diversi sono «comunicati» attraverso SA... che spesso induce risposte «multipurpose».

Stress diversi inducono un simile aumento in ROS, utilizzati come segnale per l'induzione della sintesi di SA...



Il salicilato è un segnale endogeno, ovvero dentro la pianta.....

Alcuni fenoli semplici invece funzionano **fuori dalla pianta**



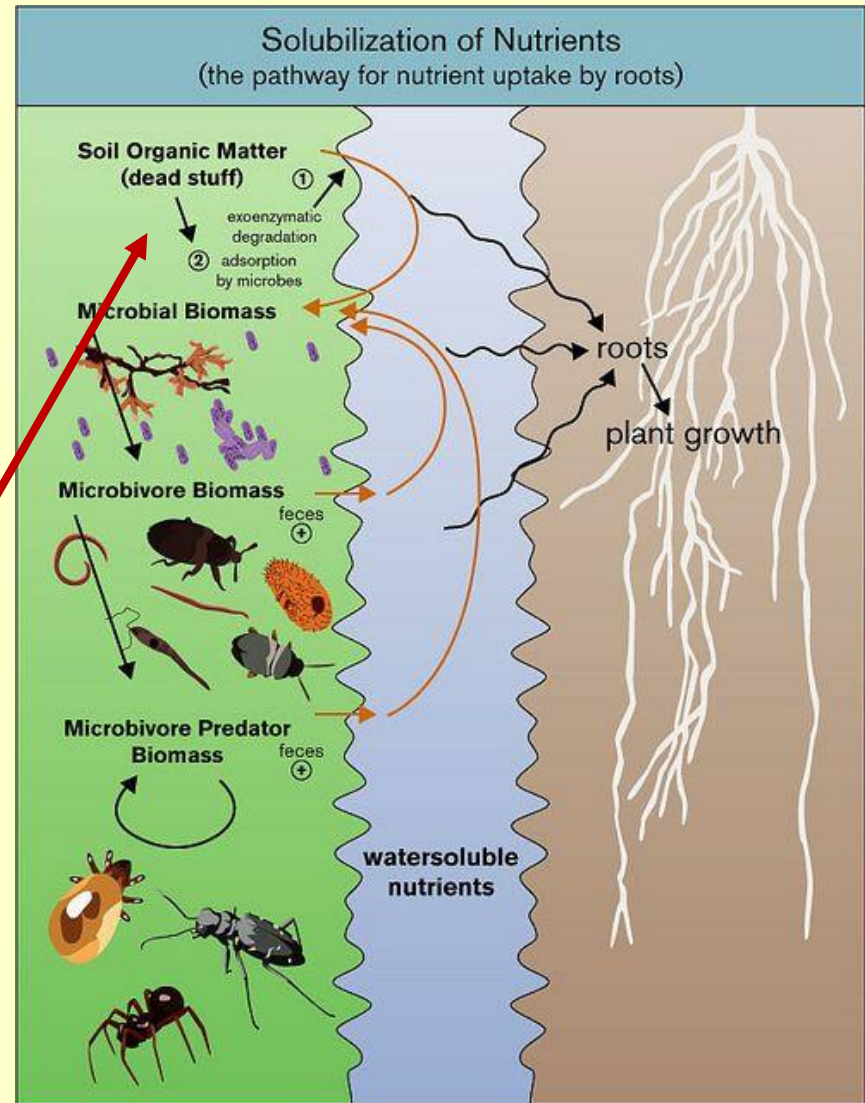
**Gli essudati radicali!!!!!!!!!!!!!!**

Servono a molte cose, ora vediamo alcuni fenoli semplici

Alcuni **fenoli semplici** rilasciati dalla radice (o derivanti dalla decomposizione delle foglie!!!) possono influenzare l'attività dei microrganismi rizosferici (SOIL PRIMING)

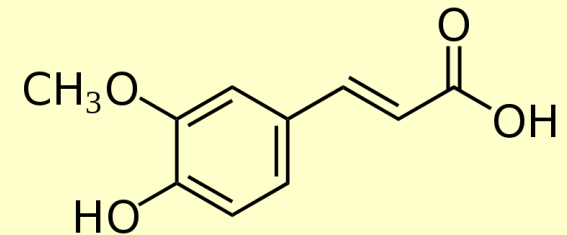
Influenzano l'attività degli **organismi decompositori** e quindi **i cicli dei nutrienti**.

Batteri e funghi

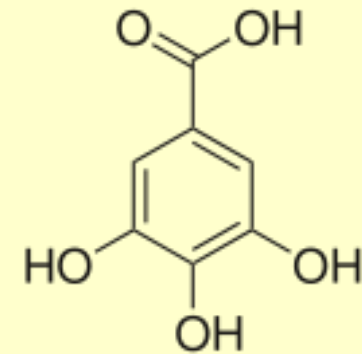


Infatti, differenti tipi di fenoli semplici solubili come l'**acido ferulico** o l'**acido gallico** (ed anche alcuni **flavonoidi**, vedi dopo) possono **sia stimolare** (crescita dei batteri che riescono a metabolizzare gli aromatici) **che inibire** (sono tossici, vedi dopo, per batteri e funghi) **la comunità microbica e fungina del suolo** (fondamentale per la degradazione della materia organica)

I funghi micorrizici sono molto sensibili ai fenoli con effetto specie-specifico!

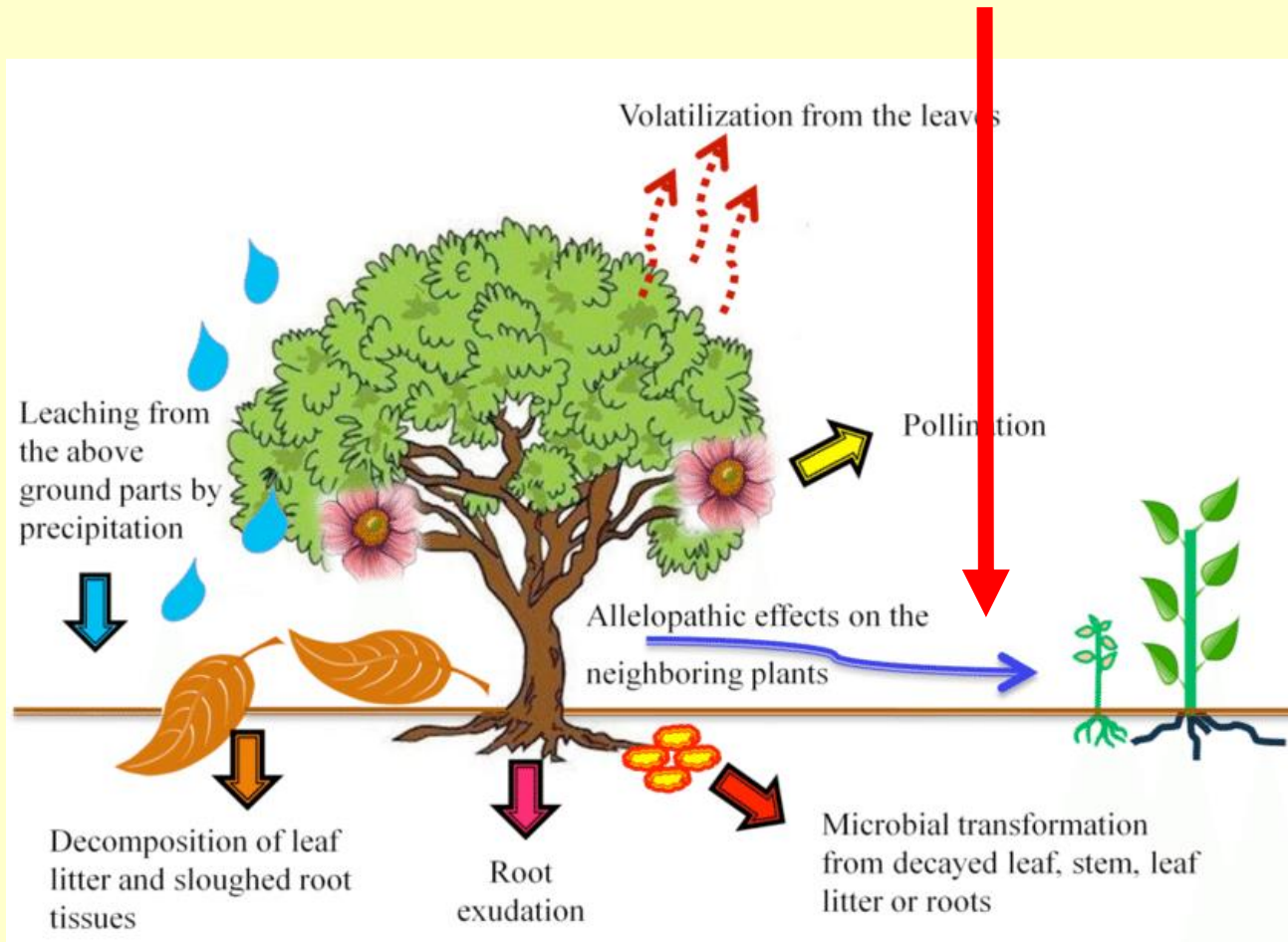


Acido ferulico



Acido gallico

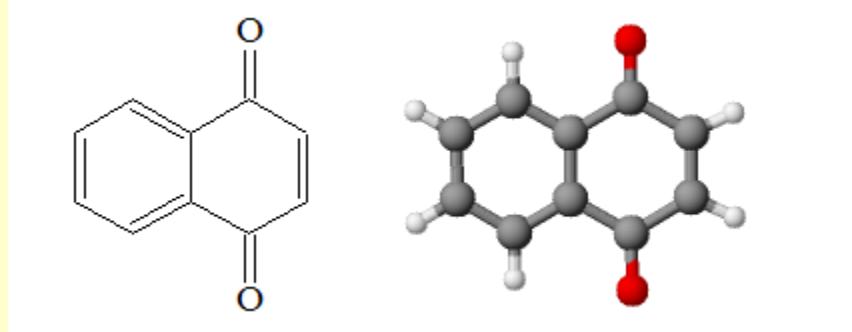
Molti di questi fenoli semplici nella rizosfera funzionano anche da **sostanze allelopatiche tossiche per le altre piante!**



Molte **specie invasive** rimpiazzano le specie native essudando dalle radici fitotossine simili.



**Le sostanze allelopatiche spesso sono derivati dei naftochinoni, con due carbonili in para.**



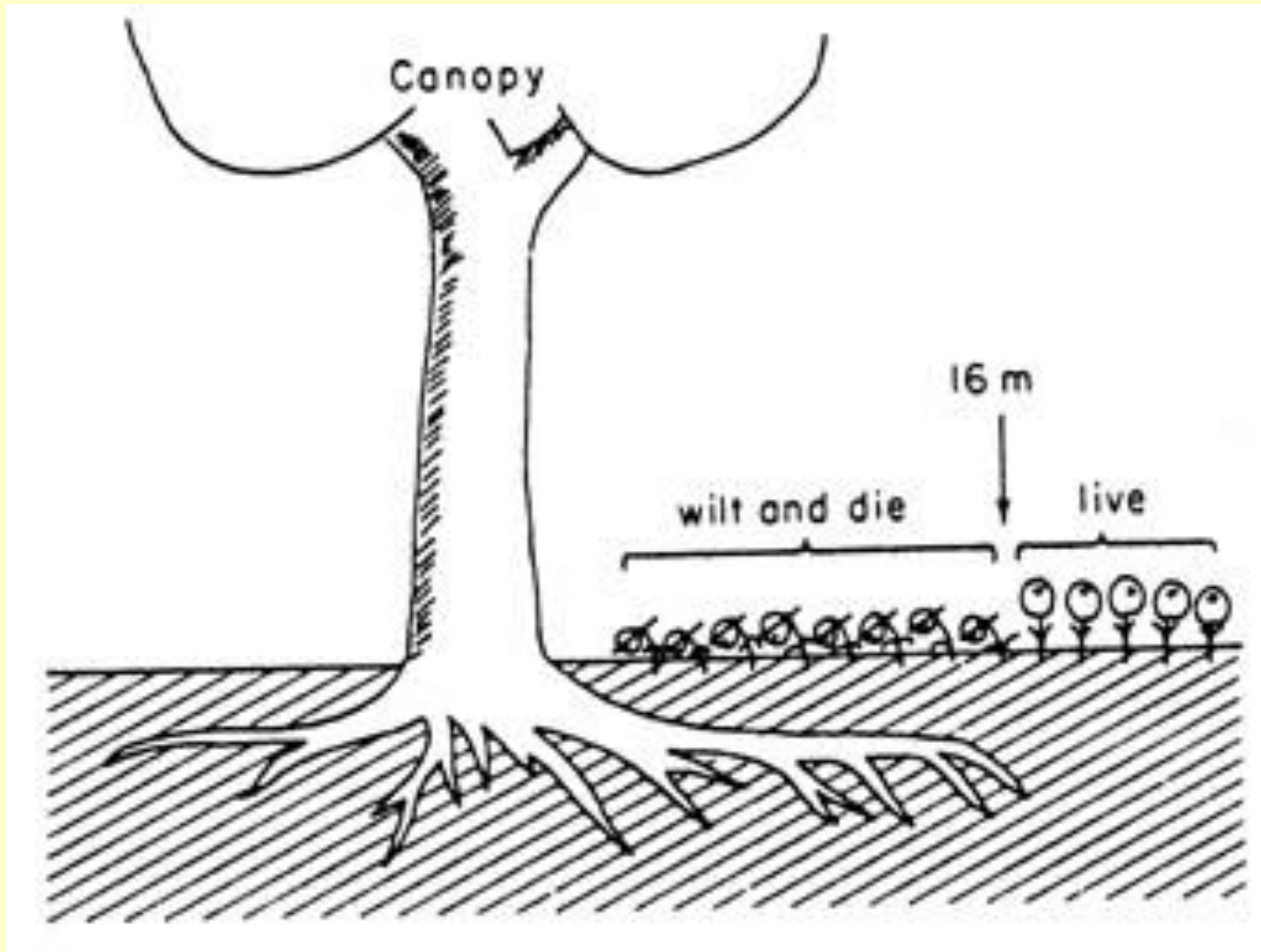
Queste fitotossine innescano la produzione di **ROS** a livello dei meristemi radicali.

In pratica sulla superficie delle cellule ci possono essere degli enzimi (deputati a tutt'altro!) che li riducono a spese del NAD(P)H.

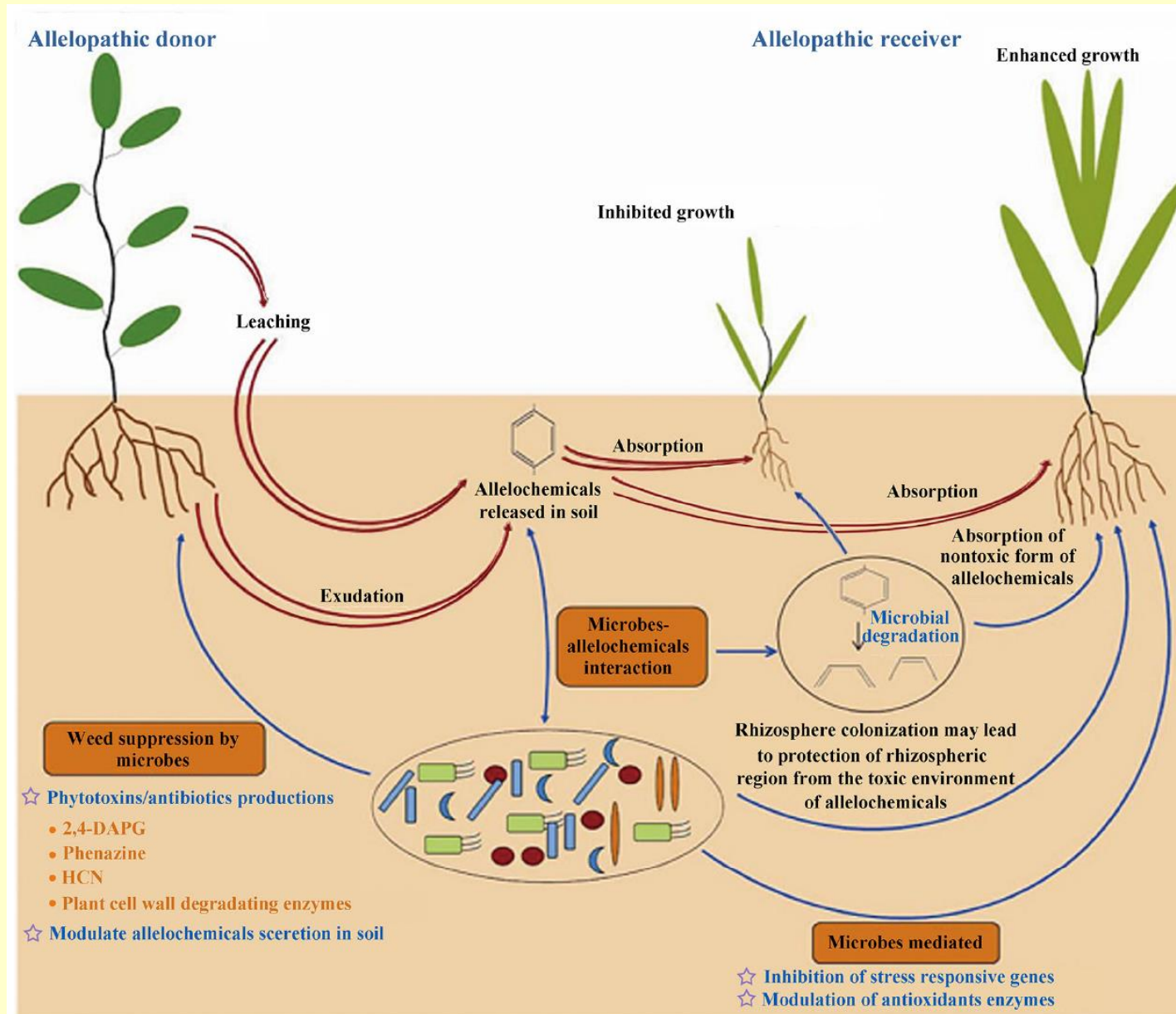
I semichinoni o i chinoli poi riducono l'O<sub>2</sub> formando **O<sub>2</sub><sup>•-</sup>**

Segue quindi stress ossidativo..... e alla fine morte della radice.

Funziona veramente.... Erbicidi naturali!

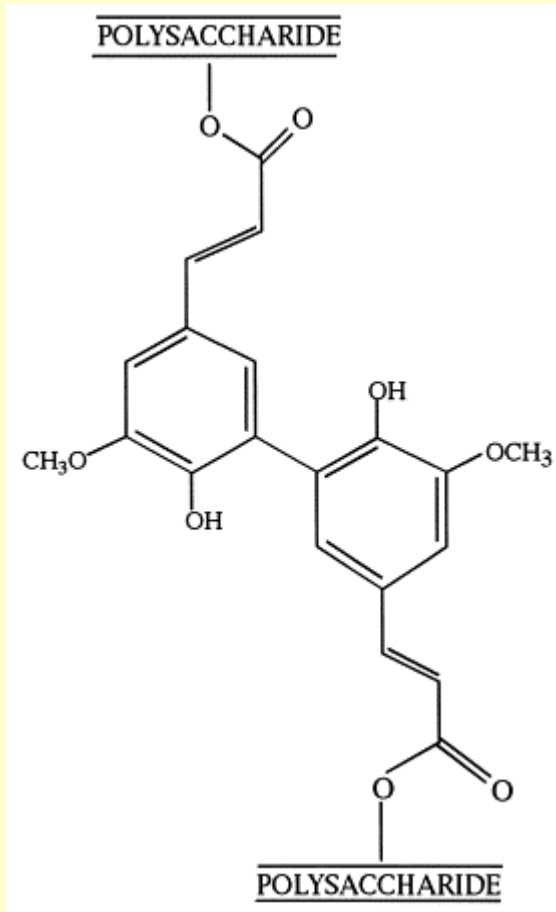


Le piantine giovani sono più suscettibili agli allelochimici perché hanno ancora cellule in attiva divisione non suberificate.... I microrganismi possono però aiutare... o anche peggiorare!!!!!!

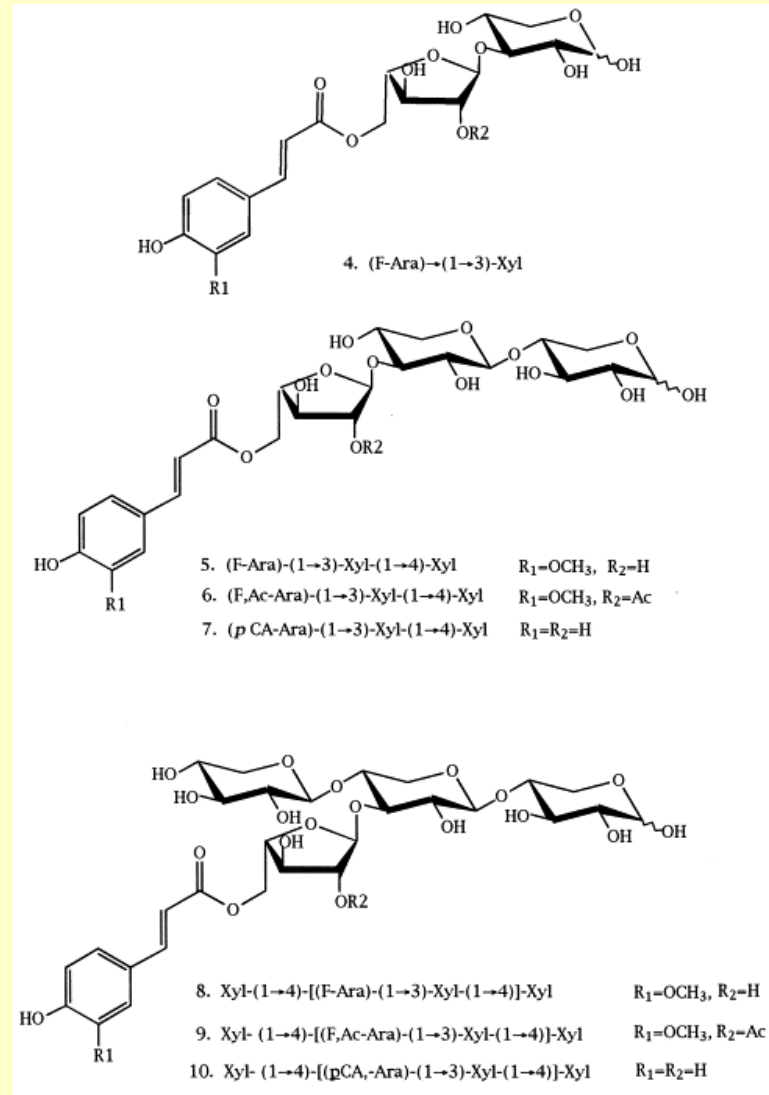


Alcuni esempi:

**L'acido ferulico** (e composti simili) sono in genere utilizzati per «legare» reversibilmente fra loro i polisaccaridi della parete primaria (in genere le emicellulose e le pectine)



Ponti di-ferulato...



Legame semplice

## Acido ferulico ed allelopatia:

La crescita delle radichette di piantine germinanti è inibita per:

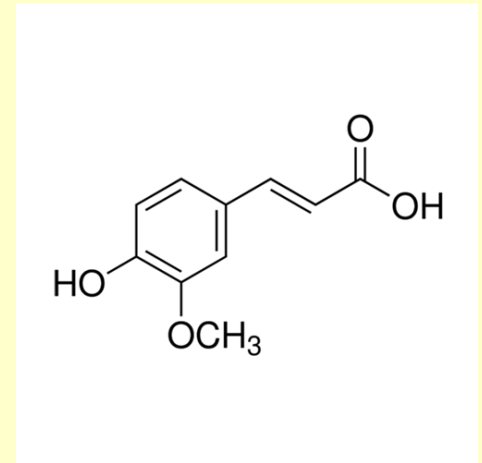
denaturazione da parte dell'acido ferulico di:

Idrolasi

Maltasi

Fosfolipasi

Proteasi



Inibizione della proteosintesi (inibizione del trasporto degli AA)

Legame ad acidi nucleici (considerare sempre che sono piantine in crescita!!!)

L'acido ferulico ha ampie applicazioni «nutraceutiche»...

Presente in:

**granaglie (avena, grano, riso), nei carciofi, nel caffè ed in alcuni tipi di frutta come le mele, le arance e l'ananas**

È generalmente considerato un buon **antiossidante** (usatissimo nelle creme antirughe!  
Inoltre protegge dall'UV)

————— Ferulic Acid with 20% —————  
————— Vitamin C and E —————

- Helps boost your skin's antioxidant levels and fights free radicals.
- Effectively helps repair damage done to the skin by the sun's harmful UV rays.
- All natural and paraben free - Made in small batches in the USA.



ADVANCED  
FACE SERUM  
20% Vitamins C + E  
Ferulic Acid Serum  
e30ml 1FL OZ

Ma soprattutto inibisce in modo specifico due enzimi animali (finora noti...)

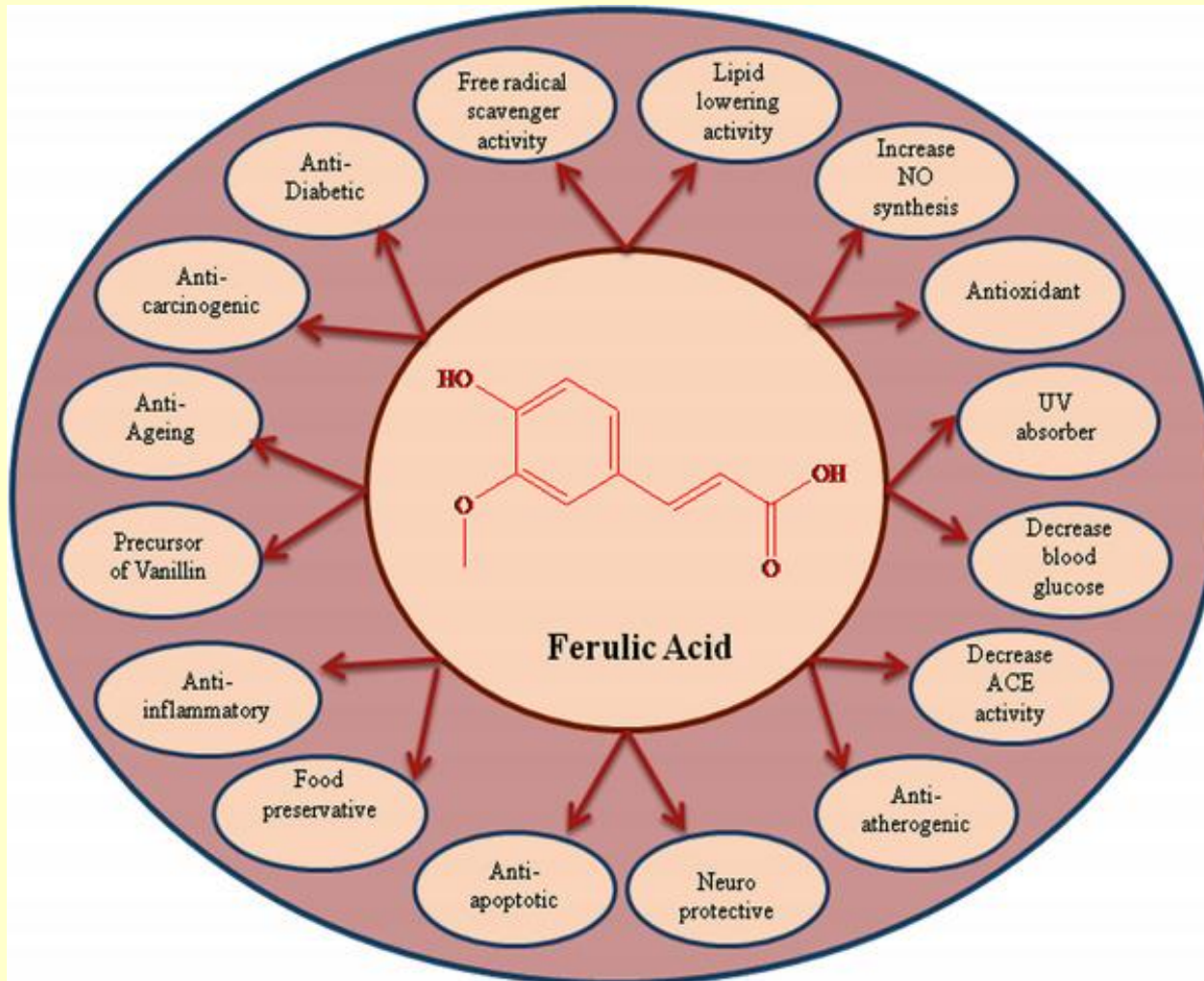
### xantina ossidasi

Coinvolto nel metabolismo dell'**acido urico**: **usato contro la gotta.**

### 5-lipossigenasi

Coinvolto nel metabolismo dell'**acido arachidonico** che porta alla sintesi dei **leucotrieni**, potenti mediatori di alcune reazioni infiammatorie coinvolte nell'**asma bronchiale**: **usato contro l'asma.**

Comunque, work in progress....

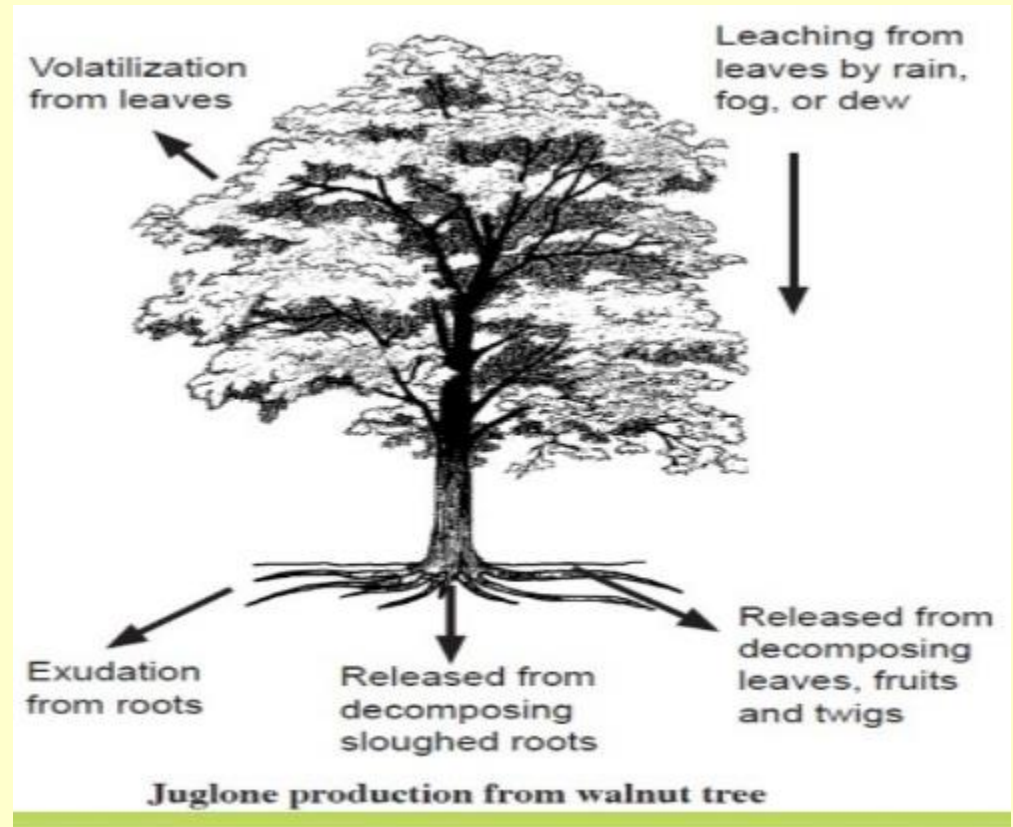
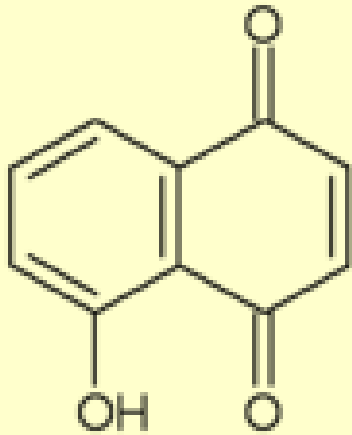




Un naftochinone (sono sempre fenoli semplici) «allelopatico» molto noto...

**Juglone!**

*Juglans regia e Juglans nigra*



Localizzazione: intera pianta ma soprattutto nelle radici....

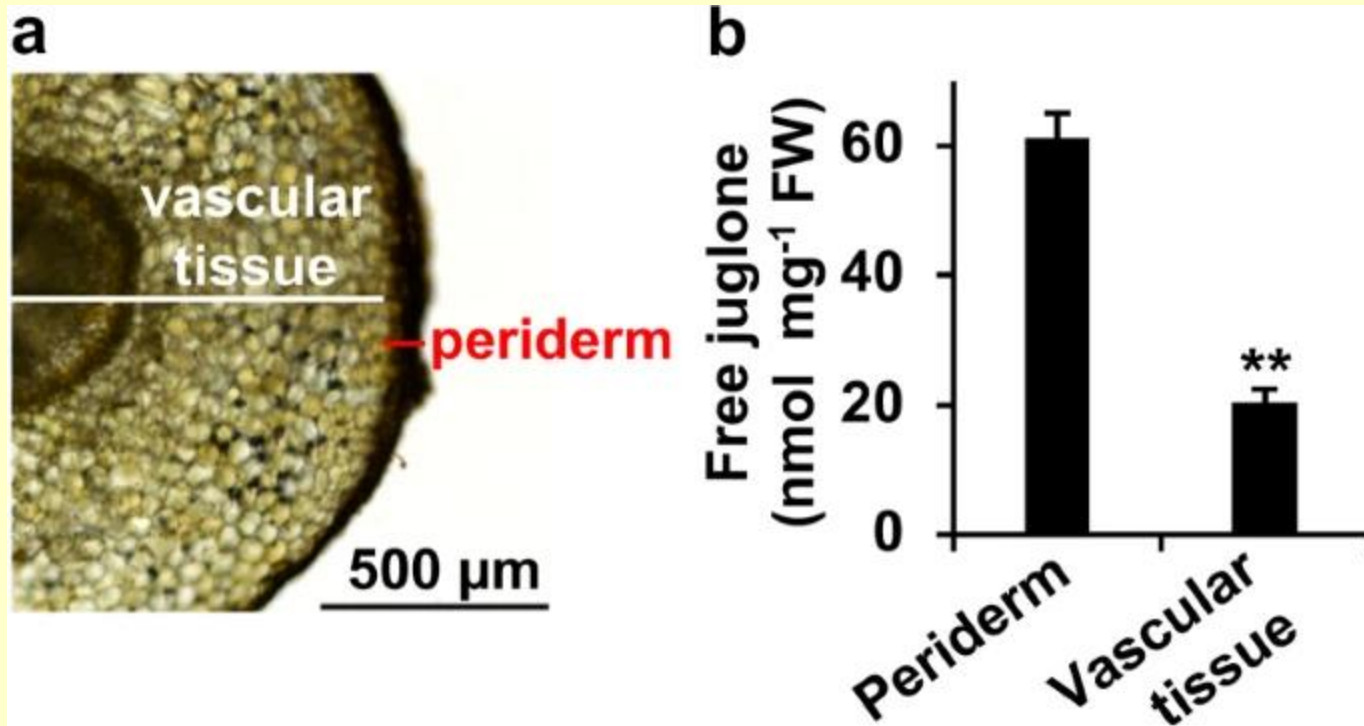
Caduta delle foglie ed arricchimento nella rizosfera!

**Sotto il noce non cresce niente.**

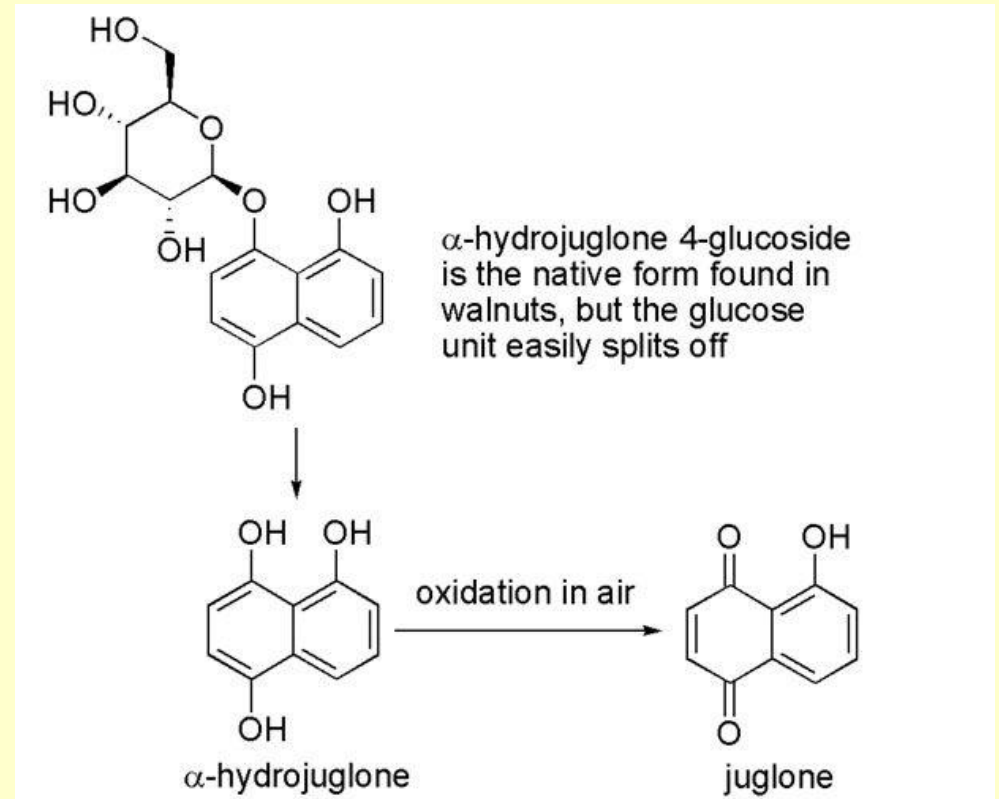
**Table 1: Juglone content in various parts of the walnut tree, including seasonal variation (Lee & Campbell 1969)**

Juglone content		Seasonal variation in juglone content		
Tree part	mg/g dry wt	Month	mg/g dry hulls	mg/g dry leaves
Leaves	1.23	June	9.3	2.9
Hulls	6.71	July	10.3	2.8
Roots	7.73	August	11.5	2.5
		September	10.9	1.8

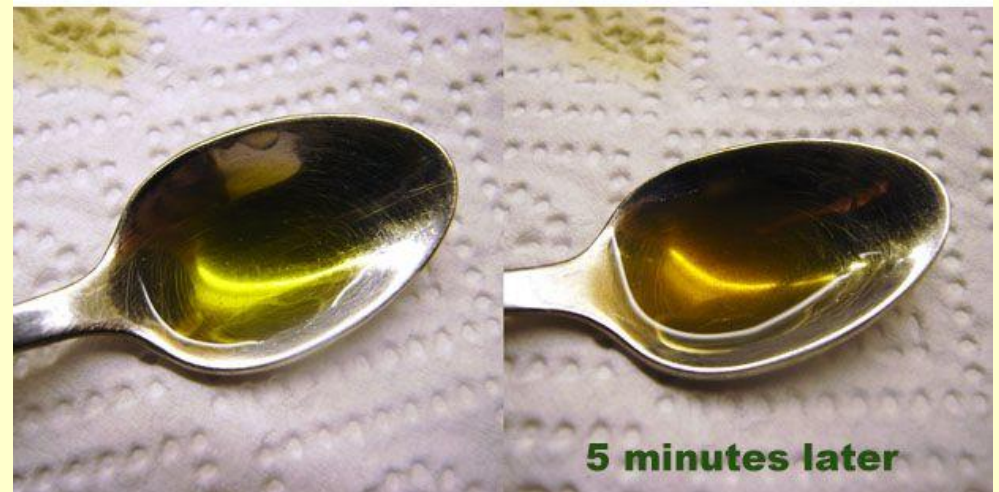
Nella radice, si trova soprattutto nel **periderma**



**Rilasciato come glucoside**  
(è la forma detossificata,  
non viene rilasciato  
ossidato in questo caso),  
**idrolizzato** dai  
**microrganismi del suolo**,  
**ossidato** dall'ossigeno  
spontaneamente con  
formazione dei **ROS**



Ossidazione spontanea  
dell'olio di noce:  
imbrunisce all'aria



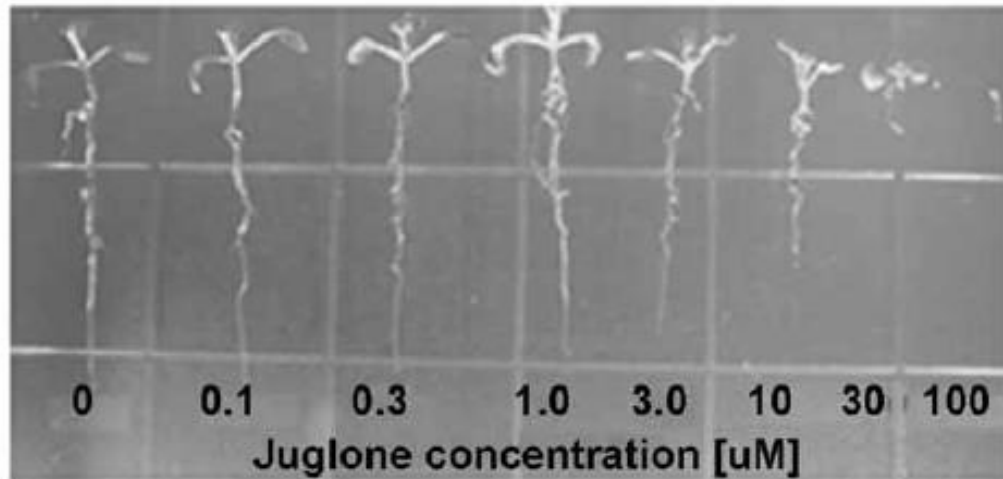
Lo juglone è una delle fitotossine più forti... È un fortissimo pro-ossidante!

# Juglone

- water-soluble brown pigment
- bound in glycoside
- present in roots, leaves and green peel of nuts
- detectable in depth of 8 m and distance 27 m from tree trunk
- toxic against other plants
- inhibits seed germination (100 % inhibition in lettuce at a dose 0,002 %)
- some plants tolerate allelopathic toxins

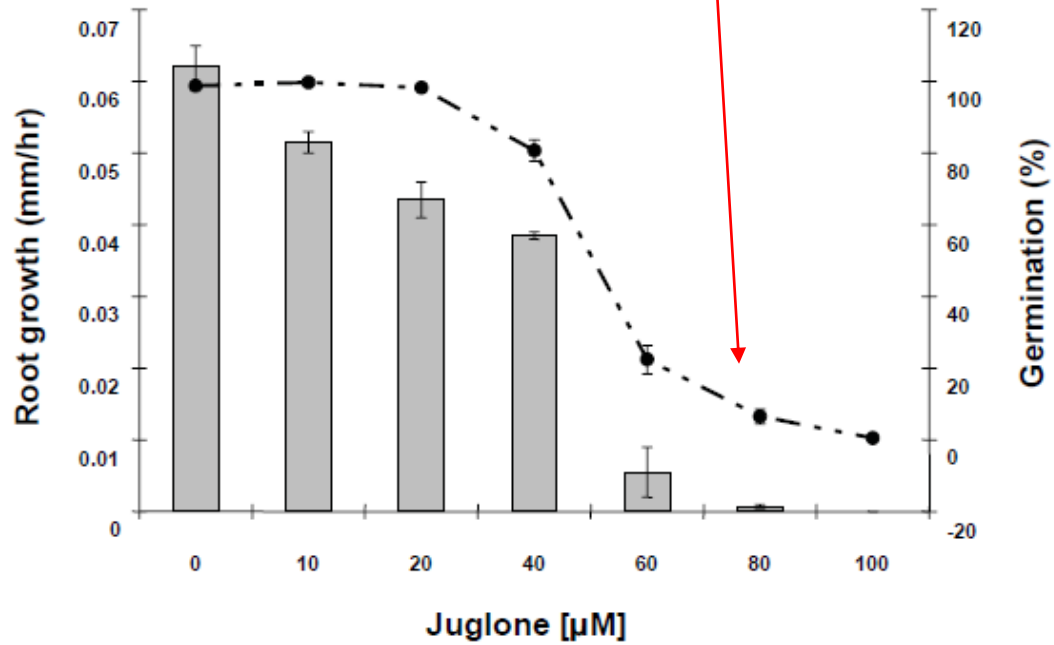


## Phytoxicity assay with juglone



Inibisce la crescita di *Arabidopsis thaliana* a concentrazioni **micromolari!**

## Inibizione anche della germinazione



## Vegetables/Trees Tolerant of Black Walnut Tree Toxicity

www.growitwithildit.com

Vegetables that grow near Black Walnut Trees		Companion Trees for Black Walnut Trees	
Common Name	Scientific Name	Common Name	Scientific Name
Beans	Phaseolus vulgaris	Oak	Quercus spp
Beets	Beta spp	Red Cedar	Juniperus virginiana
Carrot	Daucus carota	Hawthorn	Crataegus
Com	Zea mays	Black Cherry	Prunus serotina
Melons	Cucumis spp	Honey Locust	Gleditsia triacanthos
Onion	Allium spp	Black Locust	Robinia pseudoacacia
Parsnips	Pastinaca sativa	Maple	Acer spp
Squash	Cucurbita spp	Pagoda Dogwood	Cornus alternifolia
		American Hazelnut	Corylus americana
		Witch Hazel	Hamamelis virginiana
		Sweetgum	Liquidambar styraciflua
		White Ash	Fraxinus americana
		Barberry	Berberis spp
		American Beech	Fagus grandifolia
		Black Birch	Betula lenta
		Boxelder	Acer negundo
		Ohio Buckeye	Aesculus glabra
		Catalpa	Catalpa bignonioides
		Most dogwoods	Cornus spp
		Elderberry	Sambucus spp
		American Elm	Ulmus americana
		Forsythia	Forsythia Vahl
		Fringe tree	Chionanthus virginicus
		Golden rain tree	Koelerutaria paniculata
		Black Gum / tupelo	Nyssa sylvatica
		Canadian Hemlock	Tsuga canadensis
		Hibiscus	Hibiscus spp
		Hickory	Carya spp
		American Holly	Ilex spp
		Lilac	Syringa spp
		Red, Black, Sugar Maple	Acer spp
		Ninebark	Physocarpus opulifolius
		Red Oak	Quercus rubra
		White Oak	Quercus alba
		Paw Paw	Asimina triloba
		Eastern Redbud	Cercis canadensis
		Sassafras	Sassafras albidum
		Carolina silverbell	Halesia carolina
		Sumac	Rhus spp
		Tulip Tree / Poplar	Liriodendron tulipifera
		Virginia Pine	Pinus virginiana
		Sycamore	Platanus occidentalis
		Flowering Dogwood	Comus florida
		Dogwood	Cornus alternifolia
		Staghorn Sumac	Rhus typhina
		Hawthorne	Crataegus
		Persimmon	(Diospyros virginiana)
		Blackhaw/Viburnum	Viburnum prunifolium
		Cherry	Prunus Spp
		Nectarine	Prunus persica nucipersica
		Plum	Prunus spp
		Peach	Prunus persica
		Quince	Cydonia oblongata

Comunque qualche pianta ha sviluppato dei meccanismi (ancora poco noti) per tollerarlo...

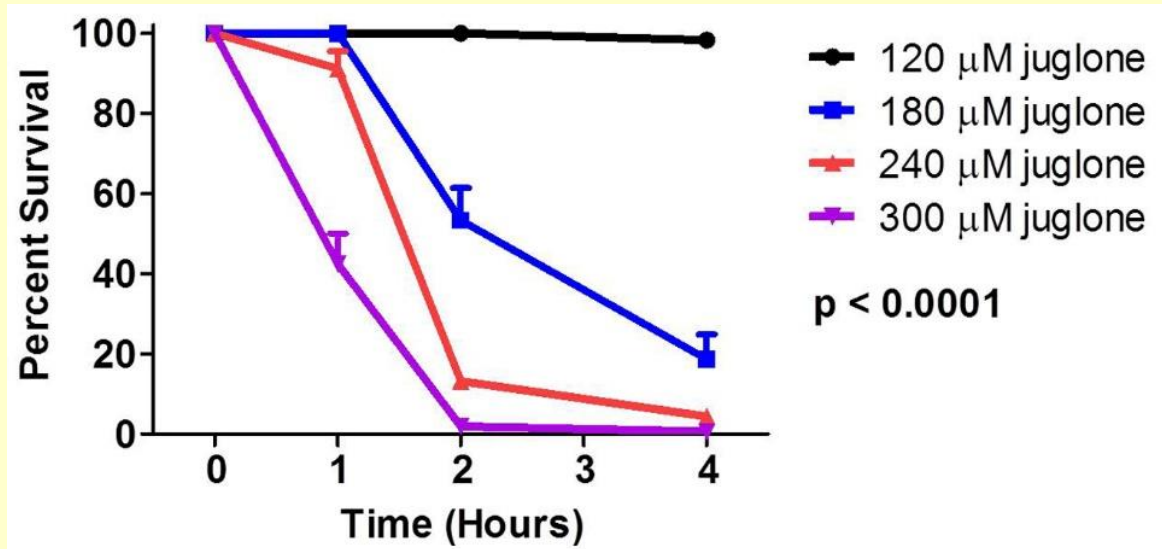
Genes involved in metabolization and detoxification, conjugation, transport, antioxidant defense and cell protection, and repair



## TOSSICITA' SUGLI ANIMALI

Lo juglone è addirittura tossico per gli **invertebrati del suolo a concentrazioni micromolari....**

I **nematodi** spesso infestano le piante!!!!



Acute juglone sensitivity assay. Results are displayed as the percentage of **worms (*Caenorhabditis elegans*)** that are still alive at each time point. There is a dose-dependent decrease in survival with increasing juglone concentrations. Results represent the average of three biological replicates of 25 worms per replicate.

## E per gli acari!

E' usato come bio-acaricida alternativo.....



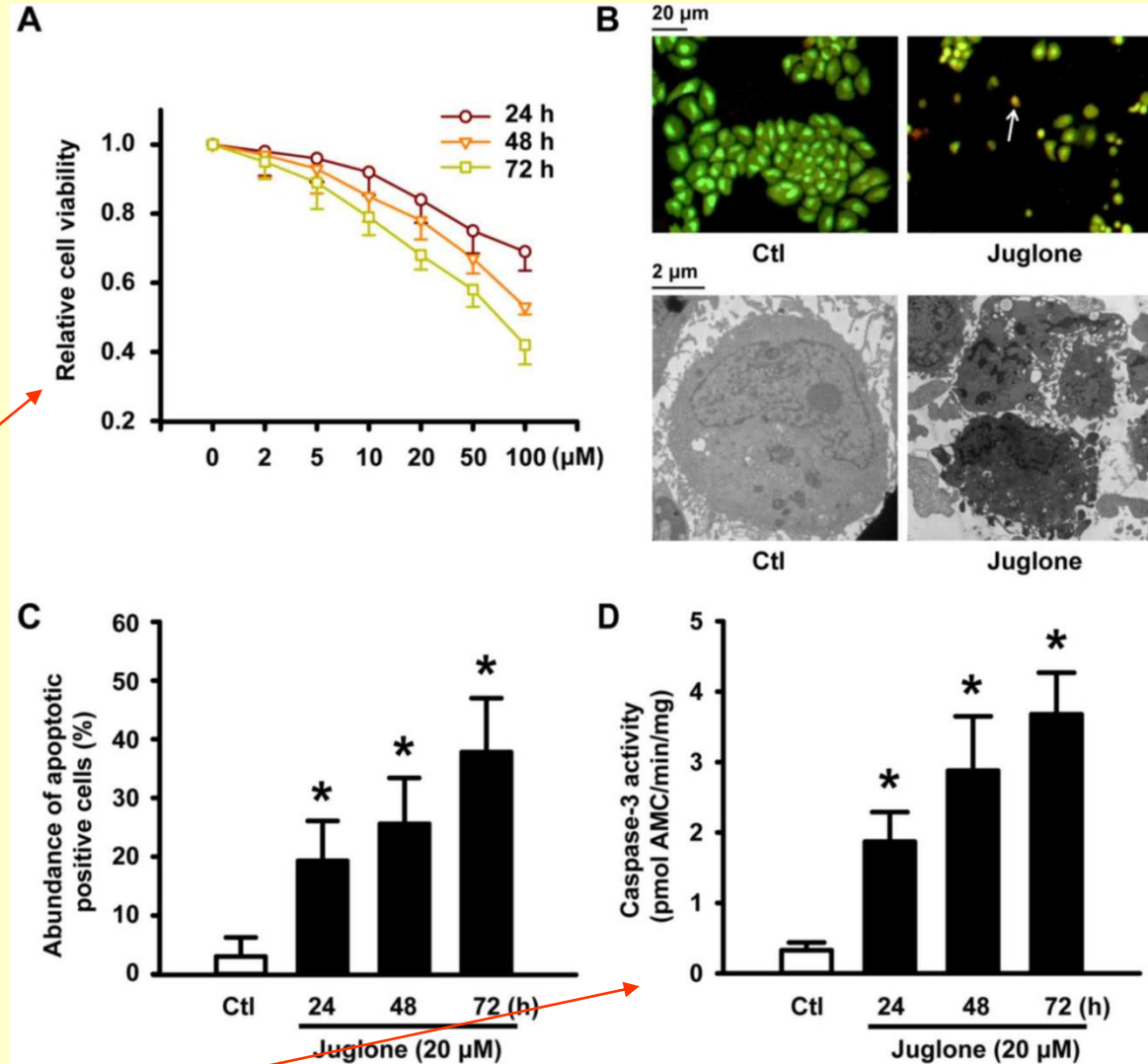
...essendo tossico anche per gli animali, lo juglone è quindi utilizzato anche come **farmaco anticancro**, sebbene il suo meccanismo di azione non sia ancora noto....

Riduce la vitalità cellulare

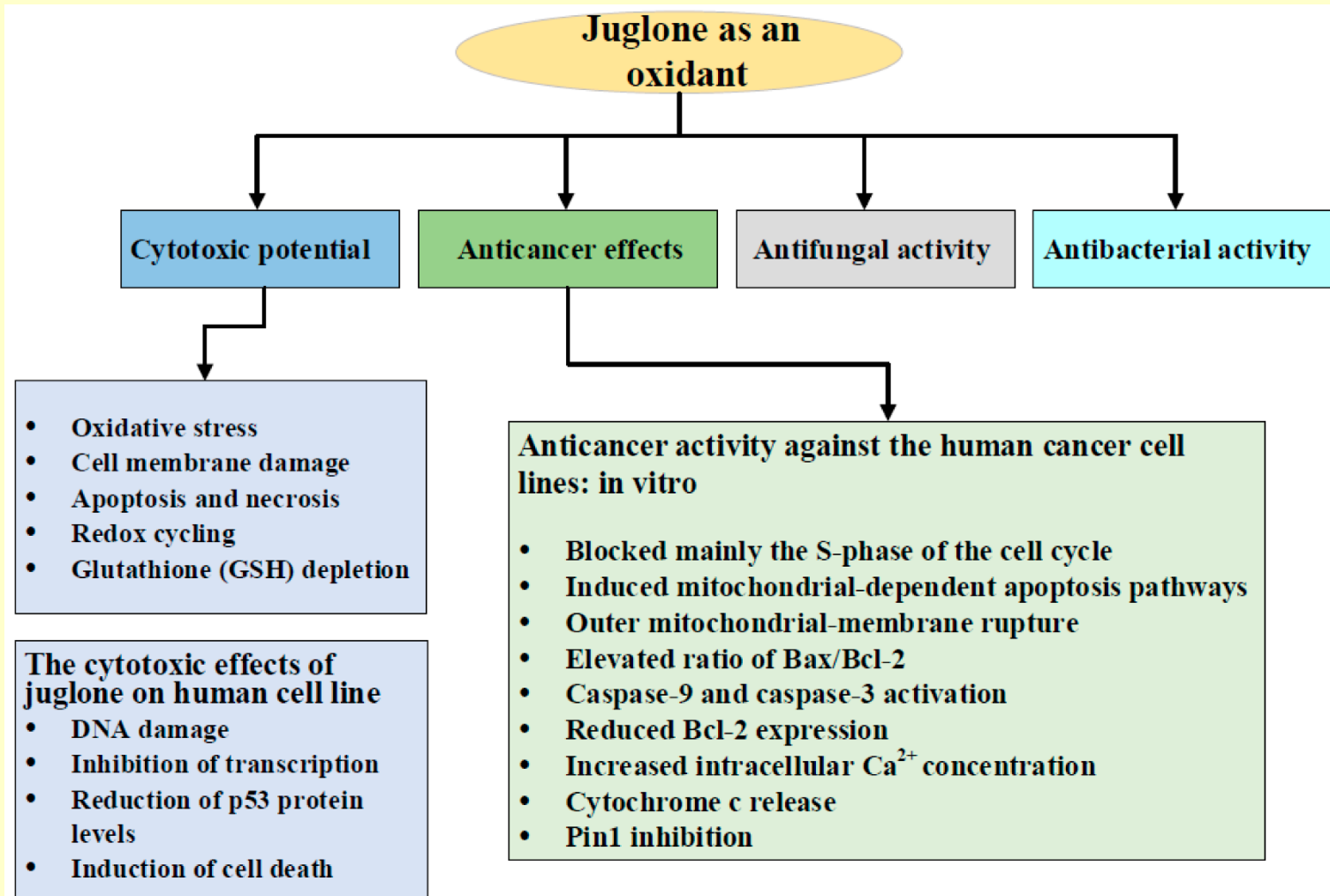
Sembra indurre l'apoptosi!

Probabilmente via stress ossidativo

Induce le caspasi della via apoptotica (caspase-3)



Anche qui, work in progress....



Comunque è già commercializzato!!!!

*EverGreen Botanicals*

Remove Toxins  
Remove Parasites  
Full Spectrum Formula

Do You Need a  
**COLON CLEANSE?**

*EverGreen BOTANICALS*  
DIETARY SUPPLEMENT  
**SUPER FLUSH**  
Advanced Formula

- 30 mg of Vitamin C
- Contains Sage Leaf Powder

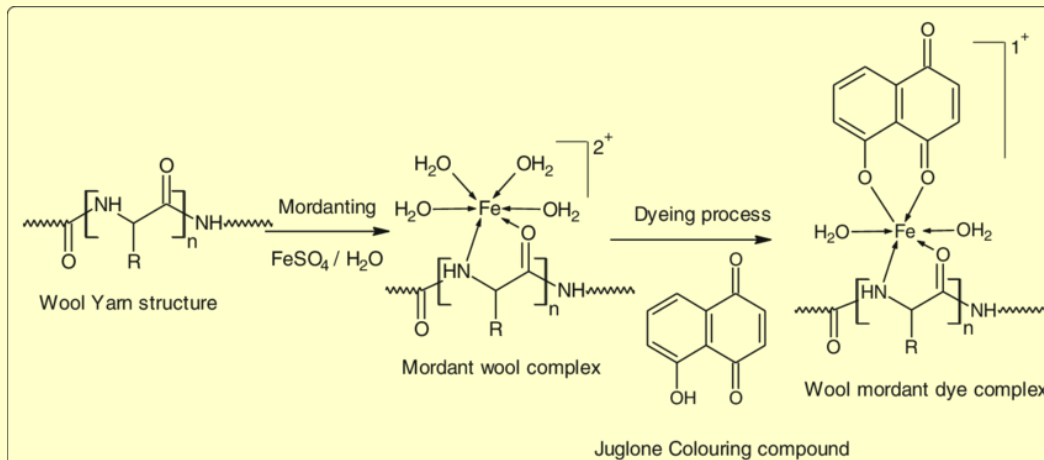
60 CAPSULES



Lo juglone è conosciuto anche con i nomi commerciali di:

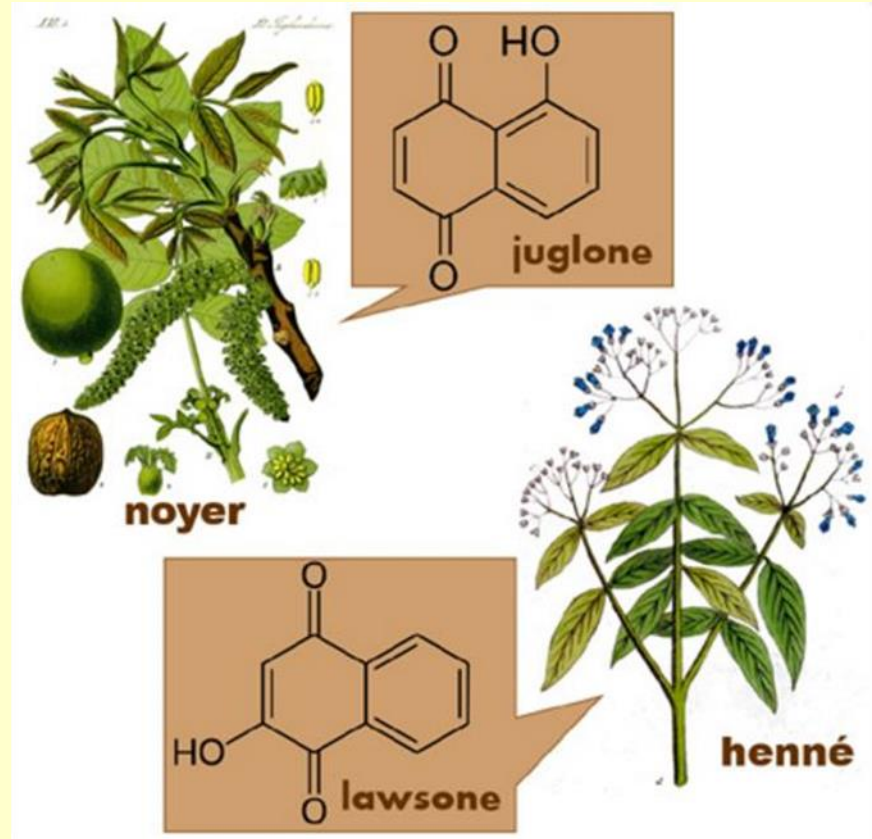
**nucina,**  
**regianina,**  
**estratto di noce,**  
**yuglone,**  
**NCI 2323 e**  
**olio rosso BS.**

Lo juglone viene utilizzato in campo cosmetico, come colorante, per la creazione di fondo tinta con gradazioni arancio-marroni (gli autoabbronzanti!) ed è stato usato, soprattutto in passato, come colorante per tessuti e lana in particolare.



Infatti è simile ad un altro fenolo semplice utilizzatissimo come colorante:

**I'HENNE'**



# *Lawsonia inermis*

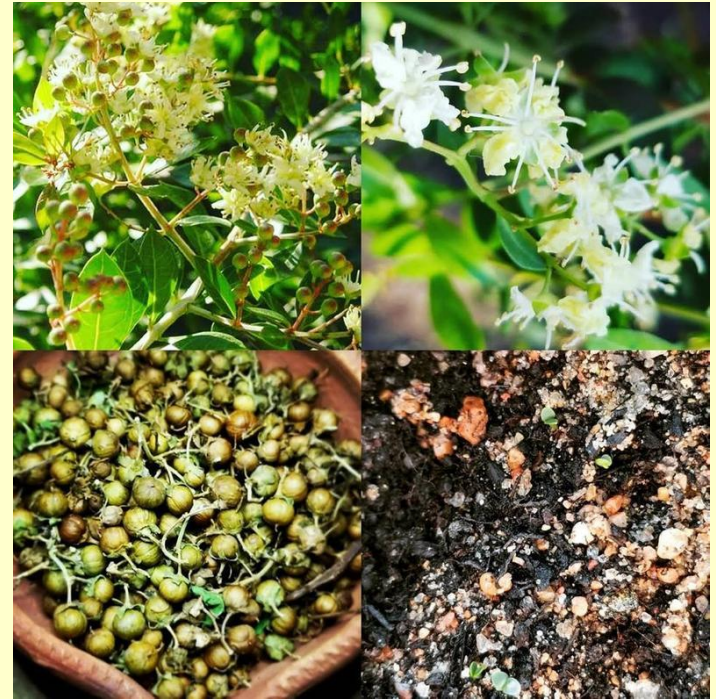
Dalle foglie e dai rami essiccati e macinati si ricava una **polvere giallo-verdastra** utilizzata come colorante su tessuti e pelle animale.

La molecola colorante dell'henné è chiamata *Lawson*, una sostanza di colore **rosso arancione**

**La tonalità rosso bruna varia in funzione della composizione in rami (rosso) e foglie (marrone).**

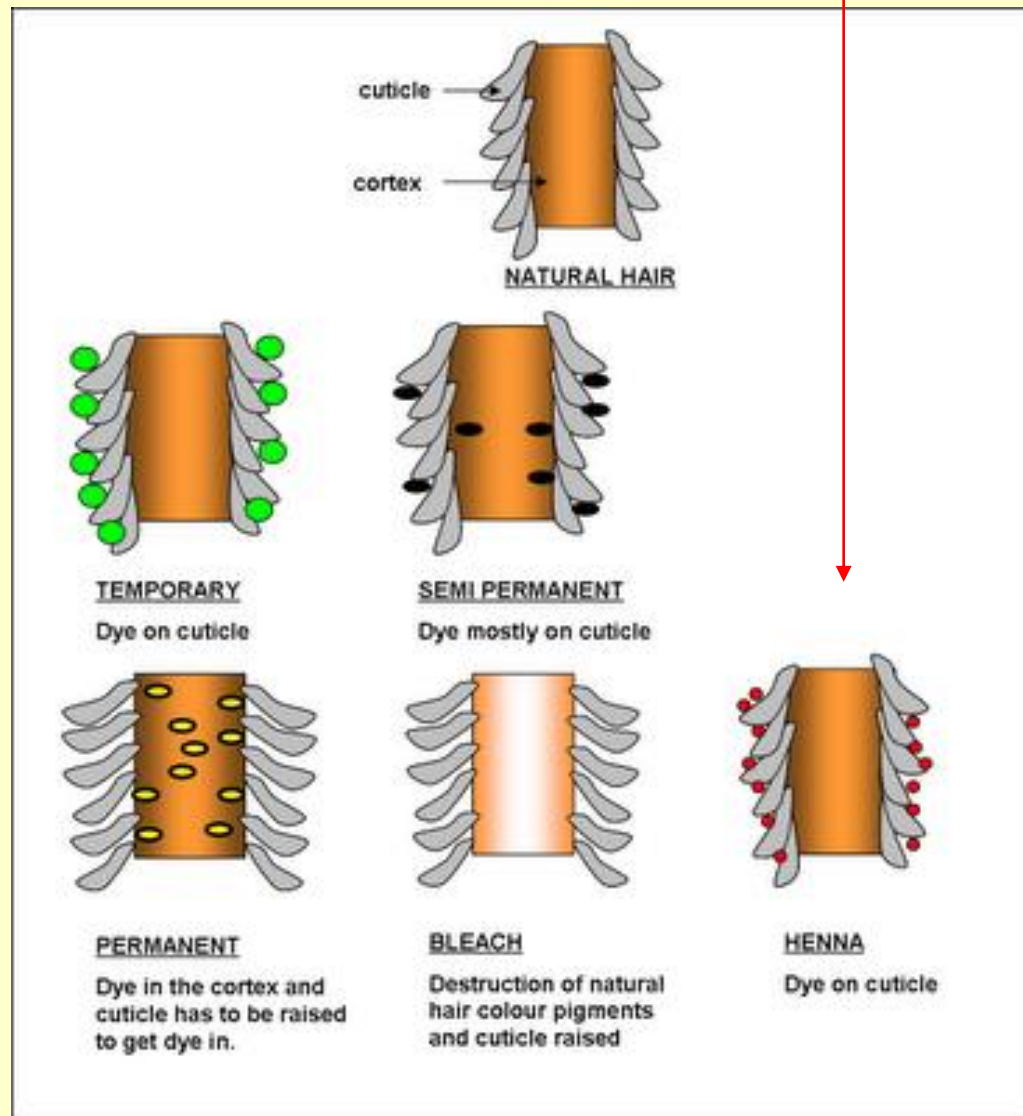
**Il lawson** ha **proprietà allelopatiche**

l'henné possiede virtù antimicotiche e astringenti, anti dermatite e anti seborrea



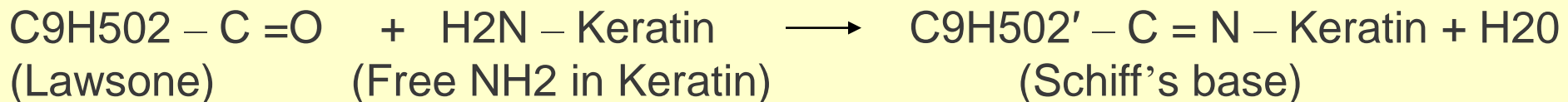
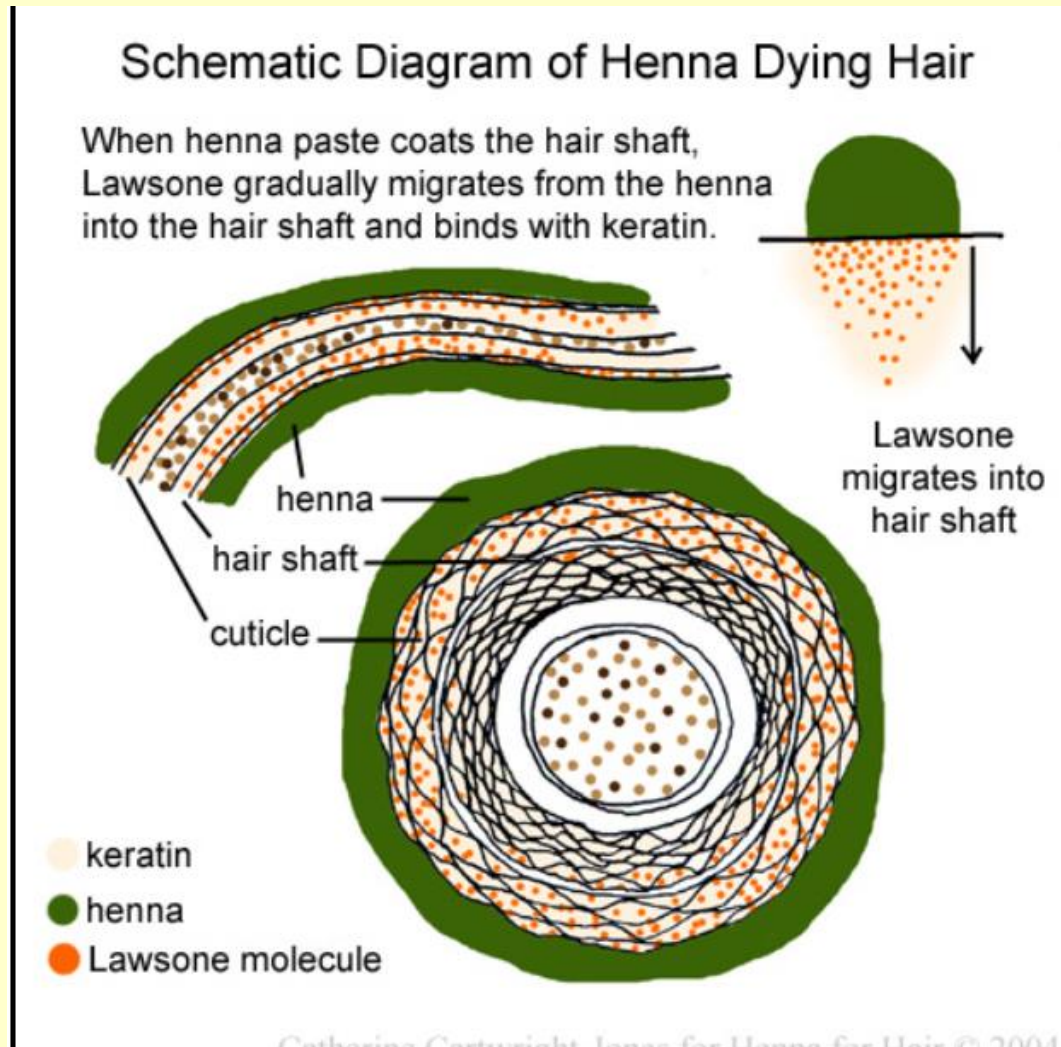


L'henné è un colorante naturale della **cuticola** dei capelli!!!!

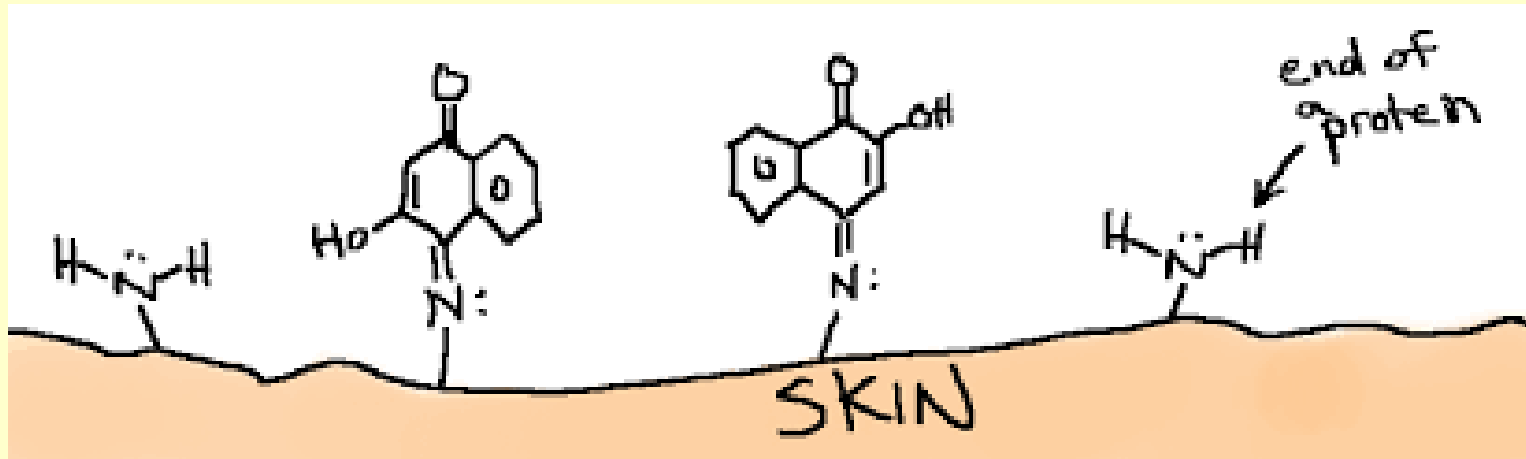


Come funziona?

Il lawsone forma una base di Schiff con i gruppi amminici della cheratina!



Sulla pelle:



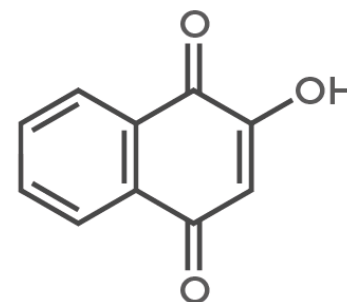
Usare solo quello rosso!!!!

# THE CHEMISTRY OF HENNA

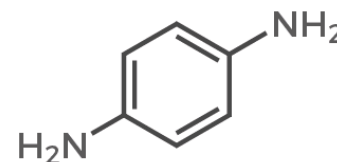
The red-orange dye from the leaves of the henna plant contains lawsone. Lawsone reacts chemically with keratin in the skin, leaving a stain that lasts for 2-6 weeks.



Black henna is red henna which has had the dye paraphenylenediamine (PPD) added to it. PPD can cause allergic skin reactions, and its use in black henna is discouraged.



LAWSONE



PPD

