

## SUMARIO

<b>Editorial</b>	99
<b>La hoja del guayabo en el tratamiento de afecciones gastrointestinales</b> Erika Rivera-Arce Marco Antonio Chávez-Soto Martha Gattuso Xavier Lozoya Legorreta	101
<b>Fitoterapia y diabetes</b> Eva M <sup>a</sup> Giner Larza Encarna Castillo García	113
<b>Fruto de sauzgatillo (<i>Vitex agnus-castus</i>): de la droga al medicamento</b> Beat Meier	125
<b>Bases farmacológicas y clínicas del extracto de <i>Vitis vinifera</i> en patologías asociadas al estrés oxidativo</b> Miguel A. Morales Segura Héctor Figueroa Marín Sandro E. Bustamante Delgado	135
<b>Antocianos, colorantes naturales de aplicación industrial</b> Orlando Muñoz Marco Schwartz Eduardo Loyola	147
<b>Hemeroteca</b> Ester Risco Rodríguez	155
<b>Fitoterapia. Vademécum de prescripción</b>	161
<b>Biblioteca</b>	167
<b>Planta Médica</b>	174
<b>Reseña de congresos</b>	175
<b>II Congreso de Fitoterapia</b>	179
<b>Sociedad Española de Fitoterapia</b>	180
<b>Congresos, reuniones, actividades</b>	183
<b>Instrucciones para los autores</b>	185
<b>Librería de Fitoterapia</b>	189



FIGURA 1. *Vitis Vinifera*. Foto: Carlos Hermosilla.

### Abstract

Synthetic food colorants are steadily replaced by natural ones because of consumer preferences. Anthocyanins are natural, water-soluble, nontoxic pigments displaying a variety of colors from orange to blue. Because of their antioxidant properties, they may also have a beneficial influence on human health. Anthocyanin – rich extract from fruits and vegetables can be used as food colorants.

The anthocyanins that are extracted from the skins of grape during crushing, pressing, and fermentation are the major components responsible for red wine color.

Skins of grape are waste products of wine-making process that after a simple treatment can be used as co-product and add value to the growing wine industry.

### Key words

Natural colorant; anthocyanins, skin-grape, chemistry.

## Antocianos, colorantes naturales de aplicación industrial

Orlando Muñoz  
Marco Schwartz  
Eduardo Loyola

### Resumen

Se ha observado una tendencia de los consumidores hacia los productos naturales, así como una mayor preocupación sobre la toxicidad de los aditivos sintéticos. Ello se traduce no sólo en una tendencia de mercado, sino en una legislación cada vez más restrictiva sobre el uso de este tipo de aditivos, particularmente los colorantes.

Las antocianinas son pigmentos naturales no tóxicos, solubles en agua, que desarrollan gran variedad de colores que van desde el naranja al azul. Debido a sus propiedades antioxidantes, también tienen influencias benéficas para la salud humana. Los frutos y vegetales ricos en antocianos pueden ser utilizados como colorantes de alimentos.

Las antocianinas que son extraídas de los hollejos de uva durante el proceso de fermentación del vino son los principales responsables del color rojo del vino tinto. Los hollejos son productos de desechos de la vinificación, que por un tratamiento tecnológico simple pueden ser aprovechados como coproducto y agregar valor a la ya creciente industria vitivinícola.

### Palabras clave

Colorante natural, antocianos, hollejos de uva, química.



## Introducción

La mayor parte de los procesos agroindustriales comportan la generación de una cantidad considerable de residuos que muy frecuentemente son desechados, llegando a causar serios problemas de contaminación local. El tratamiento de los residuos puede implicar fuertes inversiones económicas que las industrias no siempre están dispuestas a asumir. La solución del problema se complica por la falta de leyes de control, especialmente en los países del tercer mundo. No obstante, muchos de estos desechos podrían convertirse en materia prima para otras industrias como la alimentaria, o bien ser aprovechados en la producción animal como suplemento en la elaboración de piensos.

Es deseable en consecuencia, que la agroindustria no sólo le dé valor añadido a la materia prima de insumo sino que también, en lo posible, transforme los desechos en productos de alto valor. Este solo hecho mejora la rentabilidad de la producción agroindustrial y a la vez disminuye los indeseables problemas de contaminación ambiental. Francia, Italia, España y países latinoamericanos, como Chile, han tenido tradicionalmente una gran producción vinícola. El caso de Chile, es particularmente notable por tratarse de un país pequeño con no más de quince millones de habitantes y que por su enclave geográfico compite favorablemente con vinos de óptima calidad frente a países de reconocida tradición vinícola. Las condiciones agroclimáticas de este país constituyen un patrimonio permanente que le otorgan ventajas productivas durables como país vinícola; lo anterior permite señalar con seguridad que esta actividad productiva será sostenible y creciente<sup>(1)</sup>.

La producción de vinos genera residuos sólidos y líquidos que pueden ser utilizados en procesos industriales destinados a obtener productos con valor económico. De esta forma, aprovechado la biomasa vinícola, es posible obtener cuantiosos residuos de hollejos que pueden ser utilizados para extraer colorantes antocianínicos de amplio uso en las industrias alimentaria, farmacéutica y cosmética<sup>(2)</sup>.

Esta práctica, que se desarrolla desde hace tiempo favorablemente en países como Italia y Francia, puede llevarse a cabo ahora en Chile, aprovechando la valiosa experiencia europea, y

adicionar así un valor extra a su calidad exportadora vinícola.

Hasta ahora, los hollejos de uva han constituido la principal fuente industrial de colorantes antocianínicos, siendo Italia el principal proveedor. Con una producción mundial de 65 millones de toneladas, los hollejos de uva constituyen una fuente abundante y económica de producción de antocianos proveniente de un material de desecho<sup>(3, 4, 5)</sup>.

En general puede establecerse que, de la vendimia, el 70–75% en peso origina vinos, el 25% restante son desechos formados principalmente por el orujo (15%) y escobajo (10%)<sup>(2)</sup>.

En el caso de Chile, la superficie de viñedos plantados llegó a 107.000 Ha durante el año 2002. La TABLA 1 muestra la disponibilidad de antocianos en orujos fermentados y de las principales variedades viníferas del país<sup>(6, 7)</sup>.

Debido a que la síntesis de antocianos se ve muy afectada por las condiciones climáticas, especialmente la temperatura, el volumen y distribución pluviométrica, la concentración de antocianos puede variar entre 200 – 300% de un año a otro mientras que los azúcares sólo varían un 15% en condiciones similares. Ello dificulta la previsión de disponibilidad de pigmentos en años diferentes. No obstante, el futuro productivo de estos colorantes y el aprovechamiento económico de un residuo industrial, ofrece esperanzas de aportar nuevos ingresos a los países en vías de desarrollo<sup>(7)</sup>.

## Los antocianos como colorantes alimentarios

La calidad de un alimento depende, en primer lugar, de su valor nutritivo, pero es evidente que los caracteres organolépticos también desempeñan un papel importante, cuando no primordial. Es lógico, ya que el consumidor establece un primer contacto con los alimentos a través de su aspecto, forma y color, y posteriormente con su textura y sabor. El color proporciona información sensorial, que puede interactuar con las propiedades gustativas, olfatorias y de textura, que determinan la aceptabilidad del producto. Por tanto, el color de los alimentos es un factor a tener en cuenta: a la mayoría de los alimentos, tanto en su forma natural como elaborada, les corresponde un color mediante el cual el consumidor los identifica. En



Cepas	Superficie cultivada (Ha)	Contenido promedio (Ton.)	Disponibilidad total pigmentos (Ton.)	Rendimiento promedio (Kg/Ha)
Cabernet Sauvignon	38.227	607	424,7	12.000
Merlot	12.887	208	135,0	10.000
Carménère	5.407	45	29,0	10.000
Tintorera	2.607	151	15,1	18.000
Syrah	1.800	30	17,7	15.000

TABLA 1. Disponibilidad de antocianos aportados por las principales variedades.

consecuencia, aunque el alimento sea de elevado valor nutritivo, aromático y esté bien texturizado, no será ingerido a menos que presente un color correcto<sup>(8)</sup>. En principio, puede pensarse que el color es algo trivial, fruto del capricho del consumidor. Sin embargo se ha puesto de manifiesto, mediante numerosos estudios, que muchos individuos tienen dificultad en apreciar el sabor de los alimentos cuando no están coloreados en forma adecuada<sup>(9)</sup>. Así por ejemplo, las bebidas refrescantes a base de zumo de naranja deben tener, según la legislación, un contenido mínimo en zumo del 8%, pero lógicamente el producto resultante tendrá poco color, y mala aceptación, a menos a que se adicionen colorantes.

Los colorantes son, entre los aditivos alimentarios, los que desde los años setenta han suscitado por parte de los consumidores una mayor oposición. Sin duda, esto es debido a que muchos de ellos son productos de síntesis química, la imagen misma de los aditivos "artificiales". De hecho, se han prohibido varios colorantes sintéticos derivados del carbón debido a su toxicidad. La lista autorizada en los países miembros de la UE comprende 24 colorantes, de los cuales 12 son de origen natural. Al ser el color "adecuado" del alimento uno de los elementos claves del placer sensorial, esta lista no está cerrada pero, para reemplazar los colorantes artificiales, las investigaciones se orientan hacia los productos naturales, a condición de que sus costos de producción sean competitivos con los colorantes sintéticos que, además, tienen la ventaja de proporcionar coloraciones intensas y regulares.

Por su naturaleza, ciertos pigmentos naturales, además de sus características cromáticas, pose-

en propiedades vitamínicas, siendo esto último una razón poderosa que justifica plenamente el interés de los científicos por la investigación de todos los aspectos relacionados con la extracción, purificación y estabilización de los pigmentos naturales para su empleo en alimentos. En este aspecto, los pigmentos naturales que ofrecen mayores perspectivas son carotenos, flavonoides y antocianos. Se estima que los antocianos son los colorantes rojos de origen vegetal con mayor porvenir para ser utilizados como colorantes naturales en alimentos<sup>(9, 10)</sup>.

Los antocianos son pigmentos naturales de las plantas; se encuentran en la naturaleza en forma de heterósidos y son responsables de los colores rojo, violeta y azul existentes en flores y frutos. Existe, además, otra categoría de antocianos, los antocianos acilados, cuyos OH glicosídicos están unidos a un derivado del ácido cinámico (ácidos *p*-cumárico, ferúlico o caféico). Los antocianos acilados presentan una mayor estabilidad y suelen aparecer formando parte de la composición antociánica de algunas variedades de uva negra.

La utilización de los pigmentos antociánicos en la industria alimentaria está supeditada a la estabilidad que puedan tener tanto frente a los tratamientos fisicoquímicos de preparación del producto, como durante el almacenamiento de los mismos. En este aspecto, los estudios realizados sobre la estabilidad de los antocianos muestran que los pigmentos 3-monoglucósido y 3,5-diglucósido de malvidina se degradan menos que los demás pigmentos normalmente presentes en las uvas<sup>(9, 10)</sup>. Asimismo, la acilación de los pigmentos antociánicos parece contribuir a aumentar la estabilidad de los mismos.

Los colores rosa, rojo, azul, malva y violeta de las flores, frutas y verduras se deben a la presencia de antocianos. Estos, al igual que otras sustancias polifenólicas, se encuentran en la naturaleza en forma de heterósidos (antocianósidos), siendo conocidos sus aglicones como antocianidinas. Estructuralmente se trata de sustancias relacionadas con los flavonoides, derivadas del núcleo flavano (FIGURA 2).

Existen 6 antocianidinas diferentes en la naturaleza, pero los diversos patrones de glicosilación dan lugar a innumerables antocianósidos distintos. Una sola especie vegetal puede contener un considerable número de antocianos diferentes (TABLA 2). En la FIGURA 3 se muestran las estructuras de las seis antocianidinas. Las antocianidinas se encuentran generalmente en forma ionizada, con una estructura derivada del catión flavilio, pero veremos que pueden presentarse otras formas en función del pH. Los antocianósidos presentan siempre un resto de un azúcar en posición 3 y a menudo se encuentra, adicionalmente, glucosa en la posición 5 y menos frecuentemente en las posiciones 7, 3' y 4'. Aparte de la glucosa, los monosacáridos que se encuentran más frecuentemente son: galactosa, ramosa y arabinosa. Con menos frecuencia, se pueden presentar algunos disacáridos, como la rutinosa (a-L-ramnosil-1-6-D-glucosa) y la soforosa (b-D-glucosil-1-2-D-glucosa). No es raro que la posición 6 del resto de azúcar que ocupa la posición 3 esté esterificada con compuestos fenólicos como el ácido cafeico o el ácido ferúlico. La TABLA 2 incluye los principales antocianos de una serie de frutas. La cianidina es, con mucho, la antocianidina más ampliamente distribuida y está claro que no existe relación alguna entre la clasificación taxonómica de una planta y la identidad de sus antocianos.

Los antocianos de la uva son especialmente interesantes. De las seis antocianidinas, la pelargonidina es la única que no está presente en las uvas, existiendo además una variedad de patrones de glicosilación y acetilación muy superior a la de otras plantas. La especie clásica de uva europea es el fruto de *Vitis vinifera*, la cual sólo contiene 3-monoglucósido, sin embargo, en Estados Unidos y otros países no europeos se cultivan otras especies, como *V. riparia* y *V. rupestris* y sus

Fruta	Antocianidinas	Glicosilación
Zarzamora ( <i>Rubus fruticosus</i> )	Ci	3-glucosa, 3-rutinosa
Grosella negra ( <i>Rubus nigrum</i> )	Ci, Df	3-glucosa, 3-rutinosa
Frambuesa ( <i>Rubus ideaus</i> )	Ci, Pg	3-glucosa, 3-rutinosa, 3-soforosa
Cereza ( <i>Prunus sp.</i> )	Ci, Pn	3-glucosa, 3-rutinosa
Fresa ( <i>Fragaria sp.</i> )	Pg, Ci	3-glucosa
Uva ( <i>Vitis vinifera</i> )	Mv, Df, Pt, Pn, Ci	3-glucosa*

Ci: cianidina; Df: Delfinidina; Pg: Pelargonidina; Pn: Peonidina; Mv: Malvidina; Pt: Petunidina.

\* cierta acetilación con ácidos cumárico y cafeico

TABLA 2. Principales antocianos de algunas frutas.

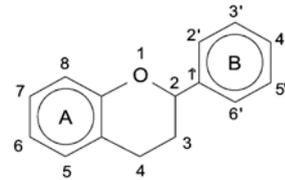
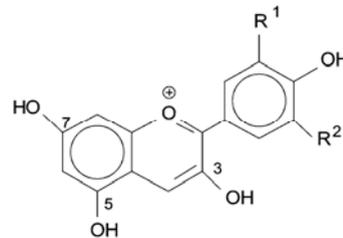


FIGURA 2. Flavano.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
Pelargonidina	H	H
Cianidina	OH	H
Peonidina	OCH <sub>3</sub>	H
Delfinidina	OH	OH
Petunidina	OCH <sub>3</sub>	OH
Malvidina	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>

FIGURA 3. Antocianidinas presentes en la naturaleza.

híbridos con *V. vinifera*. Todas estas especies con excepción de *V. vinifera* contienen 3-monoglucósido y 3,5-diglucósido. Los diglucósidos pueden detectarse fácilmente por una prueba química, así como separarse de los monoglucósidos por cromatografía. La detección de los diglucósidos en un vino es una prueba de que no es de origen europeo <sup>(9)</sup>.

Los antocianos también forman complejos con cationes metálicos, pero no se conoce la importancia de esto sobre el color de la fruta. El desarrollo ocasional de coloraciones anómalas en frutas enlatadas se debe indudablemente a interacciones entre el metal de la lata (cuando está alterado el recubrimiento interno) y los antocianos de la fruta. Otra reacción importante de las antocianinas es la que tiene lugar con el dióxido de azufre. El dióxido de azufre, normalmente como sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) o como metabisulfito ( $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ), se utiliza rutinariamente como conservante antimicrobiano en vinos y zumos de frutas. A elevadas concentraciones (1-1,5%) origina una decoloración total e irreversible de los antocianos, pero a menores concentraciones (500-2.000 ppm) reacciona con el catión flavilio formando un complejo de adición incoloro, el ácido cromán-2-sulfónico (FIGURA 4). La acidificación o la adición de un exceso de acetaldehído (etanal), permite la eliminación de  $\text{SO}_2$  <sup>(9,10)</sup>.

A medida que los vinos tintos envejecen, los antocianos van experimentando, lentamente, una serie de reacciones con otros flavanos incoloros también presentes inicialmente en la piel de la uva, tales como los derivados de la catequina (FIGURA 5), un flavan-3-ol.

La formación de un enlace entre la posición 4 de la antocianina y la posición 8 de la catequina da lugar a compuestos de color más intenso y menos susceptible a los cambios de pH y/o al  $\text{SO}_2$ . La tonalidad marrón de los vinos añejos es el resultado de la polimerización exhaustiva de los antocianos y otros flavanos, dando lugar a oligómeros proantocianidínicos, normalmente denominados taninos, responsables de la característica astringencia de los vinos tintos.

En la mayoría de las operaciones de procesado de alimentos, especialmente cuando se mantiene

el bajo pH de las frutas, los antocianos son bastante estables. Sin embargo, ocasionalmente, el ácido ascórbico naturalmente presente puede dar lugar a problemas. En presencia de iones cobre y de oxígeno la oxidación del ácido ascórbico a ácido dehidroascórbico está acompañada por la formación de agua oxigenada, la cual oxida los antocianos, originando la formación de malvonas incoloras (FIGURA 6), reacción implicada en la pérdida de color de las fresas enlatadas <sup>(9)</sup>.

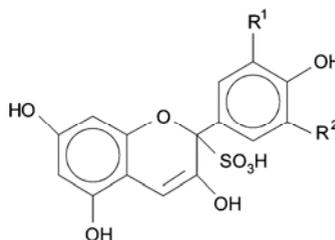


FIGURA 4. Derivados del ácido cromán-2-sulfónico.

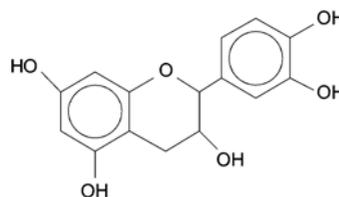


FIGURA 5. Catequina.

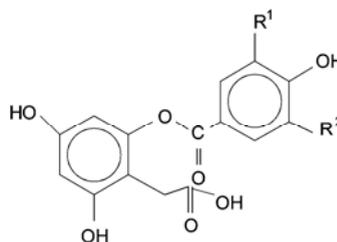


FIGURA 6. Malvonas.



## Los antocianos en la dieta y la salud

Los antocianos están distribuidos ampliamente en plantas alimenticias, existiendo en 27 familias botánicas y el consumo anual promedio mundial se estima en 10.000 toneladas solo de antocianos proveniente de uvas. El contenido de antocianos de algunas frutas y vegetales <sup>(11)</sup> se presenta en la TABLA 3.

En Estados Unidos la ingesta media diaria de antocianos se estima en 215 mg durante el verano y 180 mg en el invierno. Sin embargo, un reciente trabajo de Timberlake estima que los consumidores habituales de vino tienen un ingesta más alta por cuanto la concentración de antocianos en el vino es de 200 mg/l, aunque no necesariamente puede ser solo de antocianos sino también productos de transformación <sup>(11)</sup>.

Por otra parte el uso de antocianos ha sido exitosamente aplicado al tratamiento de varios tipos de desórdenes vasculares: fragilidad capilar, insuficiencia venosa crónica periférica y microangiopatía de retina. Hasta ahora, la capacidad protectora capilar se ha atribuido a su tendencia a aumentar la tonicidad y la resistencia de la pared capilar y por su afinidad de enlazarse específicamente a los compuestos de las fibras elásticas (colágeno, elastina) haciéndolas resistentes a la acción degradativa de la elastasa y colagenasa <sup>(12)</sup>. También tienen actividad antioxidante y antiagregante plaquetaria.

### Agradecimiento

Los autores de este artículo agradecen al programa CYTED el financiamiento y ayuda otorgada al desarrollo del proyecto IV.10 cuya temática está basada en este artículo. En este proyecto han participado seis países latinoamericanos, además de España y Portugal.

### Autores

Orlando Muñoz

Facultad de Ciencias, Universidad de Chile

Marco Schwartz

Eduardo Loyola

Facultad de Agronomía, Universidad de Chile

### Dirección de contacto

Orlando Muñoz

Las Palmeras 3425

Santiago de Chile

E-mail: omunoz@uchile.cl

Producto	Contenido (mg/kg)
Mora	1.150
Arándano azul	825 - 4.200
Cereza	20 - 4.500
Grosella	1.300 - 4.000
Uva	300 - 7500
Ciruela	20 - 250
Frambuesa negra	1.700 - 4.277
Frambuesa roja	100 - 600
Fresa	150 - 350
Repollo morado	250
Ruibarbo	Hasta 2.000
Vino tinto	240 - 350
Arándano	600 - 2.000
Berenjena	7.500

TABLA 3. Contenido de antocianos en alimentos.

### Referencias bibliográficas

1. Corporación Chilena del Vino. Vendimia 4(27). 2002.
2. Sáenz C. Aprovechamiento de subproductos de la industria alimentaria en Chile. Alimentos. 1992; 17(3): 57-61.
3. Mazza G, Miniati E. Anthocyanins in fruits, vegetables and grains. Boca Raton, FL: CRC Press, 1993.
4. Girard B, Mazza G. Functional grape and citrus products. En: Mazza G (Ed.) Functional food: Biochemical and processing aspects. pp 139-191. Lancaster: Technomic Publ., 1998.
5. Shi Z, Lin M, F J Francis. Anthocyanins of Tradescantia pallida. Potential food colorants. Journal of Food Science. 1992, 57(3): 761-765.
6. Servicio Agrícola y Ganadero. Catastro vinícola de 2001. Santiago: Ministerio de Agricultura Chile, 2002.
7. Loyola E. Factores que afectan la disponibilidad y estabilidad de antocianos en uva. En: Proceeding 2da Reunión proyecto CYTED IV.10. La Serena, Chile 26-28 marzo de 2002.
8. Farré-Rovira R. Los colorantes alimentarios de los alimentos. Alimentaria. 1982, 387: 21-32.
9. Coulter T P. Food. The Chemistry of its components. pp. 148. London: Royal Society of Chemistry, 1996.
10. Von Elbe J H, Schwartz S J. Colorants. En: Fennema R. (Ed.) Food Chemistry. 3th. Ed., pp. 651-722. USA: Marcel Dekker Inc., 1995.
11. Clifford M N. Anthocyanins-nature, occurrence and dietary burdem. J Sci Food Agric. 2000, 80: 1063-1072.
12. Pietta P. Flavonoids as antioxidants. J Nat Prod. 2000, 63: 1035-1042.