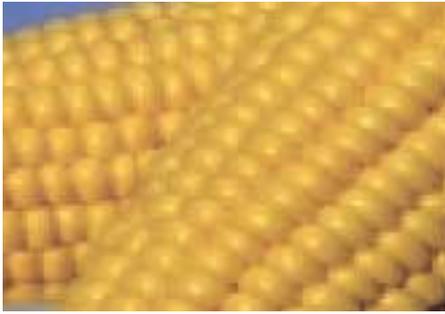


Pigmentos carotenoides en frutas y vegetales; mucho más que simples “colorantes” naturales

MARÍA ISABEL MÍNGUEZ MOSQUERA, ANTONIO PÉREZ GÁLVEZ Y DÁMASO HORNERO MÉNDEZ. GRUPO DE QUÍMICA Y BIOQUÍMICA DE PIGMENTOS. DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA DE ALIMENTOS. INSTITUTO DE LA GRASA (CSIC), SEVILLA



El color de los alimentos es quizás el primer atributo que el consumidor valora cuando determina la apariencia y calidad de un producto, y por tanto va a condicionar su aceptabilidad. Una apariencia natural siempre será evaluada positivamente mientras que se tomarán precauciones ante un color extraño o inesperado que suele ser interpretado en términos de deterioro o manipulación inadecuada de las frutas y vegetales.



El color externo a través de la experiencia, la educación y alguna componente innata, informa sobre el estado higiénico-sanitario, el valor nutricional, y además nos anticipa y proporciona sensaciones de otras características sensoriales como el olor y sabor. Existen estudios que demuestran interacciones cruzadas entre la percepción del color y otros sentidos, y que intervienen en la aceptabilidad de los alimentos (color-gusto, color-olor, color-flavor). El color se convierte en un índice de calidad y nos indica el deterioro de la misma.

En las frutas y vegetales, el color se debe principalmente al concurso de tres familias de pigmentos: clorofilas, carotenoides y antocianinas, que son responsables de la coloración verde, roja-amarilla, y azul-violeta respectivamente. La principal función observable de estos pigmentos en los vegetales, es la atracción de animales para actuar como vectores en la diseminación de las semillas y frutos, asegurando así el éxito reproductivo y la perpetuación de la especie. Sin duda la adquisición de estos colores llamativos ha sido seleccionada en el transcurso de la evolución y ha ayudado a la fijación de otros caracteres. Los humanos no quedamos ajenos a este fenómeno de atracción, de tal forma que la industria alimentaria conocedora de este hecho trata de hacer a los alimentos más atractivos normalmente a través del color.

Se puede afirmar que entre todos los pigmentos presentes en los organismos vivos, no hay duda que los carotenoides son, después de las clorofilas, los más ampliamente distribuidos en la Naturaleza. Se los encuentra en todo el reino vegetal, tanto en tejidos fotosintéticos como no fotosintéticos (siendo responsables del color amarillo, naranja y rojo de la mayoría de frutos), en bacterias, algas, hongos y animales. Estos últimos no son capaces de sintetizarlos y los incorporan a través de la dieta. Se estima que la producción anual en la Naturaleza es de 10^6 toneladas, y en la actualidad se conocen cerca de 700 carotenoides.

Estructuralmente hablando los carotenoides son los únicos tetraterpenos natu-

rales, derivados de la unión de 8 unidades de isopreno que origina un esqueleto de 40 átomos de carbono. En general los carotenoides se clasifican en dos grandes grupos: carotenos (estrictamente hidrocarburos) y xantofilas, derivados de los anteriores por incorporación de funciones oxigenadas. Los carotenoides pueden presentar una estructura acíclica como licopeno, o poseer distintas estructuras cíclicas de cinco o seis carbonos en uno o ambos extremos, como β -caroteno. Dado el gran número de dobles enlaces de la cadena polienoica central, los carotenoides pueden existir en diversas conformaciones *cis/trans*, aunque la más estable y por tanto presente en la naturaleza es la *todo-trans*. En la Figura 1 se representa la estructura de los carotenoides más habituales y de mayor importancia biológica.

Los carotenoides se localizan en las células vegetales en el interior de orgánulos especializados, cloroplastos y cromoplastos; en los primeros acompañan a las clorofilas. En el caso de los frutos maduros, los carotenoides se acumulan en los plastoglóbulos de los cromoplastos de forma masiva y es donde la diversidad estructural alcanza un mayor grado. La presencia del extenso sistema de dobles enlaces conjugados de la cadena polienoica de los carotenoides conforma un cromóforo (parte de la estructura responsable de la absorción de luz visible y por tanto del color del compuesto) cuya capacidad de absorción de luz da lugar a los llamativos y característicos colores de estos pigmentos. El número de dobles enlaces conjugados y la presencia de diferentes grupos funcionales determinará en última instancia las características espectroscópicas propias de cada pigmento.

Función y actividad biológica

La principal función biológica de los carotenoides es la de servir como pigmentos accesorios en la recolección de la luz durante el proceso fotosintético, y como sustancias fotoprotectoras, inhibiendo la propagación de especies reactivas de oxígeno y otros radicales libres, por tanto impidiendo la acción nociva de es-

tos a nivel celular. En los animales, este conjunto de pigmentos presenta varias actividades biológicas muy importantes desde el punto de vista nutricional y fisiológico. Como se ha mencionado anteriormente, los animales no pueden sintetizar carotenoides de *novo* aunque sí metabolizarlos a vitamina A (retinol, Figura 2), siempre y cuando reúnan los requisitos estructurales necesarios para ello, esto es, un anillo tipo β no sustituido. Aproximadamente un 10% de los carotenoides cumplen esta configuración, siendo β -caroteno y β -criptoxanteno, los más representativos. La Tabla 1 recoge la actividad de provitamina A relativa a β -caroteno de carotenoides presentes en la dieta. La única fuente de estos precursores de retinol es la dieta, y en la mayoría de los casos son las frutas y vegetales los alimentos que principalmente aportan carotenoides con actividad de provitamina a nuestra ingesta. Pero además, nuestro organismo utiliza otra actividad de estos componentes, común a todos ellos: la capacidad antioxidante frente a radicales libres de muy diversa naturaleza y origen, integrando a los carotenoides en el complejo sistema de antioxidantes primarios junto a los tocoferoles y la vitamina C, entre los que existe un ciclo regenerativo que aumenta sinérgicamente la capacidad antioxidante. Finalmente, nuestro metabolismo ha encontrado otros roles para los carotenoides, las denominadas actividades no antioxidantes, que se describen posteriormente.

Carotenoides en la dieta mediterránea

De todos los carotenoides presentes en la Naturaleza, obviamente y atendiendo a nuestros hábitos dietéticos no todos están disponibles en nuestra ingesta, y solo accedemos en cantidades significativas a 30-40 de estos componentes. De ellos sólo se describen, de forma regular en plasma y tejidos periféricos a 13, entre los que destacan α -caroteno, β -caroteno, β -criptoxanteno, licopeno, luteína y zeaxanteno. La dieta Mediterránea, es quizás la que mayor diversidad y canti-

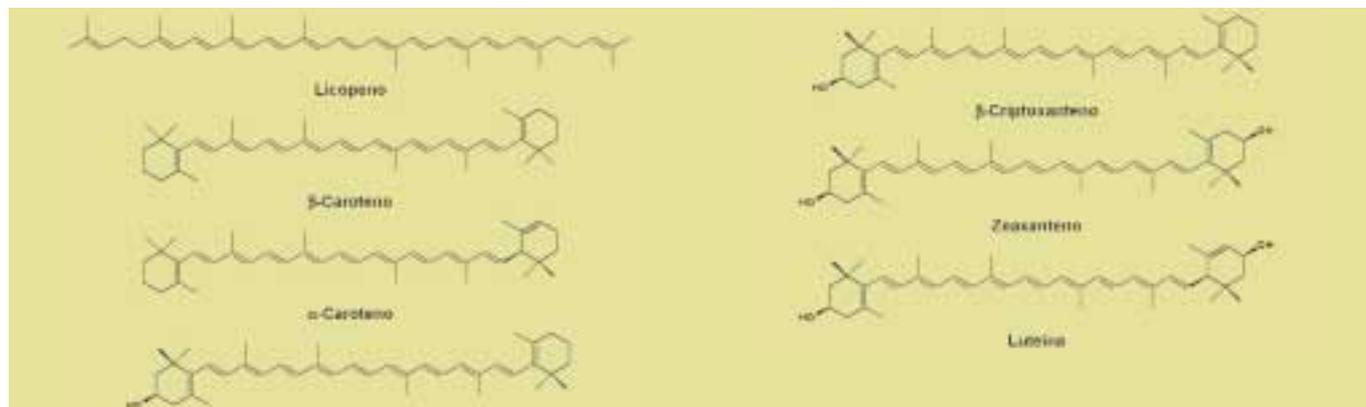


Figura 1. Estructura química de los pigmentos carotenoides habitualmente presentes en nuestra dieta y de mayor relevancia nutri-funcional.

dad de carotenoides aporta a la ingesta, por su elevado contenido en frutas y vegetales (frescos y/o procesados) y aceites de origen vegetal. Teniendo en cuenta los 6 carotenoides más representativos anteriormente mencionados, en la Tabla 2 se detallan las cantidades en las que se encuentran en alimentos del ámbito de la dieta Mediterránea. Todos los vegetales verdes aportan en mayor o menor cantidad luteína, β -caroteno y β -criptoxanteno, pudiendo variar la concentración enormemente de una fuente a otra. La mejor fuente de α -caroteno es la zanahoria y la calabaza, mientras que β -caroteno está más diversificado en frutas y vegetales como la zanahoria, el pimiento rojo, la naranja, la patata, el brócoli y vegetales verdes. β -Criptoxanteno se encuentra mayoritariamente en el pimiento maduro rojo y frutas de origen tropical como la papaya. La principal fuente de licopeno es el tomate y sus productos derivados (pasta y salsas) así como la sandía y el pome-

lo rojo. Entre las fuentes ricas en luteína destacan los vegetales verdes como las espinacas, coles de Bruselas, brócoli, y guisantes, mientras que zeaxanteno se encuentra en concentraciones altas en la yema del huevo y el maíz. Actualmente no existe una recomendación de ingesta diaria de carotenoides, aunque si se ha propuesto un valor de referencia de 6 mg/día, basado en el aporte de los carotenoides con actividad de provitamina A. La importancia del resto de funciones fisiológicas (actividades antioxidantes y no antioxidantes) demanda un estudio más profundo de las mismas y de la correlación dosis-efecto, para que permitan establecer unos valores de ingesta diaria para estos componentes.

Absorción y acumulación

La liposolubilidad de los carotenoides es la principal característica que determina las etapas del proceso de liberación, transporte y asimilación desde el alimen-

to, y la eficacia de ellas. En el hombre, la eficiencia del proceso es baja, ya que sólo un 30% del total carotenoides ingerido se absorbe de forma efectiva. El proceso incluye una etapa de liberación del conjunto de carotenoides desde la matriz alimentaria y su incorporación a glóbulos lipídicos, que tiene lugar en el estómago, la formación de micelas por las células intestinales. En estas etapas interviene un sistema multifactorial que selecciona qué carotenoides se absorben preferentemente y en qué cantidad.

- *Liberación y solubilización desde la matriz alimentaria.* Los carotenoides se solubilizan en glóbulos lipídicos desde el alimento. Es un proceso mecánico y enzimático en el que la masticación y la acción de las secreciones gástricas permiten liberar los carotenoides e incorporarlos en pequeñas gotas de grasa. En esta etapa, un mayor grado de procesamiento del alimento, y la cantidad de

TABLA 1: CARATENOIDES CON ACTIVIDAD DE PROVITAMINA A. VALOR PROVITAMÍNICO REFERIDO A β -CAROTENO SEGÚN BAUERNFEIND

Carotenoide	Porcentaje de actividad
<i>trans</i> - β -caroteno	100
9- <i>cis</i> - β -caroteno	38
13- <i>cis</i> - β -caroteno	53
<i>trans</i> - α -caroteno	53
9- <i>cis</i> - α -caroteno	13
13- <i>cis</i> - α -caroteno	16
<i>trans</i> - β -criptoxanteno	57
9- <i>cis</i> - β -criptoxanteno	27
15- <i>cis</i> - β -criptoxanteno	42
β -caroteno-5,6-epóxido	21
mutatocromo	50
γ -caroteno	42-50
β -zeacaroteno	20-40

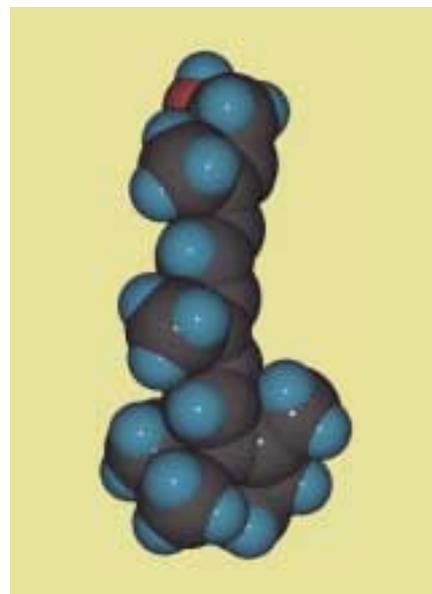


Figura 2. Estructura química de la forma activa de vitamina A (Retinol)

grasa co-ingrida con éste aumentan la solubilización de carotenoides. Alimentos cocinados, y/o previamente homogeneizados son fuente de carotenoides más absorbibles. La naturaleza de la matriz, también es un factor a considerar; si es rica en fibras la disponibilidad final de carotenos se reduce en comparación con una matriz oleosa.

- *Incorporación a micelas.* Las gotas lipídicas se reducen considerable de tamaño gracias a los movimientos gastrointestinales y a la acción de las secreciones biliares que forman y estabilizan las micelas.

Las micelas son agregados moleculares cuyo exterior está formado por componentes hidrofílicos y un interior liposoluble rico en triglicéridos y en el que se encuentran los carotenoides. En esta etapa, la cantidad y tipo de grasa ingerida es el principal factor, puesto que estimulan las secreciones imprescindibles para solubilizar y estabilizar las micelas, e hidrolizar el conjunto de lípidos. En función del tipo de grasa ingerida se observa una respuesta diferente. Triglicéridos de cadena corta o media producen una absorción reducida, mientras que los tri-

glicéridos de cadena larga aumentan la disponibilidad de carotenoides. Elementos como la fibra y los sustitutos de las grasas (como los poliésteres de glucosa) son interferentes con la absorción.

- *Absorción por el enterocito.* Las micelas chocan con la pared intestinal y su contenido se difunde a través de la membrana del enterocito. En este punto se ha establecido una preferente absorción de las xantofilas respecto a los carotenos ya que la mayor polaridad de las primeras supone una ventaja en este proceso final.

TABLA 2: CONTENIDO EN CAROTENOIDES EN ALIMENTOS REPRESENTATIVOS DE LA DIETA MEDITERRÁNEA, EXPRESADO EN $\mu\text{g}/100 \text{ G}$.

<i>Vegetales verdes</i>	α -caroteno	β -caroteno	β -criptoxanteno	luteína o zeaxanteno	licopeno
Lechuga	–	1.272	–	2.635	–
Espinaca	–	5.597	–	11.938	–
Coles de Bruselas	6	450	–	1.590	–
<i>Hortalizas/Tubérculos</i>					
Judías	147	408	–	–	–
Brócoli	1	779	–	2	–
Pimiento	59	2.379	2.205	–	–
Calabaza	4.795	6.940	–	–	–
Patata	–	6	–	–	–
Tomate	112	393	–	130	3.025
Zanahorias	4.649	8.836	–	–	–
Cebolla	6	–	–	–	–
<i>Frutas</i>					
Piña	30	–	–	–	–
Plátano	5	21	–	–	–
Uva	5	603	12	13	–
Mango	17	445	11	–	–
Melón	27	1.595	–	40	–
Naranja	16	51	122	187	–
Sandía	–	295	103	17	–
Pera	6	27	–	17	4.868
<i>Cereales</i>					
Maíz	33	30	–	884	–
Trigo	–	100	–	35	–
<i>Aceites vegetales</i>					
Oliva	–	219	30	5.990	–
Palma	24	38	–	–	–

Principalmente, los carotenoides se acumulan en el tejido adiposo e hígado, aunque se ha descrito la presencia de estos componentes en el pulmón, riñón, piel, y médula espinal. El plasma, al ser el medio de distribución de estos pigmentos, mantiene siempre una reserva de carotenoides circulando, transportados en lipoproteínas. Tejidos en los que se depositan carotenoides de forma muy específica son la macula lutea y la próstata. En la macula lutea, se depositan preferentemente zeaxanteno y luteína. Su escasa presencia se correlaciona con una actividad preventiva de la degeneración macular, que se comentará más adelante. En la próstata también se observan cantidades apreciables de licopeno, ligado al desarrollo de actividad anticancerosa. La correlación entre la concentración tisular carotenoides y la ingesta de estos compuestos es directa por lo que los carotenoides se utilizan como biomarcadores del consumo de frutas y vegetales, ligado a una reducción del riesgo a desarrollar enfermedades degenerativas según múltiples estudios epidemiológicos.

Actividades no antioxidantes

Como ya se ha indicado, la principal función fisiológica de los carotenoides es su actividad como provitamina A, función que por causas estructurales sólo puede desarrollar algunos carotenoides. Junto a esta función, se describe la capacidad antioxidante como la más representativa de los carotenoides, y que se hace extensiva a todos ellos (con o sin actividad provitamínica). Los carotenoides inhiben el proceso de auto-oxidación lipídica, por lo que su presencia en las membranas celulares evita los consecuentes procesos negativos. Reaccionan además

con otros radicales de múltiple naturaleza, como por ejemplo los formados durante el metabolismo de compuestos xenobióticos. En el desarrollo de esta función está basada la correlación entre luteína y zeaxanteno y la disminución del riesgo de degeneración macular, una enfermedad que provoca ceguera y que tiene un elevado nivel de incidencia en la tercera edad. En el estrés oxidativo y la génesis de radicales libres están basados la aparición de procesos degenerativos como ciertos cánceres y tumores, las enfermedades cardiovasculares, la depresión del sistema inmune, etc. Por tanto, la implicación de los carotenoides en la inhibición o reducción del estrés oxidativo, participando como antioxidantes sería el principal mecanismo de acción de estos compuestos y la caracterización de ellos como anticancerígenos e inmunoadactivadores.

Sin embargo no es este el único mecanismo de acción posible. La proliferación celular está controlada mediante la comunicación que se establece entre las células de un mismo tejido. En caso de proliferación anómala, el restablecimiento o la estimulación de la comunicación es fundamental para controlarla, y este sería el sistema mediante el que los carotenoides pueden regular la proliferación y actuar como anticancerígenos, ya que se ha establecido que los carotenoides estimulan la expresión de un gen, con-



xin 43, que permite la comunicación intercelular. Las células del sistema inmune también se basan en la comunicación intercelular para ejercer su actividad de forma efectiva por lo que este mismo mecanismo sustentaría la promoción del sistema inmune por parte de los carotenoides. Todas estas actividades han generando dos líneas de investigación que sustentan la funcionalidad fisiológica de los carotenoides: su actividad como antioxidantes de membrana, integrándose en el ciclo oxidativo de la célula junto con otros antioxidantes primarios, y por otro lado, su implicación en los procesos de control de la diferenciación y proliferación celular.

Los conocimientos adquiridos a partir de 1980 fueron los principales impulsores de varios ensayos clínicos, en los que se suministró β -caroteno en dosis supra-fisiológicas (25-50 mg), llevados a cabo con grupos de población de riesgo. Los seis estudios completados hasta la fecha se exponen en la Tabla 3, que incluye la dosis suministrada, el grupo de población empleado y el resultado. En general se observa ausencia de correlación entre la suplementación y el desarrollo del proceso degenerativo; ni beneficios ni riesgos es la conclusión más extendida. Sin embargo, en un estudio se detectó un incremento de la mortalidad en el grupo de riesgo, lo que llevó a la suspensión del tratamiento y provocó alertas y cierta confusión, puesto que el resultado era el contrario al esperado. Experiencias posteriores han revelado que la suplementación a dosis elevadas (más de 20 mg) con β -caroteno en fumadores sí incrementa el

TABLA 3: ENSAYOS CLÍNICOS DE SUPLEMENTACIÓN CON β -CAROTENO EN GRUPOS DE POBLACIÓN DE RIESGO Y CORRELACIÓN ENCONTRADA

Dosis	Grupo de población	Efecto	Referencia
50 mg β -caroteno (5 años)	Pacientes con cáncer de piel en período de latencia	Ausencia de correlación	Greenberg et al 1990
50 mg β -caroteno con o sin vitamina C y α -tocoferol (5-8 años)	Pacientes con historial de adenoma colorectal	Ausencia de correlación	Greenberg et al 1994
20 mg β -caroteno (5-8 años)	Fumadores	Correlación negativa	ATBC Cancer Prevention Study Group 1994
30 mg con 25.000 UI de vitamina A	Fumadores o personas expuestas a asbesto	Correlación negativa	Omenn et al 1996
50 mg β -caroteno (12 años)	Fumadores desde el inicio del ensayo	Ausencia de correlación	Hennekens et al 1996
15 mg β -caroteno 50 μ g selenio, 30 mg α -tocoferol (5-6 años)	Adultos aquejados de malnutrición	Correlación positiva	Blot et al 1993



riesgo de enfermedad debido a la génesis de metabolitos que incrementan el ciclo oxidativo y disminuyen el control de la diferenciación y proliferación celular.

La estrategia de utilizar a β -caroteno como quimioprotector, por tanto, no está avalada por los ensayos clínicos en las condiciones estudiadas. La dosis es quizás el factor clave a controlar en estos estudios, que probablemente en el futuro sí tengan repercusiones positivas. No se trata por tanto de utilizar a los carotenoides como fármacos, intentando obtener de una ingesta puntual un efecto agudo, sino como componentes bioactivos de la dieta, cuya acción positiva se obtiene de una ingesta a la dosis habitual y de la que se deriva un efecto crónico. Esta idea está en concordancia con las recomendaciones dietéticas actuales de consumir cinco raciones de frutas y hortalizas frescas al día, lo que nos proporciona agua, vitaminas hidrosolubles y liposolubles, fibra y compuestos fitoquímicos como los carotenoides.

Los resultados más positivos encontrados entre la ingesta de un carotenoide y la disminución efectiva de riesgo a desarrollar un proceso degenerativo se han encontrado para luteína, zeaxanteno, y licopeno. Existen evidencias claras que las mencionadas xantofilas reducen las dos enfermedades más comunes en la tercera edad: las cataratas y la degeneración macular, e incluso pueden retardar el progreso de estos procesos una vez comenzados. También existen pruebas correlacionando dietas ricas en licopeno con una disminución del riesgo a desarrollar cáncer de próstata. En estos casos sí se ha es-

tablecido además una correlación entre el depósito de estos pigmentos en los tejidos mencionados y la protección de los mismos contra el daño degenerativo.

No cabe duda que estas actividades sirven para reconocer la importancia de estos componentes en nuestra dieta, actividades cuya valía supera ampliamente a la función de proporcionar un color atractivo, adecuado, o reconocible como natural, a un alimento. Sin embargo nos dejamos llevar por las llamativas coloraciones y que por supuesto añaden un toque de fantasía y variedad cromática a nuestros platos. Y está bien que así sea, puesto que enmascarados por el color se ocultan muchos beneficios derivados no sólo ya de los carotenoides sino del conjunto de componentes de frutas y vegetales (fibra, vitaminas y otros ingredientes funcionales) para los que los carotenoides también sirven como reclamo. En definitiva dejemos que la Naturaleza nos atraiga con sus llamativos colores y aprovechémonos de las recompensas que nos esperan por haber sido persuadidos.

Bibliografía

- Bauernfeind, J.C. (1972). *Carotenoid vitamin A precursors and analogs in foods and feeds*. J. Agric. Food Chem. 20: 456-473.
- Blot, W.J., Li, J.Y., Taylor, P.R., Guo, W., Dawsey, S., Wang, G.Q., Yang, C.S., Zheng, S.F., Gail, M., Li, G.Y., Yu, Y., Liu, B., Tangrea, J., Sun, Y., Liu, F., Fraumeni, J.F., Zhang, Y.H., Li, B. (1993). *Nutrition intervention trials in Linxian, China: supplementation with specific vitamin/mineral combinations, cancer incidence, and disease-specific mortality in the general population*. J. Natl. Cancer Inst. 85: 1483-1492.
- Gandul-Rojas, B., Mínguez-Mosquera M.I. (1996). *Chlorophyll and carotenoids composition in virgin olive oils from various spanish olive varieties*. J. Sci. Food Agric. 72: 31-39.
- Graham, R.D., Rosser, J.M. (2000). *Carotenoids in staple foods: their potential to improve human nutrition*. Food Nutr. Bull. 21: 405-409.

Greenberg, E.R., Baron, J.A., Stukel, T.A., Stevens, M.M., Mandel, J.S., Spencer, S.K., Elias, P.M., Lowe, N., Nierenberg, D.W., Bayrd, G., Vance, J.C., Freeman, D.H., Clendenning, W.E., Kwan, T., *The Skin Cancer Prevention Study Group*. (1990). *A clinical trial of beta carotene to prevent basal-cell and squamous-cell cancers of the skin*. N. Engl. J. Med. 323: 789-795.

Greenberg, E.R., Baron, J.A., Tosteson, T.D., Freeman, D.H., Beck, G.J., Bond, J.H., Colacchio, T.A., Collier, J.A., Frankl, H.D., Haile, R.W., Mandel, J.S., Nierenberg, D.W., Rothstein, R., Snover, D.C., Stevens, M.M., Summers, R.W., Van Stolk, R.U., *The polyp prevention study group*. (1994). *A clinical trial of antioxidant vitamins to prevent colorectal adenoma*. N. Engl. J. Med. 331: 141-147.

Hennekens, C.H., Buring, J.E., Manson, J.E., Stampfer, J., Rosner, B., Cook, N.R., Belanger, C., LaMotte, F., Gaziano, J.M., Ridker, P.M., Willet, W., Peto, R. (1996). *Lack of effect of long-term supplementation with beta carotene on the incidence of malignant neoplasms and cardiovascular disease*. N. Engl. J. Med. 334: 1145-1149.

Omenn, G.S., Goodman, G.E., Thornquist, M.D., Balmes, J., Cullen, M.R., Glass, A., Keogh, J.P., Meyskens, F.L., Valanis, B., Williams, J.H., Barnhart, S., Hammar, S. (1996). *Effects of a combination of beta carotene and vitamin A on lung cancer and cardiovascular disease*. N. Engl. J. Med. 334: 1150-1155.

The alpha-tocopherol, beta carotene cancer prevention study group. (1994). *The effect of vitamin E and beta carotene on the incidence of lung cancer and other cancers in male smokers*. N. Engl. J. Med. 330: 1029-1035.

AgroCSIC

CENTRO DEL CSIC: Instituto de la Grasa.
Departamento: Biotecnología de Alimentos.

Nombre Investigador: María Isabel Mínguez Mosquera (profesor de Investigación).
E-mail: minguez@cica.es

Web: www.ig.csic.es

Tendencias de Investigación:

1. Biosíntesis y catabolismo de pigmentos clorofílicos y carotenoides durante el desarrollo y maduración de los frutos.
2. Transformaciones de pigmentos durante el procesado y almacenamiento de alimentos de origen vegetal.
3. Influencia de la estructura y entorno bioquímico y físico-químico de clorofilas y carotenoides en sus propiedades antioxidantes y nutricionales.