



56
28j

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

**"LOS COLORANTES NATURALES EN LA
INDUSTRIA ALIMENTARIA"**

Trabajo Monografico de Actualización
Que para obtener el titulo de:
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P r e s e n t a :
AMADO IVAN NAJERA GOMEZ

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

México, D. F.

1988.



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

CONTENIDO.

INTRODUCCIÓN.

-Generalidades.

-Colorantes y su clasificación.

-Clasificación de colorantes para alimentos.

-Fuentes de colorantes naturales para alimentos.

Objetos de INTERÉS.

1.1 Generalidades.

1.2 Estructura de los carotenoides.

1.3 Clasificación de los carotenoides.

1.4 Carotenoides en la naturaleza.

1.5 Principales carotenoides en la naturaleza.

1.5.1. B-caroteno.

1.5.1.1. Historia.

1.5.1.2. Distribución en la naturaleza.

1.5.1.3. Estructura química.

1.5.1.4. Propiedades.

1.5.1.5 Principales derivados.

1.5.1.6 Obtención del B-caroteno.

1.5.2. Coccinellización.

1.5.2.1 Historia.

1.5.2.2 Distribución en la naturaleza.

1.5.2.3 Estructura química.

1.5.2.4 Propiedades.

1.5.2.5 Obtención de coccin y coccinina.

1.5.3. Calcitranantina.

1.5.3.1 Historia.

1.5.3.2 Distribución en la naturaleza.

1.5.3.3 Estructura química.

1.5.3.4 Propiedades.

1.5.3.5 Obtención de calcitranantina.

1.5.4. Bixina.

1.5.4.1 Historia.

1.5.4.2 Distribución en la naturaleza.

1.5.4.3 Estructura química.

1.5.4.4 Propiedades.

1.5.4.5 Obtención de la bixina.

1.5.5. Xantón.

1.5.5.1 Historia.

1.5.5.2 Distribución en la naturaleza.

1.5.5.3 Estructura química.

1.5.5.9 Propiedades

1.5.5.1 Obtención de gipsulina

1.5.6. Cuparantina.

1.5.6.1 Historia

1.5.6.2 Distribución en la naturaleza

1.5.6.3 Estructura química

1.5.6.4 Propiedades

1.5.6.5 Obtención de cuparantina y cuparubina.

1.5.7. Cuparubina.

1.5.7.1 Historia

1.5.7.2 Distribución en la naturaleza

1.5.7.3 Estructura química

1.5.7.4 Propiedades

1.5.7.5 Obtención de cuparubina (con obtención de cuparantina)

1.5.8. Licopeno.

1.5.8.1 Historia

1.5.8.2 Distribución en la naturaleza

1.5.8.3 Estructura química

1.5.8.4 Propiedades

1.5.8.5 Obtención de Licopeno.

1.6. QUINOLINAS COMERCIALES

1.6.1 Generalidades.

1.6.2 Características físicas (iguales a las de origen natural).

1.6.3 Características de origen natural

1.6.4 Estabilidad de los productos comerciales.

Clasificación II. CLARIFILAS

2.1 Generalidades.

2.2 Estructura química

2.3 Propiedades físicas

2.4 Propiedades en su estado de obtención

2.5 Alteraciones de color frente a otras compuestas presentes en los alimentos

2.6 Clasificación comercial

2.7 Proceso de obtención de clarofilas comerciales.

Clasificación III. FLAVONÓIDES

3.1 Generalidades.

3.2 Clasificación de los flavonoides.

3.3 Almacenamiento e identificación de los flavonoides.

3.4 Composición de los flavonoides.

3.5 Propiedades físicas de los flavonoides presentes en los alimentos.

Clasificación IV. ANTOCIANINAS

4.1 Generalidades.

4.2 Estructura y clasificación de las antocianinas.

- 4.2 Separación, identificación y cuantificación de las antocianinas.
- 4.4 Alteraciones de las antocianinas frente a compuestos presentes en los alimentos.
- 4.5 Distribución e importancia de las antocianinas en el reino vegetal.
- 4.6 Antocianinas comerciales.
- 4.6.1 Generalidades.
- 4.6.2 Extracto de lalajo de uva.
- 4.6.2.1 Tipos de extractos de lalajo de uva.
- 4.6.2.2 Obtención de los pigmentos a partir de la cascara de uva.

Capítulo V. BETALAINAS.

- 5.1 Generalidades.
- 5.2 Estructura de las betalainas.
- 5.3 Clasificación de las betalainas.
- 5.4 Factores que afectan la estabilidad de las betalainas.
- 5.5 Betalainas comerciales.
- 5.5.1 Generalidades.
- 5.5.2 Betanina.
- 5.5.3 Colorantes rojos del betel.
- 5.6 Método de obtención de las betalainas.

Capítulo VI. COLORANTES DE ORIGEN ANIMAL.

- 6.1 Rojo cochinilla (ácido carminico).
- 6.1.1 Generalidades.
- 6.1.2 Características físicas y químicas del rojo cochinilla.
- 6.1.3 Productos comerciales.
- 6.1.3.1 Carmin.

6.1.2.2 *Carmin ácido estable*

6.1.2.3 *Carmin líquido*

6.1.2.4 *Carmin seco*

6.2 *Otros insectos como posibles fuentes de pigmentos para alizarlos*

6.2.1.1 *Rojo armenio, ácido hexméxico y colorantes de Lacc.*

CAPITULO VII. COLOR CARAMELO.

7.1 *Generalidades.*

7.2 *Reacciones químicas que se realizan durante la obtención del color caramelo*

7.3 *Método de obtención industrial del color caramelo*

7.4 *Caramelos comerciales*

7.4.1 *Generalidades*

7.4.2 *Clasificación del color caramelo comercial*

7.4.3 *Algunos productos disponibles en el mercado*

7.5 *Diagrama de obtención industrial del color caramelo*

CAPITULO VIII. COLORANTES NATURALES Y SUS CONFINOS.

8.1 *Generalidades*

8.2 *Nuevos colorantes y nuevas fuentes de obtención*

8.2.1 *Cardenio*

8.2.2 *Obtención de los pigmentos de cardenio*

8.2.3 *Alizarina*

8.2.4 *Resipostolinas de algas*

8.2.5 *Chloftavina*

8.2.6 *Colorantes de plantas*

8.2.6 *Curcuma/curcumina*

9.2.7 Colorantes poliméricos en absorbitas

9.2.8 Nuevos avances en el campo de los colorantes de origen natural.

CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCIÓN.

Generalidades.

El color es una sensación fisiológica provocada en nuestro ojo por las ondas luminosas. La luz, el agente que posibilita el acto de ver, se desarrolla por ondas de distintas longitudes y a diferentes velocidades que son las que producen la sensación que denominamos color.

El color de un cuerpo es la facultad de poder absorber una parte de la luz que recibe y reflejar el resto.

Una superficie es blanca porque ha reflejado por igual todas las longitudes de onda y no ha absorbido una más que otra.

Cuando vemos una mariposa de un color naranja, no es porque no absorbe solo esta radiación sino porque refleja asociadas, las rojas y las amarillas; esta mezcla es la que produce el color.

La física define como color al termino que designa la composición de las radiaciones electromagnéticas que son visibles al ojo humano; en términos de rangos de longitudes y sus intensidades relativas. Para distinguir un color de otro se emplean tres características: brillantez, matiz y saturación.

La brillantez se refiere a la intensidad del color.

El matiz es un atributo asociado con la longitud de onda dominante en una mezcla de longitudes de ondas de luz, estando el espectro dividido en una escala de longitudes de onda dominantes llamadas: roja, amarilla, verde, azul, Indigo y violeta.

Sin embargo, cientos de maticos de transición han sido también definidos.

El color más saturado no contiene luz blanca. El matiz y la saturación tomados juntos son llamados cromaticidad.

El color de un alimento es sin duda, una propiedad importante en cuanto a la aceptación o rechazo por parte del consumidor, pues el color es el primer contacto con los alimentos. Dado que los alimentos procesados pierden su color o necesitan un color determinado, es vital que se tengan que utilizar aditivos conocidos con el nombre de colorantes, utilizándose para aumentar el color ya existente o dar una coloración determinada.

Aunque el empleo de los colorantes para hacer más atractivos los alimentos, data de la antigüedad, el uso a gran escala de colorantes como aditivos se inicia en los primeros años del siglo XIX, durante la revolución industrial, con el desarrollo en la industria alimentaria.

Después de que el primer colorante a partir del alquitrán se sintetizó en 1856 (el mauve), hubo un rápido desarrollo de este tipo de colorantes debido a las características en poder tintóreo, uniformidad, disponibilidad y variedad de tonos, lo cual provocó que a fin del siglo XIX se desarrollaran una gran gama de los mismos.

En 1900, la escuela de química del departamento de agricultura de los Estados Unidos de Norteamérica, contrató al doctor Bernhard C. Hesse, un alemán experto en tintas, para que estudiara la naturaleza de los colorantes que se venían utilizando en los alimentos, estudiando además el efecto toxicológico de estos aditivos en los alimentos de esa época.

El punto de vista del Dr. Hesse era que cualquier tinta podría ser usada siempre y cuando esta fuera fisiológicamente inofensiva y técnicamente necesaria, después de analizar 234 muestras de colorantes, sólo aprobó siete de ellas para uso alimentario, esta ocasión

fué una de las primeras actas de reglamentación de colorantes para uso alimentario, ya como se conterida en 1977.

La lista de colorantes redactada por el Dr. Ponce se permaneció igual por mucho tiempo, ya que años pasando se modificó al eliminar unos colorantes de la lista por en concreto relación con ciertos problemas de salud, por la presencia de dichos colorantes en alimentos. (1, 36).

En el período 1976-1977 dicen colorantes no satisfacían el criterio de aceptación existente y fueron incluidos en la lista aprobada. De estos colorantes a la fecha, la mitad de ellos han sido eliminados por questiones de seguridad siendo un ejemplo el no. 22, prohibido en 1976.

Debido a problemas de eliminación de colorantes sintéticos, provocó un incremento en la demande de colorantes naturales, opción desarrollada a gran escala sino hasta los últimos años.

Por desgracia los colorantes naturales frente a los artificiales, presentan desventajas tales como: costos, métodos de obtención y algo que origina un problema serio es su variación en la composición de dicho colorante, ya que por la naturaleza de los componentes naturales, son mezcla de diferentes componentes.

Esto se debe a que los procesos naturales son inherentemente variables, lo que ocasiona que los materiales primas utilizados para obtener los colorantes naturales cambien de manera continua, de acuerdo al clima, al suelo, etc.

De los grupos de colorantes naturales, el de mayor uso actualmente, son los carotenos a pesar de su poca uniformidad, problema que día a día trata de minimizarse.

COLORES Y SU CLASIFICACIÓN.

Los colorantes son todas aquellas sustancias que se fijan sobre otras y presentan cierta estabilidad. La estabilidad de dichas sustancias colorantes a los efectos del lavado, a la luz, al aire, a los agentes químicos, varía de acuerdo a su constitución.

Los colorantes deben su color a la capacidad que poseen de absorber la luz en la región del espectro visible entre 4000 y 8000 angstroms. La absorción se debe a la transición de los electrones en los átomos y moléculas, y pueden tener lugar en la región del visible solo si los electrones son lo suficientemente móviles, su movilidad se incrementa por la insaturación de enlaces químicos entre los átomos y la resonancia de los electrones.

Según la teoría de Witt, para que un material sea o actúe como colorante, deberá tener un grupo atómico especial que recibe el nombre de cromóforo (del griego khroma, color) y que es la principal unidad estructural de un colorante, ya que le transmite ciertas propiedades.

Esta unidad estructural, llamada cromóforo, consiste en un núcleo que tiene átomos unidos por dobles enlaces, atribuyéndose a estos el poder colorante, ya que las reacciones que origina el descubramiento de estos dobles enlaces (ligaduras), transforman al colorante en un cuerpo incoloro. Ejemplo de estos grupos tenemos los que se pueden apreciar en la figura 1.

FIGURA 1.(-NO₂) Nitroto


(-NO) Nitroso

(-C=C-) Saldenico

(-N=N-)azo.

(-C=O) Carbonilo

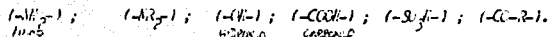
(-C=NH-) imino


 (=) quinonico.

En general, un solo grupo cromóforo no basta para producir color, pues la banda de absorción puede quedar en la zona del ultravioleta, de aquí que resulte necesario usar los efectos de varios cromóforos en una misma molécula para obtener la coloración deseada. Los compuestos que tienen uno o varios cromóforos reciben el nombre de cromógenos, es decir, capaces de engendrar tintencias colorantes, sin que en decida esto que dichos compuestos sean materia colorantes por sí solos.

Para ello también la molécula necesita otros grupos, estos cuerpos son llamados auxocromos, que son cualquier átomo o grupo sustituyente que influye en el tono o en la intensidad de los colores, un auxocromo también puede servir para cambiar la banda de absorción de un cromóforo hacia una rayo longitudinal de onda o puede tomar parte en solubilizar al colorante y unirlo al sustrato que va a colorar.

Como algunos ejemplos tenemos, los siguientes auxocromos:



En general, para un colorante dado, una extensión del sistema insaturado y un incremento de las oportunidades de resonancia, cambia la absorción de la luz hacia las longitudes de ondas mayores.

Suponiendo una sola banda de absorción principal, el color absorbido progresa a través del espectro visible a partir del violeta hacia el púrpura.

A medida que ocurre esta progresión, la luz no es absorbida.

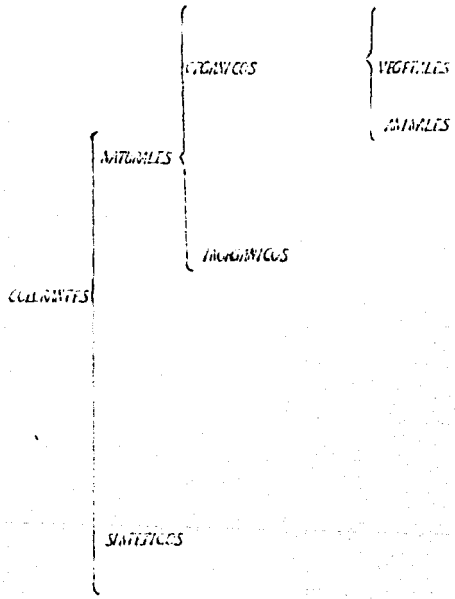
A continuación se dan longitudes de ondas absorbidas, el color complementario observado y el color correspondiente para ciertos tonos.

Tabla #1.

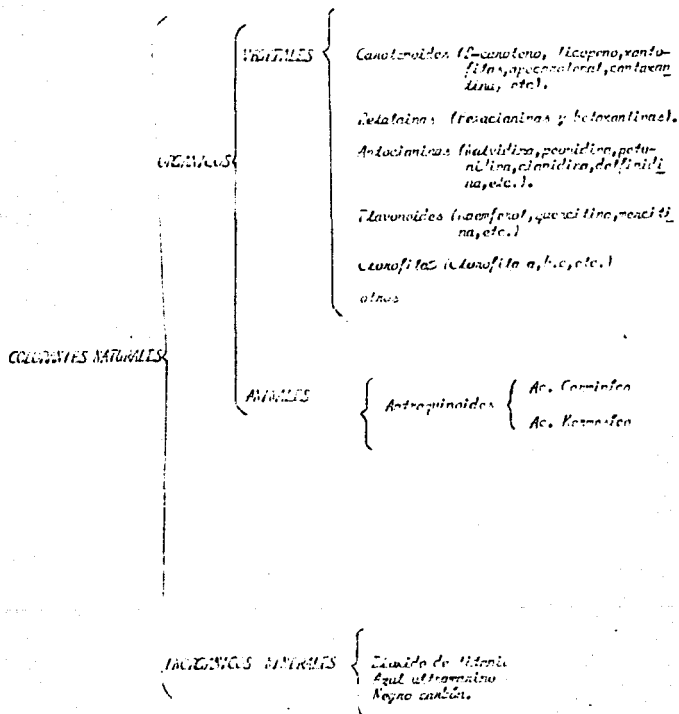
LONGITUDES DE ONDA ABSORVIDAS (M)	COLOR ABSORBIDO CORRESPONDIENTE.	COLOR OBSERVADO.
4300	Indigo	amarillo
4500	azul	naranja
4800	azul verdoso	rojo
5300	amarillo verdoso	violeta
5900	naranja	azul

Clasificación de colorantes para alimentos.

Los colorantes para alimentos se pueden dividir por su origen o fuente de obtención, así tenemos que:



A su vez los colorantes naturales se pueden subdividir en:



Los colorantes naturales son aquellos que se obtienen de fuentes naturales. Los que usualmente se obtiene principalmente de vegetales, sin embargo también se pueden obtener de animales, algas, microorganismos y de ciertos minerales.

Como se ha notado en la clasificación anterior, los colorantes naturales de origen vegetal se pueden subdividir en los siguientes grupos:

a) Carotenoides: Su color va de amarillo a naranja (diferentes tonalidades), es uno de los grupos más ampliamente distribuido en la naturaleza, además de encontrarse en el reino vegetal se puede encontrar en el animal. Una gran importancia que tienen este grupo de pigmentos, es que funcionan algunos de ellos, como provitamina de la vitamina A.

b) Clorofilas: Su color varía del verde al azul verdoso. Está ampliamente distribuido en la naturaleza, principalmente en las plantas verdes. Su importancia reside en el fenómeno conocido como fotosíntesis.

c) Antocianinas y flavonoides: Su color se encuentra en el rango amarillo-rojo-azul. Se encuentran en flores, así como en algunas plantas y hojas.

d) Betalainas: Su color varía del amarillo-rojo. Abundan en el betel, cactus y algunas plantas, así como también en frutas como en la tuna roja.

e) Taninos: su color varía en el rango azul-marado. Abundan en frutas, uvas, flores y en algunas plantas. (Este pigmento se excluye por baja disponibilidad proteínica).

f) Micocátricos: Dentro de este grupo se tienen una gran gama de tonalidades, comprende este grupo los nuevos pigmentos extraídos del reino vegetal (como son los iridoides), los que se pueden obtener de microorganismos, algas y algunos animales.

Ejemplos de este grupo tenemos: monascrubina, rubropunctatina, monascina, antraflavina, filiprotocinas de algas, pigmentos de la gnomonia, etc.

Entre los colorantes de origen animal tenemos principalmente el rojo carmalum (de la carminil), este pigmento se obtiene a partir de los cuerpos azules de la hebra del insecto *Coccus cacti*. El color que proporciona es rosa-rojo, presentando excelentes propiedades al ser utilizado para la coloración de alimentos.

Además de este insecto, actualmente son utilizadas otras, como frutas de pigmentos para ser utilizados en alimentos, tal es el caso del insecto llamado *Lacc*, que vive en *Furopy*, o de otros insectos que viven en el medio oriente.

De origen mineral, tenemos al dióxido de titanio, el cual proporciona una coloración blanca y cuyo uso está permitida en varios países del mundo, además de este pigmento se utilizan algunas otras de menor importancia, como son: azul ultramarino, negro carbón y óxido de hierro.

Cuando se ha podido notar, los pigmentos naturales son un buen potencial dentro de la industria alimentaria, como aditivos para proporcionar coloración a los alimentos procesados, pero, ¿que se pretende con la adición de estos aditivos a los alimentos?

El uso de los colorantes en los alimentos cumple con varias funciones importantes:

a) Hace que el alimento sea más deseable visualmente y ayuda a identificar o acentuar los aromas normalmente asociados a ciertos alimentos.

b) Asegura mayor uniformidad en aspecto, y por lo tanto, en aceptación ya que puede compensar variaciones naturales en coloración e irregularidades resultantes durante el almacenamiento, proceso, empaque, distribución, etc.

c) Ayuda a preservar la identidad o características por las cuales los alimentos son identificados. (2)

Debe aclararse que el uso de colorantes en los alimentos para enmascarar una calidad inferior es totalmente inaceptable.

A continuación se detallan las características que debe poseer un colorante para ser usado en alimentos, en orden de importancia.

A') Los colorantes deben ser seguros para los seres humanos a los niveles usados en los alimentos.

B') A los niveles usados el colorante debe ser inodoro e insípido (como sucede con los colorantes certificados) o bien sus propiedades sensoriales deben ser inofensivas y deben mezclarse bien con los alimentos que colorean.

C') Un colorante debe ser lo más estable posible a las influencias de la luz, pH, oxidación, reducción y al ataque microbiano.

D') Deben ser compatibles al menos con algún componente del alimento, es deseable que no presenten algún tipo de reacción no deseable con algún (los) componente (los) del alimento.

E') Deberá tener un poder tintóreo elevado, así como un rango de tonos deseable.

F') Algunos deben ser solubles en grasas y otros en agua.

G') En caso de no ser solubles deben ser fácilmente dispersables.

H') El costo que represente ser usado en la coloración de alimentos, deberá de ser mínimo. Como puede notarse el punto principal que deberá cubrirse siempre al usar colorantes en alimentos (sea de origen natural o sintético), es la seguridad de no ser nocivo para la salud, los demás puntos no se pueden lograr siempre, y aunque esto no provoca que el colorante se descarte en la coloración de alimentos, deberá cubrirse o tratarse de cubrir la mayoría de los puntos expuestos anteriormente. (26,3%)

FUENTES DE COLORANTES NATURALES.

En el cuadro #1 se presentan las principales fuentes de colorantes naturales, así como el tono que imparten. (48,49,50)

<u>FUENTE</u>	<u>NOMBRE BOTANICO</u>	<u>PRINCIPALES COLORANTES</u>	<u>COLOR QUE IMPARTEN</u>
Alfalfa	<i>Medicago sativa</i> L.	Caprofila y b-luteína	Verde
Alcanato	<i>Athanas tinctoria</i>	Alcanina (Chromella)	Rojo
Anatto	<i>Bixa orellana</i>	Fixina	Amarillo
Betabel	<i>Beta vulgaris</i>	Fetalainas	Rojo
Nadeno Bra zil	<i>Coccolpinia bra zilensis</i>	Brazilina	Rojo-naranja
Calendula	<i>Calendula offici- nalis</i>	Calendulina	Amarillo
Zanahoria	<i>Daucus carota</i> L.	a y B-caroteno	Amarillo
Catecu	<i>Acacia catechu</i>	Fetalainas	Rojo-café
Cochinilla	<i>Dactylopinia coccua china</i>	Acido carminico	Rojo
Amarilano	<i>Vaccinium macrocarpon Ait</i>	Cianidina	Rojo
Liquin	<i>Locanora achiarus</i>		
Uvas	<i>Vitis vinifera</i>	Malvidina, antocianinas	Rojo púrpura
Pasto seco		Clorofila a y B	Verde
Quino	<i>Pterocarpus mar- supium</i> R.		Rojo
Litmus	<i>Locanora tartarea</i>	Azulitina	Rojo
Palo de	<i>Haematoxylon cam- peche</i>	Haematina	Azul
Campeche			
Calendula	<i>Tagetes patina</i>	Zoaxantina	Amarillo
Cascara de naranja	<i>Citrus sinensis</i>	Unchina, onceína	Amarillo

<u>FUENTE</u>	<u>ACORDE BOTANICO</u>	<u>PRINCIPALES COLORANTES</u>	<u>COLOR QUE IMPARTEN</u>
Orchilla	<i>Rocheila Variolona</i>	Orchina	Violeta
Paprika ¹⁶	<i>Capsicum annuum</i>	Capsoantina, capsoubina	Amarillo-naranja
Fruita persica	<i>Rhamnus frangula</i>	Rannatina	Rojo-naranja
Quercitina	<i>Quercus tinctoria</i>	Quercetina	Rojo
Santal rojo	<i>Pterocarpus santalinus</i>	Santalina a y b	Amarillo
Cartamo	<i>Carthamus sativus</i>	Cartamo amarillo, cartamina	Amarillo
Azafran	<i>Crocus sativus L.</i>	Crocina, crocetina	Amarillo
Tangerina	<i>Citrus reticulata blanco</i>	B-citranina	Naranja
Cucuma	<i>Cucumis longu L.</i>	Cucumina	Amarillo
Maiz amarillo	<i>Zea mays L.</i>	Zeaxantina, criptoxantina	Amarillo

1. CAROTENOIDES.

1. GENERALIDADES

Los carotenoides son sin duda, el grupo de pigmentos naturales más extenso.

Fueron extraídos por primera vez en 1831 por Lieberkühn, utilizándolo a la zanahoria, posteriormente en 1900 Karrer establece la estructura completa de los carotenoides.

Este tipo de pigmentos posee coloraciones que varían del amarillo al rojo púrpura, sufriendo modificaciones o modificaciones a medida que el fruto va madurando.

En los vegetales, se encuentran en el cromoplasto de los frutos, también se encuentran en frutos raíces (especialmente en la zanahoria), en los cloroplastos, donde se encuentra este pigmento como parte del sistema fotosintético; en los vegetales superiores los carotenoides se encuentran junto con la clorofila en las hojas, así como en otros lugares de la planta. (11,34)

Las plantas pueden producir diferentes concentraciones de carotenoides, algunos producen carotenos que se encuentran solo en cloroplastos, otros producen exclusivamente licopeno y sus precursores, otros más producen β -caroteno y sus derivados. (10)

En animales superiores, los carotenos, o mejor dicho, sus derivados de unos 20 átomos de carbono, como el retineno, tienen una importancia fundamental en los fenómenos de fotorecepción (la estructura espacial cis trans de estas moléculas sufren modificaciones por acción de la luz). (10)

Estas modificaciones constituyen los fenómenos visuales. (Figura #2).

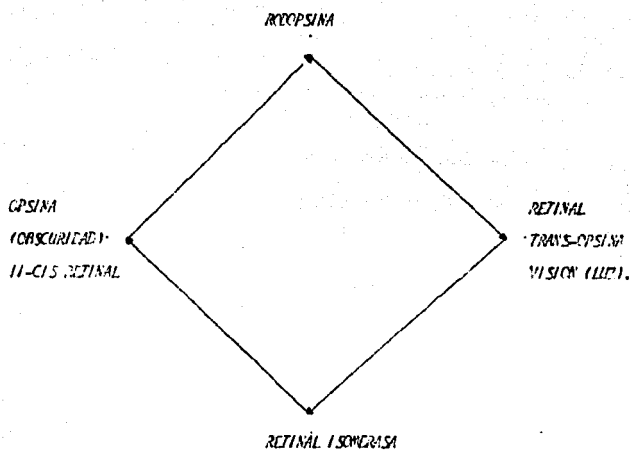


Figura #7. Modificaciones del retineno por acción de la luz. (fenomeno visual). (10)

En el reino animal, una vez examinada la vida se descubre una alta concentración de carotenos, es el buey rojo de la corona del faisán *Gallus (Gallus gallus)*.

El pigmento que se ha detectado en este animal, es el β -caroteno, el cual puede llegar a constituir arriba del 16% de la materia seca, además posee una velocidad de formación diaria de alrededor de 70 microgramos/miligramo de materia seca; esto es sobre 10 000 veces la velocidad de formación observada en células de *guarania*.⁽¹⁾

Además los carotenos se encuentran también en algas marinas, tal es el caso de la *fucoxantina*.

1.2 ESTRUCTURA DE LOS CAROTENOIDES.

Los carotenoides pertenecen a la clase llamada dienos, los cuales son largas cadenas con dobles ligaduras conjugadas, son hidrocarburos o derivados de hidrocarburos y están compuestos en base a unidades de isopreno.

Frecuentemente uno o ambos extremos presentan como terminales un anillo de ionona (anillo hexametileno con un doble enlace), esta cadena tiene afinidad por los grasos y aceites.

Algunos carotenos poseen grupos no polares, otros contienen grupos hidroxilo o carbonilo en los anillos terminales, aumentando su solubilidad en alcoholes.

Casi todos los carotenoides poseen 110 átomos de carbono y uno o más dobles enlaces, de los cuales la mayor parte se encuentra conjugados, esta parte es la responsable del color la cual se llama cromóforo.

Se ha demostrado que en la naturaleza, casi todos los carotenoides que se encuentran, poseen la configuración *trans*, y muy pocos *cis*, a pesar de que la estructura de estos pigmentos da a esperar una gran cantidad de isómeros. (11,34)

1.2 CLASIFICACION DE LOS CAROTENOIDES.

De acuerdo a su estructura química los carotenoides se pueden clasificar en los siguientes grupos: (11,31)

CLASE DE CAROTENOIDE

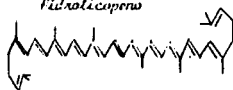
TIPO DE CAROTENOIDE

FUENTE

a) Carotenoides acíclicos

Fitolalicopeno

Zanahoria y tomates



Lycopeno

b) Xantofilas acíclicas

Espritoxantina

Bacterias de la familia
Sphaerobacterales y de la
familia Thiobacteraceae.

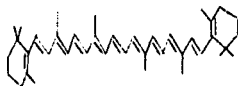


Espritoxantina

c) Carotenoides acíclicos

Alfa-caroteno

En plantas superiores,
bacterias, hongos y en
algas.

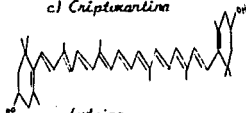


B-caroteno

d) Xantofilas acíclicas

1-Oxígeno sustituyente en
C-3
a) Luteína
b) Zeaxantina
c) Criptoxantina

En algas y plantas
superiores.



Luteína.

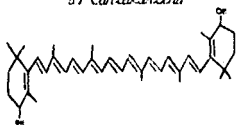
CLASIFICACION DE CAROTENOIDES.TIPO DE CAROTENOIDE

2-Oxígeno sustituyente
en C-4

- a) Lycopodium
- b) Lycopodium
- c) Equinero
- d) Cantaxantina

FUENTE

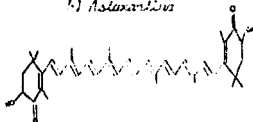
En algas e inventados
de mariscos, bacterias y
crustáceos.

Lycopodium.

3-Oxígeno sustituyente
en C-3 y C-6

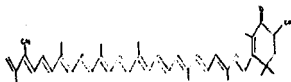
- a) Cantaxantina
- b) Astaxantina

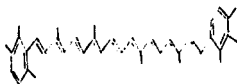
En algas no fotosintéticas,
bacterias, crustáceos y otros
invertebrados marinos.

Astaxantina.

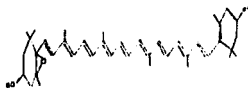
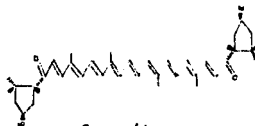
Carbonilo (-C=O) sustituido
en C-3 de Astaxantina

En hongos, Algas azules
y bacterias.

Alcuraxantina.

CLASE DE CAPSANTINIDEe) *Cruculonolidos aromáticos*TIPO DE GLUCOSÍDE*Renicateneno, isorenicateneno, clorobacteno*FUENTES.En esponjas, especies de *Micobacterium*.Renicateneno.

f) Epóxidos (5,6 y 5,8).

5,6 epóxidos de zeaxantina
*antixerantina*En plantas superiores
y en algas.Antixerantina.g) *Ciclopentil cetona**Capsantina, capsantina*Paprica y frutos del
género *Capsicum*.Capsantina

CLASE DE CAROTENOIDE

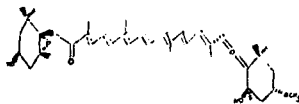
h) Carotenoides cónicos

TIPO DE CAROTENOIDE

Fucoxantina

FUENTES

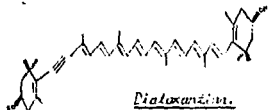
Presentes en algas pardas

Fucoxantina

l) Carotenoides acetilénicos:

Donaxantina, crocoxantina
 Son obtenidos a partir de betaína y gamma-linalol. Diatoxantina (monoacetilénico) análogo de gamma-linalol.

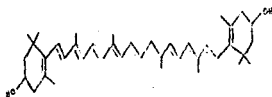
Presentes en algas y en moluscos marinos.

Diatoxantina.

j) Carotenoides metil hidroxilados.

Toxofuraxantina
 Licoxantina
 Loxoxantina

En algas rojas

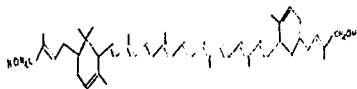
Loxoxantina.

CLASE DE CAROTENOIDETIPO DE CAROTENOIDEUBIQUIN.

1) Carotenoides apolarizados
(C_{15} y C_{50}).

Preproroxantina:
xantroxantina

En bacterias no fotosintéticas,
bacterias gram positivas y
Flavobacterium deshidrogenans.



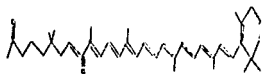
Preproroxantina.

2) Carotenoides desaturados

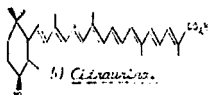
a) Secocarotenoides
semi- β -carotenina y
 β -carotenina de la
oxidación del β -caroteno.
no.

b) Apocarotenoides
 β -citranina, derivados
de xantroxantina.

Se encuentran en los dos.



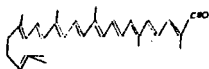
a) Semi- β -carotenina



b) Citranina.

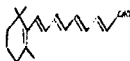
CLASE DE CAROTENOIDETIPO DE CAROTENOIDEFUENTES.

c) Apo-6'-licopenal
 Apo-9'-licopenal
 (derivados del licopenal).



c) Apo-9'-licopenal.

!) Terpenos relacionados Presente en el líquido de ballena
 Vitamina A y retinal (degradación de β -caroteno).



d) Retinal.

1.4 CAROTENOIDES EN LA NATURALEZA.

Algunas consideraciones significativas en relación de los carotenoides y los organismos en que se encuentran son: la habilidad para introducir funciones oxígeno en C-1 o en C-2 o en otras posiciones, en un grupo alicíclico, es un factor de muchas bacterias, algas verdes y hongos (terrestres) - sacanóliticos; solamente las bacterias púrpuras fotosintéticas son capaces de sintetizar los oxiacarotenoides.

Las algas, algunas bacterias y hongos producen carotenoides con grupos finales alicíclicos conteniendo anillos de 6 miembros. Tales estructuras son también muy comunes entre los carotenoides de plantas superiores. Los 5,6 epóxidos de estos grupos cíclicos finales, particularmente oxidos con un sustituyente en C-3 son también típicos de muchas algas y plantas.

Sin embargo, el grupo final alicíclico con una función carbonilo en C-4, aunque común en muchas algas y bacterias, no se ha encontrado en plantas superiores.

La habilidad de algunas bacterias para arommatizar el grupo final cíclico es común de un ejemplo reciente (*Rhodospira japonica*) y por *Streptomyces madidamii*. La producción de los carotenoides C_{40} , C_{42} con un sustituyente en C-2 y/o C-3 parece ser limitada para ciertos bacterias no fotosintéticas.

Antes ahora y recientemente son producidos por algas, todas las plantas verdes sintetizan el aleno zeaxantina, pero ningún ejemplo es conocido de carotenoides C_{40} -acilónicos de algunas de las plantas superiores.

Los carotenoides en algas y bacterias muestran una amplia variedad de tipos estructurales que los determinan en plantas superiores. El grupo final de los carotenoides en las plantas superiores, en los organismos simples, con excepción: la capsantina; los hidrox-

carotenoides a menudo se encuentran en la naturaleza en favor de los carotinos.

Estas xantofilas están presentes en frutas como aceites de aceites grasos, en contraste con las carotofilas de las hojas. En hongos con los albatros tencinios, filipinoninas, plectonixantinas y pigmentos acetosidos se encuentran principalmente como aceites grasos.

Por muchos años la cascina, el ester glicosídico de la cascina del caroteno, es el único ejemplo de un carotenoides glucosídico. Ahora los pigmentos bacterianos plectonixantinas y 1-cetoplectonixantinas son reconocidos como glucosidos tencinios, con la cascina suministrando un ejemplo de un glucosido piranico y un pigmento de una bacteria halofila.

En relación con los carotenoides en los cuales hay una combinación de una proteína y astaxantina u ocasionalmente algunos carotenoides tal como fucoxantina y luteína fucoxantina se encuentran en asociación con proteínas sin aparente asociación (interacción específica). En plantas es a menudo ya que el carotenoides se encuentran en el color, se encuentran en la forma de los cloroplastos en forma de cromoproteínas.

Grandes cantidades de carotenoides se encuentran presentes en la naturaleza muy fuertemente dispersos y en esta forma, son capaces de cubrir varios colores.

Los carotenoides en naranjas, tomates, zanahorios, son ejemplos bien conocidos. La solubilidad sobresaliente de los carotenoides-proteínas colorantes, o complejos de lipoproteínas naturales dispersables en agua es probablemente debido a su estructura y a la unión con el pigmento a la macromolécula asociada. Pero notablemente pocas conocidas la naturaleza del enlace presente entre carotenoides-proteína.

Esto es aplicable también a los carotenoides-proteínas que contienen proteínas y carotenoides en cantidades estequiométricas y que son extremadamente interesantes en el panorama de colores verdes, azules y otros de estas combinaciones particulares.

En plantas superiores, como presentes en los cromoplastos, como en tales las organelas fotosintéticas, las xantofilas no son esterificadas. En otros los xantofilas (como la xantoxantina), liberadas de la liprodoxina de los cromoplastos son esterificadas, con lo que llegan a ser más lipofílicas. Los carotenoides de las frutas son conjugados con proteínas en algunas especies que contienen grandes cantidades de carotenoides, generalmente predominantemente los carotenos, ejemplo de esto tenemos a la zanahoria, a las papas dulces, los carotenos en la zanahoria están localizados en globos lipídicos o globulos, filamentos o cristales.

Los cromoplastos cristalinos contienen un alto de proteínas, tales, P.V. y fosfolípidos. Se ha demostrado por estudios de microscopía electrónica y microscopía de polarización que los cromoplastos cristalinos contienen inclusiones microcristalinas de lipoproteínas, en las cuales el caroteno sobresale y es característico. Los estudios de la unión de carotenoides a lipoproteínas de cromoplastos en hojas indican una fuerte heterogeneidad que está asociada con el metabolismo heterógeno. En tejidos enteros los carotenoides pueden estar disueltos en grasas.

Las proteínas en los carotenoides están en proporciones estequiométricas como grupos protectores, constituyen un conjunto de interacción de compuestos, siendo que la combinación de un caroteno con una proteína puede llegar a ampliar el rango de colores. A pesar de estas propiedades interesantes, notablemente en poco cantidad de cada uno de estos compuestos. (1) Se han reportado la presencia de este tipo de carotenos con proteínas en tomates, (2) . Según lo cual los complejos proteínicos también pueden ser estudiados en:

Caroteno-proteína vegetal, con una relación estequiométrica entre los carotenos y proteínas como también con las lipoproteínas en la que los carotenoides están asociados al grupo lipídico y en la cual la relación estequiométrica no ha sido probada.

Una propiedad característica de estos tipos de complejos es mostrarla en una modificación importante del espectro de absorción del carotenóide. La mayoría de los complejos de carotenóide-proteína son de una tonalidad azul-verde, cuya absorción máxima principal oscila entre 550-650 m μ , los otros son rojos a naranjos con un máximo entre 490-520 m μ no excepcionalmente, sus máximos son más bajos que los de los carotenóides libres; algunos complejos verdes aparecen por el resultado de un complejo estequiométrico azul en combinación con un carotenóide libre disuelto en un lípido.

El factor arriba discutido, explica que las características de color, su estabilidad y funcionamiento químico depende no solamente de la naturaleza química del carotenóide presente en el alimento, sino del alto grado de distribución fisicoquímica. (11)

1.5. PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS EN LA NATURALEZA.

1.5.1. β -CAROTENO.

1.5.1.1. HISTORIA.

- 1831 Pachenader describe el β -caroteno en la zanahoria (*Fucus carota*).
- 1847 Zeise describe al nuevo pigmento y determina la fórmula empírica del pigmento ($C_{40}H_{56}$).
- 1866 Svanström estudia la estabilidad del pigmento.
- 1900 Willstätter y Sigg identifican plenamente al pigmento encontrado en la zanahoria, establecen la fórmula molecular correcta del β -caroteno ($C_{40}H_{56}$).
- 1928 Tschmeisser, von Chotnolny y Vrabely establecen la presencia de once dobles ligaduras y los dos sistemas de anillos del β -caroteno.
- 1929-31 Parren estudia la constitución del β -caroteno.
- 1932-35 Hurr y Prochman hacen extensiva la investigación del β -caroteno y obtienen los productos de degradación de dicho pigmento, confirman además la fórmula del β -caroteno.

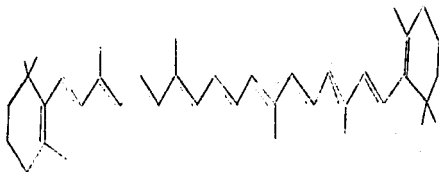
1.5.1.2. DISTRIBUCIÓN EN LA NATURALEZA.

Se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza, tanto en el reino vegetal, como en algunos casos en el animal. Se encuentran en el reino vegetal, en las plantas verdes que contienen clorofila, además de estar juntos vastos pigmentos, se encuentran también acompañados por las xantofilas y frecuentemente por el α -caroteno. Su extracción se puede hacer a partir de: *Arbutus*, *Capsicum annum*, *Capsicum frutescens*, *Capsicum japonicum*, *Citrus vulgaris*, *C. aurantium*, *Calendula officinalis*, *Sacillus lombardii*, *Croceus sativus*,

Custaa salinus, aceite de palma, Torula rubra.

Ademas de estos ejemplos se puede encontrar en la leche humana, en la grasa de la leche, salmón, placenta humana, etc.

1.5.1.3 TOXINA QUÍMICA.



β -caroteno.

1.5.1.4 PAQUETES.

FORMA DE LOS CRISTALES.

Prismáticos (pirrasal)/benzeno y metanol, de coloración violeta oscura. Pómpicos o en forma cuadrática planalíter de petróleo, de coloración roja.

SOLUBILIDAD.

Muy soluble en disulfuro de carbono, benceno y cloroformo, como tambien en éter y en éter de petróleo. Insolubles en metanol, etanol y en agua.

PROPIEDADES ESPECTRALES.

<u>Solvente</u>	<u>Máxima absorción.(nm)</u>
<u>Sulfuro de carbono</u>	<u>570 1.85 1.70 nm</u>
<u>Cloroformo</u>	<u>197 1.66 -- nm</u>
<u>Hexano</u>	<u>177 1.50 1.25 nm (11,34)</u>

COLORACIONES DESARROLLADAS POR EL B-CAROTENO FUENTE A CIERTOS COMPUESTOS QUÍMICOS.

El B-caroteno disuelto en cloroformo y adicionando ácido sulfúrico a dicha solución, da una coloración azul. Si a la solución de caroteno se le adiciona ácido nítrico fumante en lugar de ac. sulfúrico, se obtiene una coloración azul, que se modificara con el tiempo a verde, que además llegara a transformarse hasta una coloración amarillo claro.

Con tricloruro de antimonio da una coloración azul oscura.

Con ácido clorhídrico, éter o metanol no se efectua ninguna coloración. (11,34)

ACTIVIDAD OPTICA.

Ya que el compuesto presenta una forma simétrica, este pigmento no presenta actividad optica.

ORIGEN

Se uvida fácilmente, por lo que debiera evitarse el contacto con el riñón.

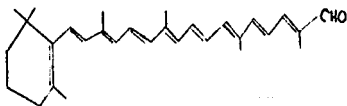
PRINCIPALES FISIOLÓGICAS.

Posee actividad de pro-vitamina A.

1.5.1.5. PRINCIPALES DERIVADOS.1.5.1.5.1 β -AP-8 CAROTINAL (C₄₀H₅₆O).

Este alcohol se obtiene por vía sintética o a partir de la oxidación del β -caroteno con permanganato de potasio.

Se puede encontrar en la naturaleza en la naranja y en la toronjilina, pero se comercializa el pigmento obtenido en forma sintética.

 β -apo-8 carotinal

Proporciona una coloración naranja, de una tonalidad mayor a la que proporciona el β -caroteno. Se encuentra en uso en alimentos en una cantidad no mayor de 15 mg/lb de alimento. Presenta alguna actividad de provitamina A y los cristales son de un color violeta. Al tratar el pigmento con ácido clorhídrico y solución etérea, el pigmento se vuelve más estable, transformándose la coloración a azul. (11,34)

PROPIEDADES ESPECTRALES

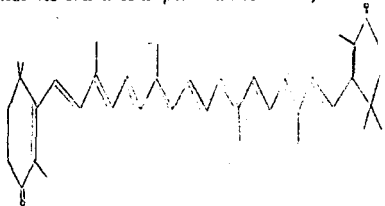
<u>Solvente</u>	<u>Máxima Absorción (mμ)</u>	
<u>Disulfuro de carbono</u>	525	490 nm
<u>Eter de petróleo</u>	521	471 nm
<u>Hexano</u>	508	477 nm

1.5.1.5.2 CANTAXANTINA.

1,7-Diciclo-9-caroteno.

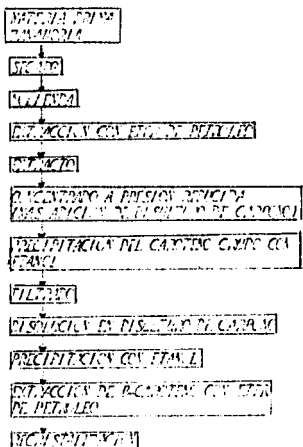
Su uso fue permitido en alimentos desde 1966, al cual quel. se diluyó en una cantidad no mayor de 20 mg/lb de alimento.

Es un excelente colorante en productos de lente, como también en productos secos claros.



1,7-Diciclo-9-caroteno.

1.5.1.6 OBTENCIÓN DEL P-CAJOTE A PARTIR DE LA ZANICOMA.



1.5.2. CRISTALIZACIÓN

1.5.2.1. HISTORIA.

1818 Aschoff estudia el pigmento que se colora al agregar y lo da el nombre de curcuma.

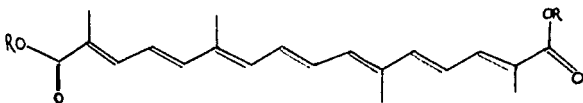
1850-1914 Quilnat, Weiss y Lippert hacen investigaciones sobre la curcuma. Es reconocida su presencia como glucósido.

1927-28 Murray y Salomon elucidan la constitución de la curcuma y curculina.

1.5.2.2. DISTRIBUCIÓN EN LA NATURALEZA.

La principal fuente de obtención de este pigmento es el ajenjol. Se lo encuentra en pequeñas cantidades en *Crocus sativus*, *Crocus albiflorus*, *Falcaria glandiflora*, *Cedrela toona*, *Crocus albus*, *Hydnellum arborescens*, *Veronica plumbea* L.

1.5.2.3. FÓRMULA QUÍMICA.



Curculina R=H

Curcuma R= gentiobiosa

1.5. DEL COMPLEJOS.FORMA DE LOS CRISTALES.

El pigmento es obtenido con anhídrido acético en forma de nubes color rojo.
 La crocina (glucosido de la crocetina), se disuelve en agua dando una coloración rojo
 naranja. En forma cristalina, contiene agua de cristalización, la cual se puede eliminar
 por secado prolongado a 100°C. (134)

SOLUBILIDAD.

La crocetina es soluble en solventes orgánicos, piridina y muy soluble en alcalis dilui-
 dos. La crocina es soluble en agua.

INDICES ESPECTRALES.

<u>Solvente</u>	<u>Índice de absorción. (nm)</u>
<u>Disulfuro de carbono</u>	187 157 116 nm
<u>Piridina</u>	164 136 111 nm
<u>Clorofuro</u>	163 134,5
<u>Hexano</u>	115 130 100 nm (134)

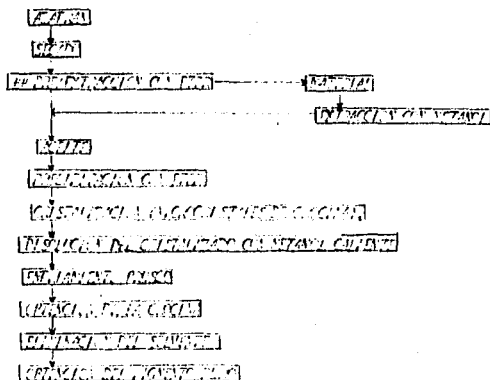
REACCIONES DESARROLLADAS POR CROCETINA FRENTE A COMPUESTOS QUÍMICOS.

En ácido sulfúrico concentrado presenta una coloración azul que luego se multiplica con el
 tiempo a violeta y después a café. No forma coloración con el ácido clorhídrico. (134)

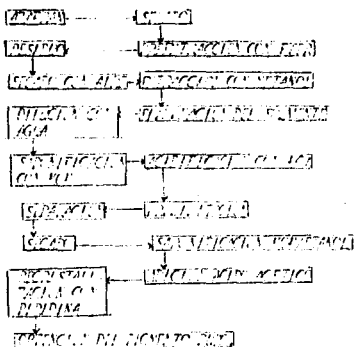
Estabilidad

Extremamente estable al oxígeno en estado sólido.

1.5.2.5.1. OPTIMIZACION DE CRICIMA A PARTIR DEL PLAN DE



1.5.2.5.2. OPTIMIZACION DE LA CXCOTIMA



1.5.2 CRIPTOXANTINA.

1.5.2.1 HISTORIA.

1927 Yarnamoto y Tin obtienen una fitoxantina a partir de *Carica papaya* y proponen el nombre de caricaxantina. La fórmula que le designan a este compuesto fue $C_{47}H_{72}O_4$.

1927 Hain y Guadron obtienen un pigmento polieno a partir de *Chysalis allonzi* y de *Hysalis francetti*. Determinaron el nuevo compuesto con el nombre de criptoxantina.

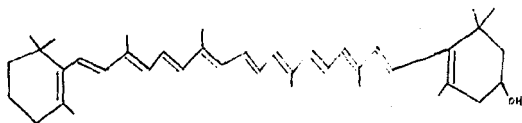
1927 Passon y Schlenz establecieron e identifican a la caricaxantina y criptoxantina, encontrando que se trata del mismo compuesto. Ademas determinan la fórmula correcta propuesta por Yarnamoto y Tin.

1.5.2.2 DISTRIBUCION EN LA NATURALEZA.

La criptoxantina se encuentra presente en el reino vegetal, principalmente en las siguientes vegetales; *Fabustus unalo*, *Capiscum annus*, *Carica papaya*, *Celastrus scandens* L., *Citrus pomoniensis*, *Curcubita pepo*, *Pisopyrus costata*.

Ademas se encuentran en la semilla del hongo, *Guevillae robusta*, *Helianthus annuus*, piel de la naranja, *Tua rana*, *Impatiens*, *Xanthoxanthus phlozi*, *Chysalis allonzi*.

1.5.2.3 ESTRUCTURA QUIMICA.



Criptoxantina.

1.5.2.4. PROPIEDADES.FORMA DE LOS CRISTALES.

Presentan forma de prismas al ser extraídos con una mezcla de benceno-metanol. (34)

SOLUBILIDAD.

Soluble en cloroformo, benceno y piridina, presentando poca solubilidad en etoxi de petróleo metanol y etanol.

PROPIEDADES ESPECTRALES.

<u>Solvente</u>	<u>Máxima absorción (nm)</u>		
<u>Disulfuro de carbono</u>	519	153	457 nm
<u>Cloroformo</u>	497	163	427 nm
<u>Etanol absoluto</u>	186	157	126 nm
<u>Hexano</u>	181	151	127 nm

(11,34)

ACTIVIDAD OPTICA.

No presenta actividad óptica

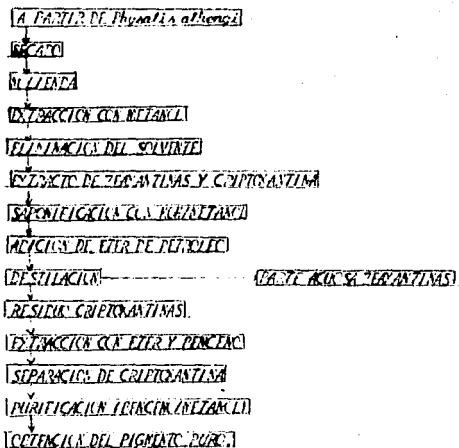
COMBINACIONES DESARROLLADAS CON CIERTOS COMPUESTOS QUÍMICOS.

Con trifeniloxo de antimonio/cloroformo da una coloración azul oscura. (11,34)

PROPIEDADES FISIOLÓGICAS.

No presenta actividad de provitamina A.

OPTENCIÓN DE LA CRIPTOANTINA. 1.5.2.5.



1.5.4. PIXINA.

1.5.4.1 HISTORIA.

1825 Bouissingault es el primer investigador en estudiar a la bixina.

1878 Etti obtiene al pigmento por primera vez en su forma cristalina.

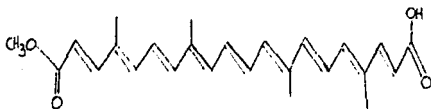
1917 Feiduschka y Ponzaga analizan a la bixina y determinan su fórmula empírica.

1970?? Ihun propone la fórmula estructural de la bixina y esto es confirmado más tarde por Farver a partir de la síntesis del compuesto perhidroxibixina.

1.5.4.2 DISTRIBUCIÓN EN LA NATURALEZA.

Como fuente principal, se encuentra en la planta llamada Pixia wollei L.

1.5.4.3 ESTRUCTURA QUÍMICA.



Bixina.

1.5.1.3. PROPIEDADES.SOLUBILIDAD.

Insoluble en agua, poco soluble en etanol al 95%, soluble en solventes orgánicos.

INDICES ESPECTRALES.

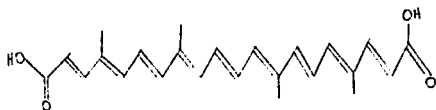
<u>Solvente</u>	<u>Absorción máxima (nm)</u>
<u>Dicloruro de carbono</u>	<u>577,5 692 1572,5 nm</u>
<u>Cloroformo</u>	<u>579 171,5 111, nm (11,30)</u>

COMBINACIONES FISIOLOGICAS CON CIERTOS COMPUESTOS QUIMICOS

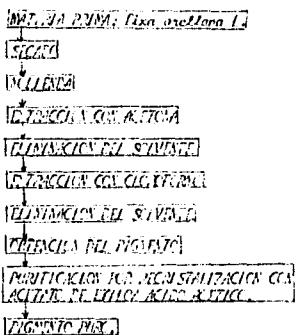
En aceites da una coloración café-amarilla. En alcalis se disuelve dando una coloración café-rojizo, obteniéndose de esta forma la nonixina. (10,30)

1.5.4.5 PRINCIPALES DERIVADOS.

El principal derivado de la bixina, es la nonixina.

Nonixina

1.5.4.6 OBTENCIÓN DE LA PINNA A PARTIR DE *Riza orollana* L.



1.5.5. ZERANTINIS.

1.5.5.1. HISTORIA.

1929 Kuhn, Salazar, Melillo obtienen una nueva fitocantina a partir del raíz, denominando a este producto con el nombre de zeaxantina.

1931-32 Kuhn estudió la constitución de la zeaxantina.

1.5.5.2. DISTRIBUCIÓN EN LA NATUREZA.

Se encuentra ampliamente distribuido en el reino vegetal.

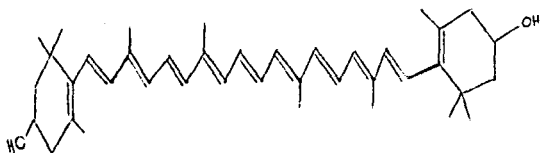
Se encuentra, ocasionalmente junto con otros pigmentos, principalmente en roseta con la clorofila y con otros pigmentos carotenoides, como por ejemplo con el *B-caroteno*.

Se puede encontrar en: *Capsicum annuum*, *Capsicum frutescens*, *Colostrus scardens*, *Citrus aurantium*, *Zea mays*, clara de huevo, *Stylypococcus aureus*, *Viola tricolor*.

Contenido de zeaxantina en varias plantas: (11)

	Cantidad	Cantidad de zeaxantina
raíz	100 kg	100-300 mg
<i>Physalis</i>	1 kg	6 mg
<i>Fraxinus europaeus</i>	1 kg	300 mg
<i>Ipseum latifolium</i>	1 kg	100-500 mg
<i>Lychnis abnancida</i>	1 kg	75 mg

1.5.5.3 ESTEROS Y UNIDOS



Terrestre

1.5.5.4 PROPIEDADES.

FORMA DE LOS CRISTALES.

Damos nombre por cristalización con etanol. Cristales planos de coloración amarilla obtenidos al cristalizar con metanol. (10,30)

SOUBILIDAD.

Poco soluble en metanol, insoluble en hexano y éter de petróleo. Muy soluble en éter, cloroformo, disulfuro de carbono y piridina.

Forma suspensión en ácido acético glacial, la cual se hace más homogénea por adición de hexano.

PROPIEDADES ESPECTRALES.

<i>Solvente</i>	<i>Absorción máxima (nm)</i>		
<i>Dióxido de carbono</i>	517	467	450 nm
<i>Cloroformo</i>	495	467	470 nm
<i>Etol</i>	487	451	477,5 nm
<i>Metanol</i>	483,5	451,5	471,5 nm (1,34)

ACTIVIDAD ÓPTICA

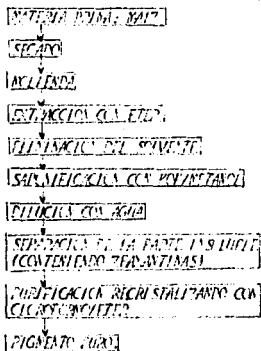
Ópticamente inactivo

COMBINACIÓN FORMADA CON CIERTOS COMPUESTOS QUÍMICOS.

Con ácido sulfúrico concentrado da una coloración azul, con tricloruro de antimonio da una coloración azul más intensa. (34)

PROPIEDADES FISIOLÓGICAS.

No presenta actividad de provitamina A.

1.5.5.5. OBTENCIÓN DE ZAFIRANTINA A PARTIR DEL N°17.

1.5.6. CAPSANTINA.

1.5.6.1. HISTORIA.

1817 Reacamat investiga sobre los pigmentos de paprika

1869 Thalichum relaciona los pigmentos de la paprika con los carotenoides, confirmando esto posteriormente Fabst y Fhol.

1913 Algunos investigadores encuentran relación entre el licápono y la paprika.

1927 Technieser y von Chulnohy obtienen los pigmentos en forma cristalina a partir de Capsicum annuum. Propusieron el nombre de capsantina.

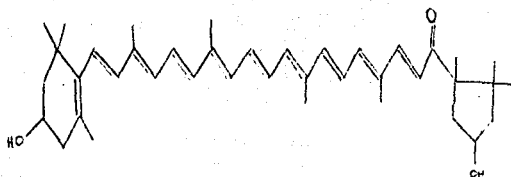
1927-8 Technieser y Farrer elucidan la constitución de la capsantina.

1.5.6.2. DISTRIBUCIÓN EN LA NATURALEZA.

En paprika y chiles pimientos rojos, mas por su alto contenido de pigmentos, que por su comercibilidad, son ahora utilizados.

Entre los pigmentos que se encuentran presentes en estas vegetales tenemos: β -caroteno, capsorubina, capsantina, criptomantina, criptocapsantina, epóxido de luteína, xantoxantina, xantoxantina y xantoxantina.

1.5.5.2 ESTRUCTURA QUÍMICA.



Capsaicina.

1.5.6.4 PROPIEDADES.

FORMA DE LOS CRISTALES.

En disulfuro de carbono forma cristales planos de color rojo-carmin. En metanol forma prismas. (34)

SOLUBILIDAD.

Alta solubilidad en acetona y cloroformo, menos soluble en metanol, etanol y presenta insolubilidad en disulfuro de carbono.

COLOREACIÓN FORMADA CON CIERTOS COMPUESTOS QUÍMICOS.

Con clorofórmico/ácido sulfúrico concentrado se desarrolla una coloración rosá claro. Con tricloro de etilénico/clorofórmico se desarrolla la misma coloración, y con bifeniloleno se desarrolla coloración roja. (34)

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS.

<u>Solvente</u>	<u>Índice de refracción (n_D)</u>	
<u>El sulfuro de carbono</u>	1,63	20°C
<u>Benceno</u>	1,50	20°C

(11,84)

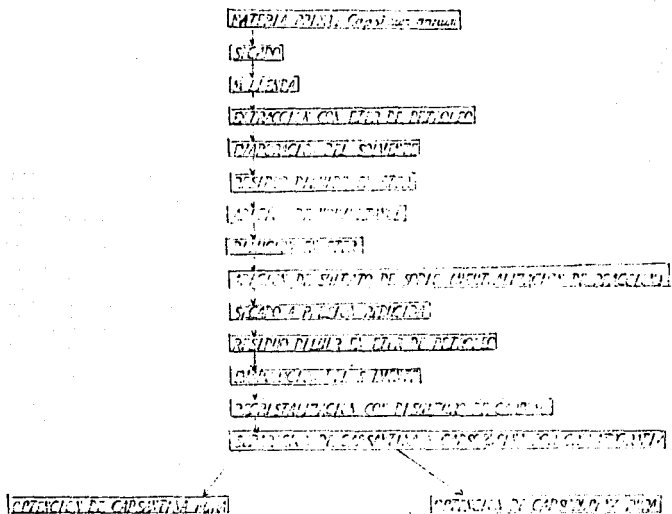
ACTIVIDAD ÓPTICA.

Molécula a simétrica, presenta actividad óptica.

PROPIEDADES FISIOLÓGICAS.

No presenta actividad de provitamina A.

1.5.6.3. OBTENCIÓN DE CAPSULTAS Y CAPSULAS A PARTIR DE CAPSULAS DE PASTA

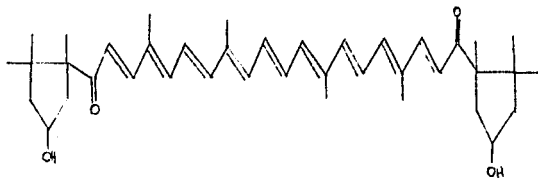


1.5.7. CARACTERÍSTICAS.1.5.7.1. HISTORIA.

1937: Teobaldo y von Chetulsky obtienen el pigmento puro durante la obtención de la capsaicina por cromatografía.

1.5.7.2. DISTRIBUCIÓN EN LA NATUREZA.

Se encuentra exclusivamente en Capsicum annuum.

1.5.7.3. ESTRUCTURA QUÍMICA.Compuestos.

1.5.2.4. PRODUCTOS.

FORMA DE LAS CENizas.

Cristales planos, con frecuencia presentan una coloración roja. Con el sulfuro de carbono presentan un furo de color rojo. (30)

SOLUBILIDAD.

Es soluble en alcohol y acetona. Presenta poca solubilidad en éter y benceno, así como en el sulfuro de carbono. Es insoluble en agua de potasio.

ANÁLISIS ELEMENTAL.

Sulfuro	1.00	1.00	1.00	
Benceno	1.00	1.00	1.00	
Sulfuro de carbono	1.00	1.00	1.00	(10, 30)

1.5.2.5 OBTENCIÓN DE LA CARBONAZO.

Ver método de obtención de carbonazos. (pag. 30).

1.5.2. UCOYBIC1.5.2.1. HISTORIA

1897 *Bohl* se refiere al licopeno en pigmentos vegetales extraídos a partir de *Tamus cucullata* L. el cual lo identificó como licopeno.

1875 *Wittmolt* obtiene licopeno a partir del tomate.

1902 *Shantz* obtiene licopeno y derivados del tomate y diferencia a este pigmento a partir de su espectro de absorción.

1910 *Wittmolt* y *Fischer* determinan la fórmula molecular correcta de licopeno ($C_{110}H_{166}$).

Además avanzaron al licopeno como un nuevo isoprenoide.

1918-21 *Harner* describe la constitución del licopeno

1932 *Phun* y *Gambrova* llevaron cabo la oxidación del licopeno en sus condiciones hasta obtener los productos de oxidación del mismo, confirmando con esto la fórmula propuesta y su constitución química.

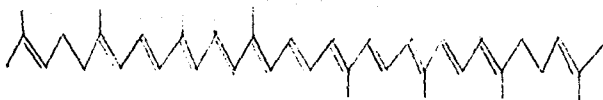
1.5.2.2. DISTRIBUCIÓN EN EL REINO VEGETAL

Investigaciones a escala de cromatografía para separar los pigmentos del tomate, han demostrado que este producto posee una buena concentración de pigmentos.

Además del tomate, existen otras vegetales que poseen el licopeno, entre estas tenemos a los siguientes: *Helianthus annuus*, *Prunus cerasifera*, *Citrus vulgaris*, *Citrus decumana*, *Cucurbita* spp., *Saccharum spontaneum*, *Saccharum officinarum*, *C. officinarum* y en el algas.

Contenido de pigmentos en tomates. (6)

<u>Pigmentos</u>	% de pigmento/100 g de fruto fresco				
<u>Lycopeno</u>	Fruto verde	0,14%	Fruto maduro	0,81%	Fruto 7,8%
<u>Carotenos</u>	" "	0,16%	" "	0,12%	" 0,2%
<u>Xantofila</u>	" "	0,01%	" "	0,01%	" 0,0%

1.5.8.3 ESTRUCTURA QUÍMICA.Lycopeno

1.5.3.6. DIFERENCIAS.FORMAS DE CRISTALIZAS.

Con disulfuro de carbonilo-etanol se obtienen cristales planos color rojo. Con etilo de pectatos son de una forma plana alargada, caracterizada por presentar como prismas de color rojo-oscuro. En patas presentan una interacción catil-reflejo. A diferencia de los demás carotenoides, el licopeno presenta un testeo retílico por difracción de rayos X. (30)

SOLUBILIDAD.

Es soluble en etanol caliente, benceno caliente, cloroformo caliente y disulfuro de carbono. Algo soluble en etanol frío, etanol, benceno frío y cloroformo frío.

INDICES DE REFRACCIÓN.

Solvente	Medida a 20°C. (30)		
Disulfuro de carbono	1.46	1.57	1.77 nm
Cloroformo	1.47	1.56	1.73 nm
Benceno	1.50	1.55	1.75 nm
Etilo de pectatos	1.46	1.57	1.77 nm
Etanol	1.43	1.51	1.67 nm

COMPORTAMIENTO EN CLASIFICACIONES.

En disulfuro de carbono de una sola parte que en las patas. En etilo rojo-agudado. En etanol amarillo oscuro. En patas, reflejo caracterizado que indica. Con patas interacción frente a color rojo. (30)

PROYECTO EDUCATIVO

No posee actividad de proyección a:

1.6. CAROTENOIDES CONSERVADOS.

1.6.1. GENERALIDADES.

Dadas las restricciones actuales en el uso de ciertos colorantes sintéticos, existe el recurso de los colorantes naturales para reemplazar el uso de aquellos colorantes sintéticos que han sido prohibidos en el procesamiento de alimentos, entre los colorantes naturales más importante tenemos al grupo de los carotenoides.

Desde el punto de vista industrial los carotenoides son los primeros pigmentos naturales que son sintetizados, esto ocurre en el año 1930, cuando Roche sintetiza el β -caroteno; más tarde serían sintetizados también el Apocarotenal (1950), y la Cantaxantina (1960).

Cabe hacer mención que no todos los carotenoides disponibles en el mercado son de origen sintético; algunos de ellos son extraídos de las fuentes naturales que los contienen.

Por tal razón primero presentaremos, en una tabla, los carotenoides de origen sintético disponibles en el mercado actualmente, así como posteriormente, presentaremos los carotenoides de origen natural presentes en el mercado de los colorantes para alimentos.

1.6.2 CAROTENOIDES DE ORIGEN VEGETAL (LICHENS Y ALGAS VERDES).

<u>Producto</u>	<u>Presentación</u>	<u>Usos recomendados.</u>
<i>β-caroteno</i>	<i>Solución (en aceite grado alimenticio)</i>	<i>Para colorear bebidas carbonatadas, margarinas, dulces y caramelos.</i>
<i>β-caroteno</i>	<i>Polvos</i>	<i>Recomendado en alimentos base seca, bebidas en polvo, bebidas líquidas, helados de crema, sorbetes, dulces y caramelos.</i>
<i>Apocarotenal</i>	<i>Solución (en aceite grado alimenticio).</i>	<i>Para ser usado en aderezos, grasas procesadas, bebidas carbonatadas, dulces y caramelos.</i>
<i>Cantaxantina</i>	<i>Solución (en aceite grado alimenticio)</i>	<i>Para productos de tomate o donde se quiera imitar al mismo, para ser usado también en la coloración de bebidas líquidas, helados de crema, sorbetes, aderezos para ensaladas, dulces y caramelos.</i>

Dependiendo de la cantidad empleada de estos tres productos, se obtienen coloraciones que van del amarillo al café-rojizo.

Estos productos, además de los usos recomendados, tienen una aplicación amplia en productos lácteos (como mantequilla, queso, yogurt, etc), así como en la coloración de aceites comestibles.

Los productos en polvo, para un mejor aprovechamiento del mismo, se recomienda disolverlos previamente en aceite grado alimenticio, siendo estos colorantes altamente solubles en aceites y grasas. (4, 5, 50, 51, 64, 70)

Los productos en polvo pierden estabilidad por abajo de los 15°C , pero desafortunadamente son inestables en presencia de la luz y el aire.

El β -caroteno, en nuestro país, no se encuentra restringido su uso, pero tanto en el aproximadamente como en la cantidad se debe tener la precaución adecuada, el primero no debe excederse su uso en 15 mg/dl de alimento, y el segundo queda restringido su uso en una dosis fijación no superior a 20 mg/dl de alimento.

Existen las compañías que producen carotenoides sintéticos, ellas son: MTJ y la casa Roche.

1.6.2 CANTIDADES DE ORIGEN NATURAL.

<u>Producto</u>	<u>Presentación</u>	<u>Fuente de obtención</u>	<u>Usos</u>
β -caroteno	Solución (en aceite grado alimenticio)	Obtenido de la alga <i>Dunaliella salina</i> .	Para margarinas, aceites, salmas, productos horneados, productos lácteos, dulces y caramelos.
β -caroteno	Solución (en aceite grado alimenticio) además de disponible en pasta emulsión y en capsulas.	Obtenido de la semilla de palma.	Recomendado en productos lácteos, sopas, bebidas no alcohólicas, dulces y caramelos.

Estos productos tienen una gran estabilidad en un rango de temperaturas que van desde los 10°C hasta los 15°C, pero desafortunadamente, al igual que los sintéticos, presentan una gran inestabilidad al aire y a la luz.

Según la cantidad usada, se pueden lograr coloraciones que van del amarillo claro al anaranjado.

Desde de las compañías que comercializan estos productos, se encuentran: Lion Corp., y Warner Jenkinson. (44,30,51,10)

<u>Producto</u>	<u>Presentación</u>	<u>Fuente de obtención</u>	<u>Usos</u>
Anato	Solución nueva atenciona. En polvo. En Solución grado comercial.	Se obtiene de la semilla de <i>Papa orollana</i> L.	Para ser usado en productos farmacéuticos, bebidas, helados, dulces, caramelos y otros platos de la cocina.

El color que se puede lograr con este producto, varía de un rojo, o amarillento a anaranjado.

<u>Producto</u>	<u>Presentación</u>	<u>Fuente de obtención</u>	<u>Usos</u>
Anato/cucurbitina	Solución que contiene extracto de anato, extracto de calabaza, aceite vegetal, PVA, PVP, propilenglicol, propileno glicol. Esta mezcla es utilizada en alimentos para jarros. Además está disponible en solución que contiene extracto de anato, extracto de calabaza, propilenglicol, agua y diacetatos de sodio de potasio.	Se obtiene de la semilla de anato y de la de calabaza.	Para ser usado en la coloración de productos farmacéuticos, pastas, helados, caramelos, bebidas, etc. como en bebidas líquidas. También puede ser usado en caramelos, pastas, helados, dulces, caramelos.

La mezcla de estos pigmentos cumple el rango de coloración que se puede lograr, en que pueden obtenerse coloraciones que se encuentran en el rango *Colorante alambrado verde-nausea claro-café rojo*. (61,62,63,64)

<u>Inactivo</u>	<u>Presentación</u>	<u>Fuente de obtención</u>	<u>Usos</u>
Coloración de paprika.	Solución que contiene: aceite vegetal, alcohol y una de paprika, pigmento natural soluble en agua.	Se obtiene a partir de la paprika.	Para colorar productos lácteos, panadería y en condimentos para quesos.
Coloración de paprika o caroteno de curcuma	Solución que contiene: coloración de curcuma, coloración de paprika y aceite vegetal natural.	Se obtiene a partir de paprika y curcuma.	Para ser usado en productos de panadería, pastas, dulces, helados, coloración de cereales.

Estos colorantes pueden proporcionar coloraciones que van del anaranjado al rojo. (11)

1.6.1 ESTABILIDAD Y CARACTERÍSTICAS FÍSICAS.

Los amatenoides comerciales en general, presentan rangos de pH de estabilidad del color que se manejan entre 7.0 a 8.0.

Existen además, productos especiales que pueden tener rangos de pH de estabilidad entre los 4.0 a 12.0.

Presentan buena estabilidad a temperaturas no superiores de 100°C , y al igual que con respecto de los productos de estabilidad de pH , existen algunos que soportan temperaturas superiores a los 100°C .

Con desgracia estos productos presentan inestabilidad al aire y a la luz.

Las concentraciones de uso son bajas, dando buenos resultados en rangos que van de 0.001% hasta la 1.0%, aunque cabe señalar que dicha concentración depende del color que se desee lograr. (26,27)

CLOROFILA

2.1. GENERALIDADES

El color de las plantas superiores se debe principalmente a los pigmentos llamados clorofilas, que se localizan en los cloroplastos de dichos organismos, en otras (en las plantas de las altas praderas y rojas, combinándose con carotenoides y xantofitas), así como en las protoplastas de las algas azules.

Frecuentemente se aplica el nombre de clorofila a la mezcla de clorofila a y b, pues siempre se presentan juntas o comúnmente a la mezcla de dichas clorofilas y a los pigmentos que se presentan en la mayoría de los casos asociados a ellas (principalmente los carotenoides).

Se han descrito numerosas clorofilas, como ejemplos tenemos a las denominadas a, b, c y d; las bacterioclorofilas a y b; y las cianobium clorofilas. (36)

En los alimentos, interesan principalmente las clorofilas a y b, que en las plantas superiores se encuentran en una relación aproximada de 3:1. Estas clorofilas, como ya se ha mencionado, se localizan dentro de los cuerpos plastidos, denominados cloroplastos, de las hojas principalmente.

La estructura de los cloroplastos es perfectamente ordenada y al microscopio aparecen como cuerpos verdes en forma de discos, de 5-10 micrometros de largo y de 1-2 micrometros de espesor. Dentro de los cloroplastos hay muchos cuerpos menores, llamadas grana, de 0.02 micrometros a 2 micrometros de diametro, compuestas de laminillas cuyo tamaño oscila entre 0.01 a 0.02 micrometros. (36)

El material que rodea a cada grana es el estroma.

Las moléculas de clorofila están situadas en las laminillas y se encuentran estrechamente uni-

das a lípidos, proteínas y lipoproteínas. Ambos granos se mantienen unidos en conjunto, por mutua atracción y por la afinidad de cada molécula de fitol de la "cola", por los lípidos y la de cada molécula hidrófoba del anillo porfirínico por las proteínas. Así, dentro del cloroplasto, las clorofilas se hallan entre una capa de proteínas y lípidos con un carotenoide situado a lo largo de la cadena fitol de la clorofila.

2.2 ESTRUCTURA QUÍMICA.

Al estudiar las clorofilas, se ha de definir previamente su estructura y establecer la correspondiente terminología química. Con el paso del tiempo se ha cambiado y revisado la terminología empleada y se ha sugerido una nomenclatura especial que se ha aceptado universalmente. A continuación se efectúa una clasificación simplificada de la terminología que puede ayudar a comprender esta parte de la química de las clorofilas. (10,36)

- a.-) Píxelol: Uno de los cuatro componentes cíclicos del núcleo porfirínico.
 - b.-) Porfirina: El esqueleto tetrapirrólico completamente conjugado, constituido por cuatro anillos pirrólicos unidos por cuatro puentes metílicos.
 - c.-) Porphirina: En la química de la clorofila, se supone que el término porfirina incluye ya todos los tetrapirroles afines completamente conjugados. Un compuesto afín es la porfina, sustituible por grupos diferentes como metilo, etilo o vinilo.
- Las restantes subclases de porfirina se relacionan con el grado de oxidación de este compuesto. Así, las di-, tetra-, o hexahidroporphirinas se originan cuando la reducción sólo se produce en la periferia de los anillos pirrólicos. Cuando la reducción ocurre en los carbonos metílicos, se forman unos compuestos denominados porfirinógenos.

d.-) *Clorina*: *Dihidroporfirinas*.

e.-) *Furbina*: *Porfirina*, que además contiene un anillo C_9-C_{10} .

f.-) *Forbida*: Todas las porfirinas existentes en la naturaleza poseen un residuo propiónico ácido en posición 7. En las clorofilas, esta posición se halla esterificada por una larga cadena alcohólica (*fitol* o *farnesol*). La estructura correspondiente, con un ácido libre, se denomina *forbida* y contiene magnesio.

g.-) *Fitol*: Alcohol de 20 carbonos con una cadena isoprenoide.

h.-) *Clorofila a*: Es un esqueleto con Mg^{2+} de estructura tetrapirrólica, con grupos metilo en las posiciones 1, 3, 5 y 8; vinilo en la 2; etilo en la 4; propionato esterificado con un alcohol fitílico en la 7; ceto en la 9 y carbonoxilo en la 10. Corresponde a la siguiente fórmula empírica $C_{55}H_{72}MgN_4O_6$ (Figura 2).

i.-) *Clorofila b*: La clorofila b posee la misma configuración que la a, salvo que en la posición 2 existe un grupo formilo en lugar de metilo. Tiene la siguiente fórmula empírica $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$ (Figura 2).

j.-) *Fosfitina a*: *Clorofila a* sin magnesio.

k.-) *Fosfitina b*: *Clorofila b* sin magnesio.

l.-) *Clorofilida a*: *Clorofila a* sin fitol.

m.-) *Clorofilida b*: *Clorofila b* sin fitol.

n.-) *Fosforbida a*: *Clorofilida a* sin magnesio.

ñ.-) *Fosforbida b*: *Clorofilida b* sin magnesio.

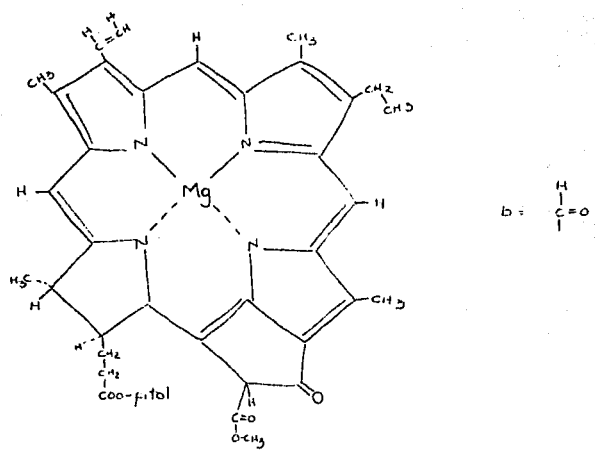


Figura 3. Estructura de la Clorofila a. La estructura de la clorofila b, solo se diferencia de la estructura de la a, por el grupo unido a la posición 3, existe un grupo formilo (Clorofila b) en lugar de uno metilo (Clorofila a). (79)

2.3 PROPIEDADES FISICAS.

La clorofila a y la feofitina a son solubles en alcoholes, éter, benceno y acetona.

En estado puro, solo son ligeramente solubles en éter de petróleo. Son insolubles en agua. Las clorofilidas y feoforbidas, que son las imágenes de las clorofilas y feofitinas, respectivamente, carecen únicamente de la cadena fitol y son, por lo general, insolubles en aceites y solubles en agua. (38)

2.4 PROPIEDADES EN SU ESPECTRO DE ABSORCIÓN.

Los espectros de absorción de todas las pigmentas derivadas de la porfirina básica, o estructura porfirínica, se caracterizan por un número de bandas relativamente pronunciado en la región del violeta o violeta cercano, así como en la región del amarillo, rojo, o en el infrarrojo cercano. La presencia de las bandas en la región del violeta o violeta cercano denominadas bandas Soret, indican que no se ha producido la rotura de la estructura porfirínica básica.

La clorofila es liposoluble, las soluciones vistas a la luz, son de color verde esmeralda mientras que con la luz reflejada presentan una fluorescencia de color rojo sangre, debido a la capacidad de este pigmento de transformar las radiaciones de la zona del azul al violeta en radiaciones rojas. (39)

2.5 ALTERACIONES DE LAS CICLIFILAS FRENTE A COMPUESTOS PRESENTES EN LOS ALIMENTOS.

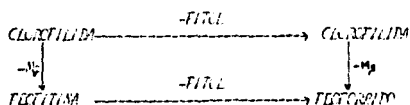
Hay muchos procedimientos de índole química para producir la alteración de las clorofilas

pero durante la obtención de alimentos procesados, la alteración más frecuente que sufre la clorofila es la feofitización, debido a que el magnesio central queda reemplazado por hidrógeno con la consiguiente formación de feofitinas de color pardo oliváceo. Resulta difícil explicar el brusco cambio de color de las clorofilas verdes al pardo oliváceo oscuro de las feofitinas, por simple visualización del reemplazamiento del magnesio por el del hidrógeno. La fórmula estructural de la feofitina se suele representar de esta manera, aunque parece probable que también se produzca algún cambio en la estructura de resonancia de la porfirina.

Las clorofilidas son verdes, se forman por eliminación de la cadena fitol, presentan prácticamente las mismas propiedades espectrales que las de la clorofila, aunque son más solubles en agua. Por eliminación del magnesio, las clorofilidas se originan las correspondientes feoforbidas, cuya coloración y propiedades son análogas a la de las feofitinas. (10)

Estas afinidades se presentan en el siguiente esquema:

Figura 4



Debido a los grupos funcionales laterales de las clorofilas, pueden producirse muchas otras reacciones, oxidación del anillo isocólico, para formar clorofilas atomerizadas, y la rotura del anillo tetrapirrólico puede originar productos finales incoloros.

Durante el procesamiento de los alimentos es probable que estas reacciones se desarrollen en pequeñas proporciones, si se compara con la reacción de fosforilización. Además de estas reacciones naturales que pueden sufrir las clorofilas, se pueden inducir otras, la principal de estas reacciones es sin duda la eliminación del magnesio, ya sea siendo sustituido por hidrogeno o por otro metal (por hierro o por cobre).

El magnesio se puede separar de la molécula de clorofila por la acción de soluciones diluidas de acidos fuertes, obteniéndose así las dos fosfitinas a y b, que dichos productos no presentan fluorescencia.

Además degradando a la molécula de clorofilina, llegando a la subsecuente formación de la etiofilina (todavía contiene magnesio pero ya no presenta carboxilos), y sustrayendo a esta última el magnesio por acción de soluciones diluidas de acidos fuertes se obtiene la etiopioxilina. (6)

Como hemos visto, existen factores que pueden hacer fácilmente alterable a la estructura de la clorofila, y además de estos factores se pueden sumar tambien otros quimicos como los acidos (nombrados en la sustitución del magnesio), hidrogenperóxidos, oxígeno, clorofilinas (en gomas presentes en los vegetales verdes), irradiación y procesamientos termicos.

Es deseable mantener el color verde de los vegetales, se les puede adicionar algunas sales a los vegetales previa procesamiento, para mantener el color de verde, en algunos casos la adición de carbonatos produce pH alcalino y dato que la clorofila es mas estable a pH alcalino resiste mas los tratamientos termicos a los que va sometido, pero esta practica es poco recomendada ya que algunos vitaminas hidrosolubles (Lisina y acido ascorbico) se destruyen fácilmente en condiciones alcalinas. (6)

No solo estos compuestos se ven afectados, además los polimerizatos estructurales se dañan a condiciones alcalinas y cationes divalentes.

La adición de cloruro de zinc utilizado durante los tratamientos termicos previene la perdi

da del color de las frutas y vegetales, debido a la formación de un complejo zinc-clorofila. Además de esta adición de sales, se utilizan tratamientos térmicos de alta temperatura corto tiempo conserva mas el color, por ser menos dañada la clorofila. (3)

2.6 CLOROFILAS COMERCIALES.

Como se ha mencionado, la clorofila da el color a las plantas verdes, y a algunos vegetales, por lo que comercialmente este pigmento se extrae de dos fuentes vegetales que lo contienen; estas fuentes son: la alfalfa y los pastos verdes, cuyo proceso de extracción es el mismo para las dos fuentes.

La clorofila es recuperada de estas dos materias primas por extracción de alcohol o acetona; la materia prima que se utilice deberá ser previamente deshidratada, se espolvorea y se lleva a cabo la extracción con la subsecuente eliminación del solvente por evaporación; el extracto inicial de color vivo nocivo es una mezcla de pigmentos de los cuales se encuentran los siguientes:

CLOROFILA a 60%

CLOROFILA b 25%

XANTOFILAS 10%

CAROTENOS 5%

En 1909 Willstatter encontró que la clorofila era un éster de clorofilina con un fitol y podía saponificarse por alcalis para dar un compuesto nitrogenado llamado leofitina y un alcohol libre insaturado llamado fitol, método por el que se obtiene la clorofila comercialmente.

El color final de la clorofila obtenida depende de la naturaleza del elemento coordinado unido a ella, durante la reacción de obtención, los ácidos naturales presentes en la materia prima provocan la sustitución del magnesio por el hidrógeno, formando así la feofitina que tiene poco color llamativo, por esto es necesario introducir a la molécula cobre que al unirse a la feofitina da una coloración verde brillante, dicho color formado es el que tendrá el producto final.

El cobre debe encontrarse en forma iónica para poder ser introducido a la molécula, pero su dosificación se encuentra limitada por la FAO/WHO , la cantidad no deberá sobrepasar los 220 mg/kg , esta cantidad puede verificarse por técnicas analíticas como: Espectrometría de absorción atómica.

La clorofila comercial obtenida es soluble en etanol al 95%, además de ser soluble en solventes orgánicos, además de grasas y aceites, pero insoluble en alcohol diluido y agua.

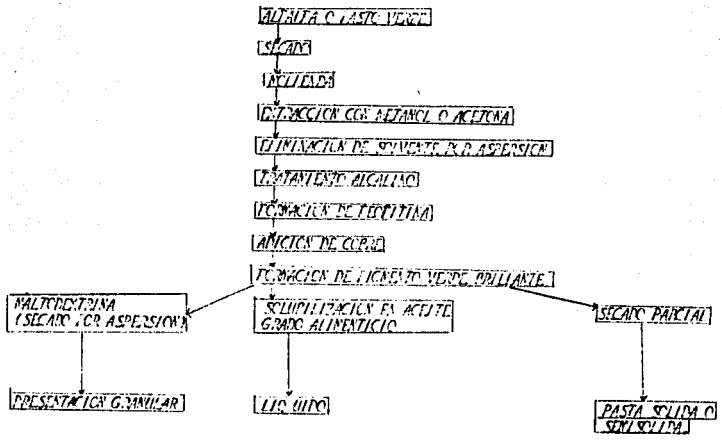
Cuando la clorofila es hidratada con alcalis en aceites, los grupos fitol y metanol son removidos y son formados las clorofilinas, que presentan una propiedad distinta a las clorofilas, estas son solubles en agua por lo que pueden ser separadas de este forma para ser comercialmente disponibles en forma de sales de sodio, potasio o calcio.

Existe una amplia variedad de clorofilas no cobrizadas, cobrizadas y clorofilinas en el mercado en diferentes presentaciones: semisólidas, pastas, arenulares, líquidas o polvos.

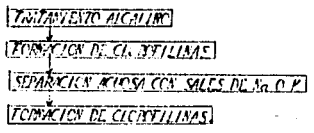
El poder tintórico o valor del color de los productos de clorofila son determinados por evaluación de conjuntos de color azul y amarillo de una solución de estos en un tintorero de lavaband. La clorofila no es estable al medio ácido, ya que esta ocasiona precipitación del pigmento, en cambio la clorofila es estable a pH alcalino o neutro.

El uso de la clorofila en alimentos es amplio, ya que este pigmento puede llegar a naturales alimentos cuya base sea agua o grasa, entre los más recomendados tenemos: dulces, vegetales, pastas de panadería, sopas, gelatinas, caramelos, etc. (3)

2.7 PROCESO DE OBTENCIÓN DE LAS CICLITINAS CIRCULARES.



Haciendo una modificación en el tratamiento alcalino.



FLAVONOIDES.

3.1 GENERALIDADES.

Los flavonoides constituyen una clase de pigmentos diferentes, muy difundidos en la naturaleza y con estructura química similar a la de las antocianinas.

Estos pigmentos son una serie de compuestos fenólicos glucosídicos, solubles en agua, que tienen, la mayoría de ellos, una estructura básica común constituida por un esqueleto de 15 carbonos (figura 1, (103)).

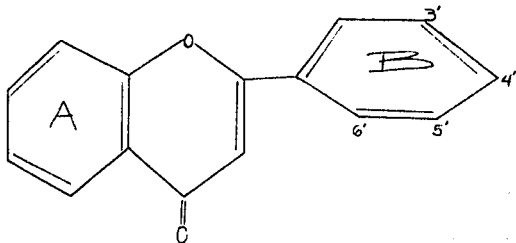


Figura 1. Flavona o 2-fenil cromona.

3.2 CLASIFICACION DE LOS FLAVONOIDES.

Dentro de los flavonoides se agrupan varias clases de compuestos que difieren unas de otras solo por el estado de oxidación en la posición del carbono 2. Existe un número limitado

de estructuras, como se puede apreciar en la tabla

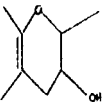
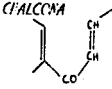



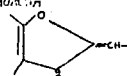

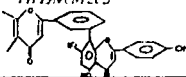


Uno de los principales grupos, es el de los flavonoles, como es el caso del hampefort, quecicitina y moscicina. (figura 5). Otro grupo menos corriente es el de las flavonas, como la apigenina, luteolina y tricetina. (figura 6). Observee la similitud con las estructuras de la pelargonidina, cianidina y delphinidina (ver estructuras químicas de antocianinas, capítulo 4). (23)

Se conocen otras 60 aplicaciones basadas en derivados hidrati y metoxi de las estructuras de las flavonoles y flavonas. Existen además, otros cinco grupos secundarios: las claseonas, auronas, las flavononas e isoflavonas y las biflavonilos. (figura 7). (23,10,14)

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

79

Tabla #2 Clasificación de las flavonoides. (1)

<u>GENERO</u>	<u>ESTRUCTURA</u>	<u>GENERO</u>	<u>ESTRUCTURA</u>
FLAVONOL		CHALCONA	
FLAVANOLA		ISOFLAVONA	
FLAVONA		AURON	
FLAVANOL		PIFLAVONOLS	
DIFLAVONOL		DIFLAVONOL	

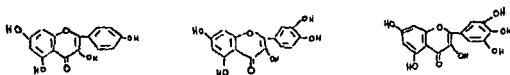


Figura 5 . Paempferol, quercetina y ruscetina. (14)

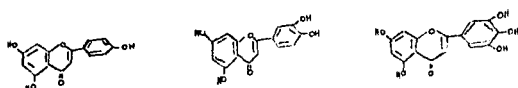


Figura 6 . Apigenina, luteolina, y luteolina. (14)

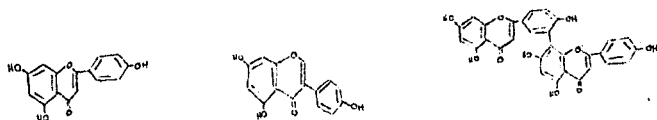
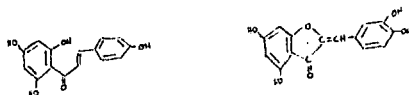


Figura 7 . Chalconas, auronas, flavononas, isoflavonas y bioflavononas. (14)

3.3 COMPOSICIÓN DE LOS FLAVANÓIDES.

Los compuestos hidroxilados de esta clase se distinguen entre sí, por el número y orientación de los grupos hidroxilo y metoxilo que se encuentran arreglados de acuerdo a patrones restringidos en las moléculas de flavonoides.

En el anillo A (figura¹), la mayoría de los grupos hidroxilo están en las posiciones 5 y 7 o solo en 7 y generalmente no metilados.

En el anillo B (figura²), se encuentran uno dos o tres grupos hidroxilo o metoxilo en las posiciones 2', 4' y 5'. En la mayoría de los casos los compuestos flavonoides acostumbran presentarse en forma de glucosidos en las vegetales, esto es, uno o más de los grupos hidroxilo están unidos en forma hemiacetal con un azúcar (glucosa, ramirosa, galactosa, xilosa, apioasa, o ácido glucurónico). La sustitución se efectúa en varios puntos, pero las posiciones 7, 5, 4', y 3 son las comunes.

A diferencia de las antocianinas, la posición de sustitución más frecuente es la 7, debido a que tienen el grupo hidroxilo más ácido. Los compuestos flavonoides también admiten sustituciones acilo, de modo análogo a las antocianinas.

Los compuestos flavonoides, algunos poseen glucosa que se halla unido por un enlace carbono-carbono en posición 6 u 8, estas compuestas son del todo resistente a la hidrólisis ácida y aunque no son exactamente glucosidos, sus propiedades son muy afines. Los dos componentes más frecuentes son la viterina y la isoviterina. (10)

La presencia de azúcares en la molécula da cierta solubilidad a los flavonoides dentro de la savia celular. Los azúcares encontrados, como anteriormente se han descrito, incluyen simples hexosas; pentosas (monosacáridos), alenos D y tri sacáridos (diosas y trisacáridos respectivamente) siempre combinados en carbono uno y generalmente por una unión B. (10)

En algunas casos pueden estar sustituyendo más de un grupo hidroxilo dando diuronosidos.

La D-glucosa sola o como parte de un disacárido, es el azúcar más común en los glucósidos; D-galactosa y D-rarnosa son menos frecuentes, la L-arabinosa y D-xilosa son muy raras, en general los residuos de azúcar están unidos en las posiciones C₁ y C₂.

Se han encontrado flavonoides complejos y ácidos derivados de los glucósidos, en los cuales se encuentran ácidos orgánicos como el p-hidroxibenzoico, el ácido málico, el p-cimérico, acético, etc. . Todos ellos unidos a la molécula formando un éster con uno de los grupos hidroxilo del azúcar.

Los tres tipos de flavonoides que están directamente relacionados con la coloración de las plantas son: flavonoides, chalconas y auronas, sin olvidar que las antocianinas están íntimamente relacionadas con los flavonoides, encontrándose casi siempre los dos pigmentos juntos en los vegetales.

La coloración de estos compuestos se debe a que absorben la luz en la región visible de espectro (400-800 nm). La presencia de dobles ligaduras y de grupos cromóforos/auxocromos promueven en los compuestos la transición de electrones a niveles de mayor energía, causa que los diferencia de otros pigmentos, flavonoides y antocianinas presentan características especiales en sus espectros de absorción.

El aumento de hidroxilación tiene efecto de aumentar la longitud de onda máxima de absorción debido al aumento de electrones que no están formando enlaces, proporcionados, por los grupos hidroxilo. Su contribución dependerá de la posición de la sustitución.

La acilación de estos grupos da como resultado un cambio en la longitud de onda máxima de absorción; la metilación o formación de glucósidos tiene un efecto menor. El espectro en todos los grupos de los compuestos flavonoides es alterado cuando sus grupos hidroxilo están ionizados o cuando hay formación de quelatos con metales. (10)

3.4 AISLAMIENTO E IDENTIFICACIÓN DE LOS FLAVONOIDES.

Por lo general los flavonoides son más estables al calor y a la oxidación que las antocianinas y se aíslan de los tejidos de las plantas prácticamente de la misma manera que para las antocianinas.

La mayoría de los flavonoides soportan altas temperaturas, mayores que las que pueden llegar a soportar las antocianinas, lo cual permite introducir a los tejidos de la planta a etanol hirviendo para inactivar los sistemas enzimáticos susceptibles a degradar los pigmentos.

Los procedimientos para identificar a los aglicones, azúcares, y posibles ácidos, conllevan hidrólisis y cromatografía, la hidrólisis controlada es muy útil, pero no tan segura como con las antocianinas ya que a veces no se forman algunos de los productos teóricos intermedios.

La identificación de pigmentos se basa, corrientemente, en los valores de R_f en cinco o seis solventes, productos de hidrólisis y naturalmente, identificación de los productos de degradación. Muchos de los grupos poseen colores característicos a la luz ultravioleta, con o sin desprendimiento de vapores aromáticos. (11)

3.5 PAPEL TOXICOLÓGICO DE LOS FLAVONOIDES PRESENTES EN LOS ALIMENTOS.

Los flavonoides están ampliamente distribuidos en el reino vegetal, pero no han sido una razón importante para que sean explotados como colorantes para alimentos.

Los tres aglicones (flavonol, quercetina, kaempferol y miricetina), se encuentran en proporciones considerables en los preparados de té instantáneo y contribuyen a su coloración.

En té, los tres compuestos y sus aglicones pueden alcanzar hasta un 3% del peso seco.

Las flavonuras, reducido grupo de los flavonoides, se encuentra principalmente en las plantas cítricas y constituye una novedad debido a que se consideran potenciales edulcorantes.

La narangina, flavonona neohesperidósido en posición 7, es una sustancia muy amarga, mientras que su isómero, la rutinosa, en posición 7, carece de sabor.

La neohesperósida posee ramosa y glucosa en el enlace alfa 1-2, mientras que la rutinosa tiene el enlace alfa 1-6.

Hace años los flavonoides del limón constituyeron una novedad, debido a que los bioflavonoides presentaban actividad sinérgica con el ácido ascórbico (vitamina C), para mejorar la fragilidad capilar, estos compuestos, pueden reforzar las paredes capilares, pero sus efectos fisiológicos fueron nulos en personas normales. El carácter polifenólico de los flavonoides y su capacidad para retener metales ha incrementado el interés a ser utilizados como posibles antioxidantes para vinos de uva y aceites, pero desafortunadamente, estos compuestos tienen una limitada solubilidad en dichos compuestos.

Las isoflavononas, otro grupo de flavonoides, se encuentra en buena proporción en los tréboles y se ha encontrado que el ganado que come tréboles cuando está pastando, provoca una disminución en su fertilidad, aunque también tiene un efecto positivo, ya que las vacas que son alimentadas con pastos primaverales presentan incremento en la leche que proporcionan, esto quizá se deba a las isoflavonas estrogénicas. (10)

Como posible fuente de colorantes en alimentos, no existe información al respecto.

ANTOCIANINAS.4.1 GENERALIDADES.

Las antocianinas son un grupo de pigmentos rojizos, solubles en agua, ampliamente distribuidos en el reino vegetal. Numerosas frutas, vegetales y flores deben su atractivo color a este grupo de compuestos heterocíclicos, presentes en la savia celular.

El término antocianina fue propuesto inicialmente en 1835 por Marquand, para denominar el pigmento azul de la flor *Centaurea cyanea*; más tarde se usó con un sentido más amplio para denominar a todo pigmento similar al encontrado en dicha planta, ya que se encontró que los colores rojos y azules se manifiestan por un solo tipo de pigmento.

Hiltstater y Everett (1913), establecieron que las antocianinas, la mayoría de las cuales se encuentran disueltas en la savia celular de flores, frutos, vegetales y en la mayoría de los órganos de las plantas, pertenecen a un grupo de glucósidos con una estructura común, establecida por primera vez por Hiltstater en 1915 y confirmada por Robinson en 1927, siendo la estructura la 2-fenil benzopirilo o ión flavilio (figura 8). (25)

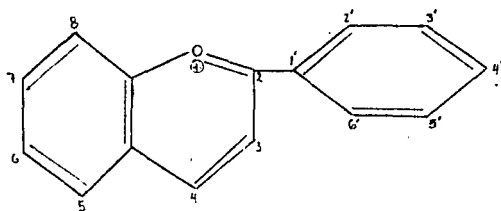
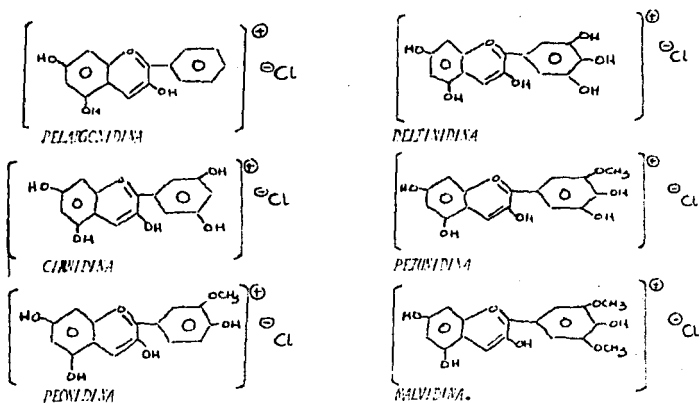


Figura 8 . 2-fenil benzopirilo o ión flavilio

1.2 ESTRUCTURA Y CLASIFICACION DE LAS ANTOCIANINAS.

Todas las antocianinas son derivados del catión flavilio básico (figura 9). Se conocen veinte antocianinas, pero solo seis de estas tienen interés en los alimentos, estas son: Catequidina, Cianidina, Delphinidina, Peonidina, Petunidina y Malvidina. (Fig 9). Las restantes son menos frecuentes y se encuentran en algunas hojas y flores. (23,76).

Figura 9. Principales antocianinas.

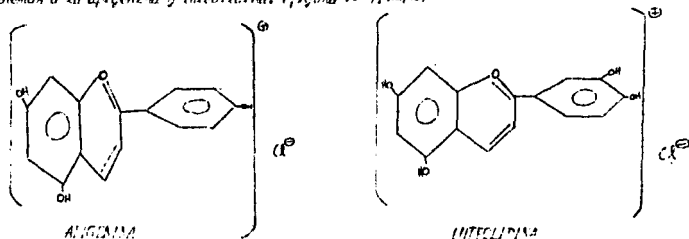


Numerosas investigaciones han demostrado que el patrón de hidroxilación de antocianidinas naturales puede clasificarse dentro de tres grupos básicos de compuestos: Pelargonidina, cianidina y delphinidina, todas están hidroxiladas en las posiciones 3, 5 y 7. (36)

Sus derivados metilados se encuentran comúnmente en la naturaleza.

De las doce antocianidinas conocidas, ocho tienen la estructura basada en las estructuras de la cianidina y delphinidina, y las otras cuatro restantes basada en la estructura de la pelargonidina.

Las antocianinas que carecen del grupo hidroxilo en la posición del C_3 son muy raras, entre éstas tenemos a la epigénina y luteolidina. (figura 10). (23,36)



El pigmento antocianínico está compuesto por un *aglucín* (una antocianidina) esterificada por uno o más azúcares. Rara vez se encuentran aglicones libres en los alimentos, excepto como componentes o trazas, de las reacciones de degradación. Solo se han encontrado cinco azúcares formando parte de la molécula de las antocianinas. (42)

Según la proporción relativa de dichos azúcares son: la glucosa, ramosa, galactosa, xilosa, y arabinosa.

Las antocianinas también pueden acilarse con lo que se adiciona un tercer componente a la molécula. La molécula de azúcar puede esterificarse con una o más moléculas de ácido p-cumárico, ferúlico, cafóico o acético. (6)

Atendiendo al número de moléculas de azúcar, las antocianinas se dividen en varias clases. Los monosacáridos solo tienen un resto de azúcar, generalmente en la posición 3, rara vez en las posiciones 5 o 7 y nunca en otras posiciones. Los disacáridos contienen 2 azúcares, ambos en posición 3, o uno en 3 y el otro en 5, insólitamente en 3 y 7. Los trisacáridos contienen tres azúcares, generalmente dos en posición 3 y uno en posición 5, con frecuencia tres en estructura ramificada o lineal en la posición 3 o en algún caso, con dos en la posición 3 y uno en la posición 7. No se han encontrado antocianinas con cuatro restos de azúcar, aunque probablemente puedan existir. (42)

4.3 SEPARACION, IDENTIFICACION Y CUANTIFICACION DE LAS ANTOCIANINAS.

La importancia de las antocianinas en la taxonomía de las plantas ha conducido al desarrollo de diferentes métodos de separación e identificación. Se suele basar en cromatografía sobre papel, pero últimamente se han utilizado más los métodos de capa fina, probablemente por la mayor rapidez de estos últimos.

Los métodos de extracción más corrientes consisten en la maceración con ácido clorhídrico al 1% en metanol, filtración y concentración de los líquidos filtrados. Se cromatografía el extracto sobre papel o capa fina y luego se cuentan las bandas separadas.

Por lo general, se emplean sistemas de solventes acuosos y oleosos, siendo necesario realizar de tres a cinco cromatografías para obtener un pigmento puro.

A grandes rasgos, el criterio seguido para demostrar su identidad es el siguiente: primero, valores de R_f en cuatro o más sistemas de solventes; segundo, picos de absorción en las zonas

ultravioleta y visible; tercera, relación de absorción a $660\text{ m}\mu$ con el máximo en el visible; cuarta, identificación cromatográfica de azúcares y aglicones, después de hidrólisis ácida; quinta, identificación de los azúcares tras oxidación periodica y sexta, identificación de los pigmentos intermedios de la hidrólisis controlada. Con estos datos se dispone a determinar la estructura de la antocianina en cuestión. Si no se dispone de antocianinas auténticas o si se desea aislar de fuentes conocidas, es mucho más sencillo el proceso de identificación. Se acepta, como prueba de un pigmento desconocido y una antocianina son iguales cuando coinciden los valores de R_f en cinco solventes distintos. Se han descrito numerosos métodos para determinación cuantitativa de antocianinas en los alimentos.

El análisis total de antocianinas en el producto fresco es relativamente sencillo. Solo se requiere de la maceración de la muestra en metanol/ácido y medir, en una parte de alícuota de la solución, de la absorción máxima en el visible. La concentración del pigmento se determina a partir de los valores de E_1 que puede ser encontrados en la literatura refiriendo de al tema. Por lo general se define de dos maneras a los valores de E . El coeficiente de extinción molar, también denominando coeficiente de absorción molar, que es la absorción de una celda de 1 cm , a una longitud de onda determinada, de un peso molecular del compuesto en un litro de solución. Aunque el valor de E se expresa así mismo como $E_{1\%}^{1\text{cm}}$, que significa la absorción de una celda de 1 cm a una longitud de onda determinada, de un gramo de compuesto en 100 ml de solvente. Si no se dispone de R_f exactos, se da el resultado en forma de un pigmento conocido (por ejemplo de cianidin-3-glucosido o paltaosido). Cuando se conoce el valor exacto de E_1 , se calcula fácilmente el resultado. No es conveniente calibrar directamente un espectrofotómetro con una antocianina, ya que el pigmento puro es costoso y muy difícil de preparar.

La determinación exacta del contenido de antocianinas de muestras experimentando alguna degradación, requiere de métodos que solo midan las antocianinas y no solo los productos de degradación coloreados.

Estos se suelen basar en las diferencias de absorción a dos valores de pH y que las antocianinas cambian de color con el pH . Cabe relacionar el cambio de la densidad óptica con el pH , con el contenido de pigmentos, al igual con el valor de E .

Se obtienen valores aproximados ($\pm 5\%$) del contenido individual de antocianinas en el producto, por cromatografía de un extracto, mediante un densímetro que mide la reflectancia o la transmitancia de las bandas separadas. Si el porcentaje de cada b \bar{a} nda, comparado con el total de las bandas, se calcula en función del valor de los pigmentos totales obtenidos por el método diferencial de pH , es posible obtener un valor adecuado para cada pigmento. Esto presupone que se pueda separar cada pigmento sobre papel o capa fina con un solo desarrollo y únicamente es válido para mezclas sencillas. Si se separan los pigmentos se requieren de varios desarrollos, lo que supone varias eluciones, con las correspondientes pérdidas, se eleva muy rápidamente el error de valoración. (41)

4.1 INTERACCION DE LAS ANTOCIANINAS CON LOS CUERVOS PRESENTES EN LOS ALIMENTOS.

El sulfitado de los frutos es un proceso industrial más importante para el abarrocamiento a gran escala del fruto, que elaboran jaleas, conservas o jaleas. En los últimos años, ese proceso casi carece de interés para las jaleas, debido al creciente uso de frutas congeladas que constituyen un producto de mejor calidad. La adición de sulfito o de dióxido de azufre produce una rápida decoloración de las antocianinas, con la consiguiente aparición de colores amarillentos que se atribuyen a otros pigmentos del fruto (principalmente carotenoides), el proceso es una sencilla reacción del sulfito en las posiciones 2 o 4, que origina compuestos incoloros bastante estables. (23,76)

En las jaleas manufacturadas, la eliminación del sulfito por ebullición y acidificación con

duce a la regeneración de las antocianinas. (10)

La interacción de las antocianinas con el ácido ascórbico, desencadena la degradación de ambos compuestos. Por ejemplo, el líquido del zumo de arándano (que presenta una concentración de antocianinas de alrededor del 9%), con ácido ascórbico, puede provocar deterioro en la concentración de antocianinas, llegándose a perder en seis meses, alrededor del 80% de las antocianinas presentes. Dicho zumo sera de un color pardo-rojizo, debido a los componentes de degradación, aun no está totalmente esclarecido el mecanismo que se lleva a cabo, pero tal vez se deba a peróxidos intermedios, producidos por la degradación del ácido ascórbico. (11)

Desde hace tiempo se conoce la reacción de peróxidos con las antocianinas, constituye la base de un método de identificación del azúcar en la posición 3 del compuesto flavónico. La oxidación peroxídica de los sales flavínicas, que depende de las condiciones, origina una serie de compuestos diferentes. (12)

La oxidación del ácido ascórbico está catalizada por los compuestos de hierro y cobre, lo cual ocasiona que las antocianinas se destruyan en menor proporción. Incluso a pH bajo (pH 2), en que las antocianinas son mas estables, es considerable la destrucción producida por la interacción con el ácido ascórbico a pH bajo, cabe que la presencia de iones metálicos ejerzan un ligero efecto protector, pero insignificante, si se compara con la degradación del ácido ascórbico.

La decoloración acelerada de las antocianinas en presencia de ácido ascórbico, aminoácidos, derivados de azúcares, etc., tal vez se deba a reacciones o reacciones de condensación.

Es probable que los polímeros y los compuestos de degradación que se producen en estas reacciones sean bastante complejos. Algunos de estos compuestos denominados flavonoides, un de color pardo rojizo. (13)

Por ejemplo, las jaleas de frambos a dos años de almacenamiento a temperatura ambiente, ya no poseen antocianinas libres detectables pero su color aun es pardo-rojizo. Se supone que compuestos de este tipo son los que contribuyen a mantener el color rojo de los vinos añejados. (10)

Ademas de este tipo de reacciones de decoloración, existen factores como el pH que modifican el color de las antocianinas. El color de las antocianinas es dependiente del número y orientación de los grupos hidroxilo y metoxilo, el color de las antocianinas se encuentra en un rango de: amarillo-naranja (apigenina) al azul (delphinidina).

La intensidad del color, como ya se ha mencionado, depende del pH , debido al carácter iónico de las antocianinas, a medida que el pH va aumentando, gran parte del pigmento se transforma a su forma incolora, ya que se transforma en su sal base. (figura 11). (15)

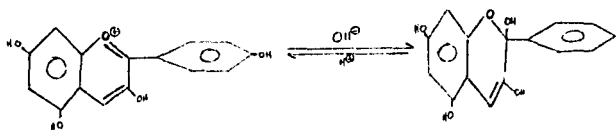


Figura 11. Transformación de las antocianinas por efecto del pH .

Las soluciones de antocianinas son de un tono rojizo intenso en soluciones ácidas y de un tono azul en alcalinas. El pH de la savia de las plantas es considerado un factor primordial para el color de las antocianinas.

Muchos de los factores discutidos no son los únicos, los efectos del color son también producidos por la interacción de las antocianinas con otros pigmentos (in vivo), tal es este fenómeno conocido con el nombre de co-pigmentación, en donde hay formación de complejos con

otros pigmentos. Las antocianinas también forman quelatos in vivo con iones metálicos, observándose este fenómeno en las flores, dando como resultado coloraciones azules.

Como ya se ha mencionado, existen otros factores que pueden causar alteración en la coloración de las antocianinas, se han descrito sistemas enzimáticos que pueden llegar a causar decoloración en orgánulos que contienen antocianinas. Se supone que se trata de glucosidasas que hidrolizan la unión β -glucosídica, para dar aplicaciones inestables y fenolosas.

1.5 DISTRIBUCION E IMPORTANCIA DE LAS ANTOCIANINAS EN VEGETALES.

Como ya se ha descrito, las antocianinas se encuentran ampliamente distribuidas en las plantas, flores, frutos, etc., en la naturaleza se las encuentran en:

a) Petalos, en donde proporcionan colores como el azul, rojo, fúlgido, etc.

b) Frutos, su estructura es más simple que la de las encorbadas en plantas.

c) Hojas, los flavonoides y flavonas son característicos de las hojas, pero no así las antocianinas; sin embargo, su presencia ha sido observada en las hojas de plantas jóvenes.

Las antocianinas más comunes son los derivados de β -glucosídica.

Las antocianinas junto con la clorofila y los carotenos, son los principales colorantes más considerables y característicos de las plantas superiores. Sin embargo, en algunos vegetales las antocianinas son reemplazadas por pigmentos llamados betalains (principalmente betacianinas).

Las antocianinas son los únicos flavonoides visibles en las hojas y su contribución puede considerarse de tres tipos:

a) Pigmentos rojos formados transitoriamente en hojas jóvenes que desaparecen cuando crecen.

b) En ocasiones se observa una pigmentación permanente en la planta.

c) Coloración otoñal, dada por antocianinas y carotinos. La coloración de antocianinas se ha observado en ciertos tipos de plantas y se cree que su desarrollo es dependiente de factores climáticos.

La importancia de flavonoides y antocianinas no está bien definida, se ha sugerido las siguientes explicaciones para justificar su presencia:

A) Dan color a flores y frutos con el fin de atraer insectos y animales y de esta forma asegurar la fertilización.

B) Debido a que los flavonoides están presentes en forma universal, es posible, en ciertas ocasiones, funcionan en las hojas como reguladores de crecimiento y se cree que pueden funcionar como inhibidores de la germinación.

C) Como una fuente de reserva de carbohidratos, las hojas jóvenes de muchas plantas superiores producen antocianinas en esta etapa de desarrollo en las hojas, la causa según se cree, consiste en que funcionan como fuente de carbohidratos (reserva), para los requerimientos de crecimiento de la planta. De hecho, la síntesis de antocianinas parece estar ligada con el metabolismo de carbohidratos.

D) Otras condiciones que provocan la acumulación de las antocianinas y flavonoides en las hojas incluyen la infección debida a hongos y virus, su aparición se cree que sea un mecanismo de defensa desarrollado por las plantas. (23,70)

4.6 ANTOCIANINAS COMERCIALES.

4.6.1 COMERCIALES.

Las limitaciones en el uso de colorantes rojos para uso en alimentos, han despertado el interés acerca del posible uso de los compuestos antocianínicos.

Comercialmente son extraídos de desechos industriales de uva, además de poder ser extraídos del añardaro, así como de otras fuentes, pero al ser extraídos de desechos industriales aboga para el costo de producción del pigmento.

Algunas fuentes presentes en el reino vegetal se enlistan en la siguiente tabla.

Tabla 2.

<u>Antocianina</u>	<u>Formula química</u>	<u>Fuente</u>
Cianidina	$C_{15}H_{11}O_6$	Durazno, cereza, ciruela, frambuesa, zarzamora, grosella roja y negra.
Delfinidina	$C_{15}H_{11}O_7$	Añardaro azul, grosella negra y uvas.
Malvidina	$C_{17}H_{13}O_6$	Uva americana e híbridos.
Pelargonidina	$C_{15}H_{11}O_5$	Mulero y uvas.
Acnidina	$C_{16}H_{12}O_6$	Añardaro
Peonidina	$C_{16}H_{12}O_7$	Uva americana.

4.6.2 FUENTE DE FOLLEJO DE UVA.

Como se sabe, los antocianinos comerciales son recuperados del follejo de uva, tanto de los desperdicios industriales de la obtención del vino, como en la obtención del jugo de uva.

Varietades de uvas de piel negra (*Vitis vinifera*, *V. riparia*, *V. rotundifolia*) son utilizadas sus hollejos para la extracción de antocianinas.

Dentro de las antocianinas que se pueden obtener se han encontrado antocianinas aciladas por ácido p-coumarico y cafeico, haciendo mas compleja y variada la reactividad de compuestos presentes. Esto da como resultado diferencias en el poder colorante y en la estabilidad del producto dependiendo del origen de la materia prima utilizada.

Las uvas europeas contienen en mayor cantidad malvidi-3-glucosido, comparandolas con las uvas del oeste de los Estados Unidos, las uvas originarias de este ultimo lugar, son ricas en 3,5-glucosidos de cianidina y delphinidina, ademas de contener 7-O-p-cumaril-glucosidos derivados acilados. Estas diferencias en composición hacen que los derivados de las uvas europeas sean mas estables que las de America.

Comercialmente se extraen los pigmentos del hollejo de uva por medio de extracción acuosa se pueden llegar a purificar, obteniendose el producto en forma acuosa o en polvo (seca) por evaporación. Los compuestos colorantes presentes en el hollejo de uva son solubles en agua y presentan a un pH intermedio una coloración rojo-violata y a medida que se va incrementando el pH van tomando una coloración azul.

Los pigmentos extraidos presentan una mejor estabilidad a pH alrededor de 3, no multiplicando se por arriba de este valor. Ademas son estables al calor, a la luz, facilmente oxidables, inestables frente al Fe^{2+} y al acido ascorbico. (33, 61, 62)

Tabla 2.1. TIPOS DE EXTRACTO DE UVA DE UVA.

Este producto comercialmente, se encuentra disponible en dos formas, a saber:

- a) Extracto de hollejo de uva tipo rojo.
- b) Extracto de hollejo de uva tipo azul.

a) Extracto de hollejo de uva tipo rojo.

Se presenta en forma líquida o en polvo, obtenido por extracción acuosa a partir del hollejo de uva.

Se recomienda que el producto no tenga contacto con cobre, fierro o aluminio, ya que el contacto con estos metales causa decoloración al pigmento.

Se usa esta diseñado para colorear bebidas carbonatadas, bebidas sin gas, propia para bebidas sabor cereza, frambuesa, etc.

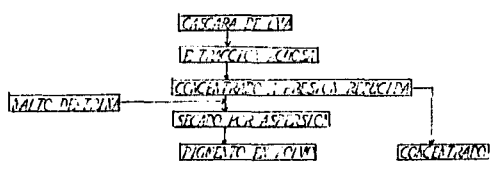
b) Extracto de hollejo de uva tipo azul.

Se presenta en forma líquida o en polvo, obtenido por extracción acuosa a partir del hollejo de uva.

Se recomienda que el producto no tenga contacto con cobre, aluminio o fierro, ya que el contacto con estos metales causa decoloración al pigmento.

Se recomienda su uso para colorear bebidas carbonatadas, bebidas sin gas, bases para bebidas y bebidas alcohólicas. Desarrolla una coloración púrpura propia para ser usado en alimentos sabor uva, cereza negra, etc.

4.6.2.2 OBTENCIÓN DE LOS FIBRITOS ANTICLINÁTICOS A PARTIR DEL HOLLÍN DE LVA.



BETAÍNAS

5.1 GENERALIDADES.

Las betalaínas constituyen un grupo de pigmentos parecidos a las antocianinas y flavonoides. Se denominaron incorrectamente, en las publicaciones antiguas, antocianinas "con nitrógeno". La primera betalaína aislada en forma cristalina fue la indicarantina en 1963 por Piatelli y Nivalo, utilizaron frutos de cactus de diferentes variedades.

Este grupo de pigmentos se encuentran en diez familias de centrospermas, siendo las más conocidas la remolacha roja o betabel. También se hallan, como compuestos hidrosolubles, en la savia de las células de cardo, así como en varias flores, tales como la bugambilia y el amaranto.

Hace algunos años la familia de las fitoláceas (hierba carnívora americana) tuvieron un éxito breve como adulterantes en vinos, al observarse que en un rincón del viñedo si se encontraba una planta de esta variedad garantizaba la pigmentación de una cosecha de uvas, que de no estar estas plantas presentes, hubiese sido poco pigmentada la cosecha.

Se encuentran, como ya se ha señalado, en el reino vegetal, principalmente en el betabel y en algunas especies de cactus, es importante señalar que el nombre de betalaínas deriva del betabel, ya que fue el primer vegetal donde se empezaron a estudiar estos pigmentos.

5.2 ESTRUCTURA DE LAS BETAÍNAS.

Desde el punto de vista químico, las betalaínas son aminocidos con un grupo amino cuaternario, las betalaínas poseen una estructura general (figura 17). (29)

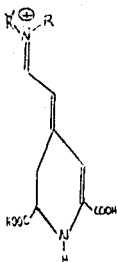


Figura 1. Estructura general de los betalains.

5.3 CLASIFICACION DE LAS BETALAINAS.

Las betalainas se dividen en dos tipos de compuestos, los cuales difieren muy poco de su estructura, a saber son:

a) Betacianinas

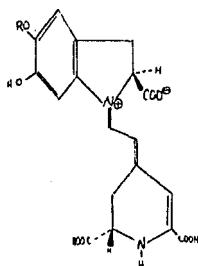
b) Betaxantinas

Las betacianinas son los pigmentos de color rojo violáceo, del cual la betanina (fig. 1), es el principal representante, tan solo en el betabel se encuentra en una proporción de 75-85% de los pigmentos totales. Posee una naturaleza altamente iónica; pueden ser hidratadas con ácidos glucosínicos, provocando por alguna de estas reacciones, la formación de sus estícones conocidos con el nombre de betacianidinas. Un ejemplo, el apilón de la betacianina de las remolachas rojas se conoce con el nombre de betanidina, si tiene glucosa recibe el nombre de betanina (figural?).

Los únicos compuestos que forman glucosidos son la fucina y el ácido glucucónico.

Así mismo hay betalainas en forma acilo, de solo azúcar a las betaxantinas y flavonoides,

pero la estructura es mas compleja. Los acidos málico, fóscico, p-cumárico, caféico y 3-hidroxi-3-metil-glutárico se encuentran unidos a la porción azucarada de las betalainas. (20,74)



BETANINA= BAYCICAL (GLUCOSA)

BETANIDINA= BAYCICAL (PIRROGENO).

Figura 12. Estructura de la betanina (betalainina color rojo violáceo).

Otras betalaininas de menor importancia, por la proporción en la que se encuentran son: la probetanina (pigmento violeta) (figura 13).

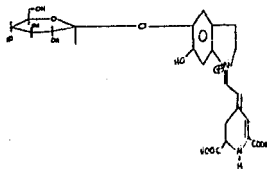
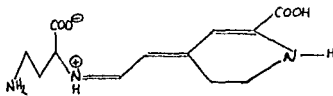


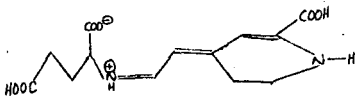
Figura 13. Estructura de la probetanina (betalainina color violeta).

El segundo grupo de compuestos que forman parte del grupo de las betalainas, es el conocido con el nombre de betaxantinas, al cual a su vez se subdivide en: vulgaxantina I, vulgaxantina II (principalmente estos dos compuestos), además de la indicaxantina y mixaxantinas (fig 15), (20, 29, 80)

Estos últimos pigmentos poseen un color amarillo.



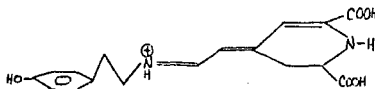
a) Vulgaxantina I



b) Vulgaxantina II



c) Indicaxantina



d) Mixaxantina.

Figura 15. Estructura de las betalainas.

Es importante señalar que el color de las betalainas se debe a la resonancia que puede llegar a existir en la molécula. El color que puede llegar a tener el pigmento, amarillo a rojo violáceo, dependerá de la propiedad de los grupos R y R' unidos a la estructura general. Si el grupo R o R' extienden la resonancia el color del pigmento será rojo-violáceo, de no extenderse el color del pigmento será amarillo.

5.4 FACTORES QUE AFECTAN LA ESTABILIDAD DE LAS BETALAINAS.

Se ha visto que las betalainas presentan la estabilidad tanto a los factores físicos (Temperatura, luz, etc), como a los factores químicos a los que pueden estar expuestas (ácidos orgánicos, iones metálicos, agentes oxidante, agentes reductores, efecto del pH, etc.). (53,54,55)

A.-) Temperatura.

Las betalainas, como muchos otros pigmentos de origen natural, son altamente termolábiles, comienzan a degradarse por encima de los 14°C. Las betaxantinas presentan mayor inestabilidad a la temperatura que las betacianinas.

El efecto de la temperatura sigue una cinética de primer orden ($\ln C = \ln C_0 - kt$).

Las energías de activación son respectivamente, para las betacianinas y betaxantinas, de 17.2 y de 16.3 kcal/mol, lo cual nos lleva a valores de Q₁₀ de 2.19 y 1.91 respectivamente. Las betalainas son el grupo de pigmentos naturales, más sensibles a los cambios de temperatura, llegando a ser más sensible que la clorofila o el rojo cochinita. (53,54,80)

B.-) Efecto de la Luz

Las betalainas son altamente fotolábiles. El colorante debe ser almacenado en frascos color

ambos y al abrigo de la luz, debiéndose guardar cuidados especiales en aquellos productos en los que se utilizan los pigmentos. Además presenta inestabilidad frente a la luz ultravioleta. (58)

C.-) EFECTO DEL VIGERO.

Las betalainas presentan alta inestabilidad en presencia del oxígeno, esto causa oxuromeciente en el producto y pérdida del poder colorante, por los efectos oxidantes.

La degradación del colorante por presencia del oxígeno puede llegar a ser de un 15% en solo seis días. (59)

D.-) EFECTO DE LA ACTIVIDAD DE AGUA.

Altas actividades de agua incrementan la inestabilidad de los pigmentos, de modo que sus aplicaciones en alimentos que en restringidos a los alimentos con baja actividad de agua. Por ejemplo se puede incrementar la vida del producto hasta en un 100% si la actividad de agua disminuye de 1.0 a 0.7.

Si se emplea el colorante en forma de polvo, debe protegerse lo mayor posible de la humedad atmosférica, pues es altamente higroscópico lo cual puede reducir sustancialmente la vida útil. (49)

F.-) ACIDOS ORGANICOS.

Dado que los ácidos orgánicos, se encuentran presentes en forma natural en los alimentos, es importante el efecto de estos sobre las betalainas, ya que el efecto de los ácidos orgá-

nicos naturales en los alimentos se puede minimizar muy difícilmente. El comportamiento de las betalainas es particularmente fuente a cada uno de ellas, por ejemplo la presencia de ácido acético no afecta su estabilidad, pero la presencia de ácido málico provoca que su vida media decaiga rápidamente. Otros ejemplos son el comportamiento de las betalainas frente a concentraciones de 100 ppm de ácido láctico, en este caso no se encuentran efectos alguna sobre la estabilidad de dicho pigmento frente a dicho ácido. (46)

5.-1) IONES METÁLICOS

La estabilidad de los pigmentos es afectada por iones metálicos como Fe^{3+} y Cu^{2+} , presentes normalmente en los alimentos, bien sea en forma nativa o por contaminación con equipos.

El hierro causa un decremento en la estabilidad por acelerar o catalizar las reacciones de oxidación, la vida media baja de 15 minutos a 33,6 minutos. El caso del cobre es aún más crítico, ya que decrece la vida media hasta 6,0 minutos.

El efecto de los iones metálicos es sobre el centro electrofílico, ya que lo desestabiliza ocasionando un rearrreglo de enlaces y la pérdida del predon colorante por destrucción del grupo π -conjugado. (46,48)

6.-1) AGENTES QUELANTES.

Los agentes quelantes o sequestrantes, como el ácido cítrico o EDTA pueden incrementar la vida media del producto hasta en un 200%.

Los iones metálicos, como se ha descrito, por ser donadores o aceptores de electrones atacan al centro electrofílico del colorante, por lo que al ser sequestrados del medio se evita dicho ataque. (46,48)

1.-1 EFECTO DE AGENTES ANTIOXIDANTES.

La estabilidad de las betalainas al oxígeno, ha superado el posible empleo de antioxidantes al añadir ácido ascórbico en pequeñas cantidades no existe efecto alguno (100 ppm), pero al usarlo diez veces más concentrado causa un decremento en la vida media, debido a su efecto pro-oxidante bien conocido. Se puede mejorar la vida útil empleando alfa tocoferol o al que tipo de antioxidante. (10)

1.-1 p^h

Por su naturaleza iónica de las betalainas son muy sensibles a las variaciones de p^h. Cualquier desviación de p^h natural ocasiona pérdida diferencial del color. El p^h de máxima estabilidad es de 5.8 y en general no hay cambios fuertes en un rango de p^h de 5.0 a 6.0. (57,80)

2.-1 EFECTO ESTABILIZANTE DE OTROS COMPUESTOS PRESENTES EN LOS ALIMENTOS.

Muchos compuestos alimenticios contienen compuestos que estabilizan a las betalainas, tal es el caso de azúcares de sacarosa, lo mismo de ciertos aminoácidos como la glicina y triptófano. Algunas proteínas vegetales incluyen ácido ascórbico, metabilsulfito de sodio y butil hidroxil anisol. (10)

R.-1 SISTEMAS ENZIMÁTICOS (PELALAINASA).

En el betabel fresco existe cierta actividad enzimática que degrada a las betalainas con la subsecuente pérdida del color, las enzimas están ligadas a componentes presentes a la raíz. Tal actividad puede causar efectos adversos en la manufactura de las betalainas comerciales

pueden no manejarse adecuadamente, tanto en formulación como en proceso y almacenamiento, pueden presentarse pérdidas significativas en la concentración del pigmento.

Los sistemas de betalainas tienen una actividad óptima a una temperatura de 10°C y a un pH de 3.4, disminuyendo dicha actividad al incrementarse el pH.

Se pueden lograr efectos inhibitorios empleando soluciones de cloruro de sodio al 3.0%, lográndose efectos inhibitorios hasta en un 95%. (26)

5.5. BETALAINAS CONEXIADAS.

5.5.1. GENERALIDADES.

En los últimos años, la FDA (Departamento de drogas y alimentos) de los Estados Unidos de Norteamérica, departamento encargado de las regulaciones de los alimentos y componentes que son utilizados para el procesamiento de los mismos, después de una serie de pruebas toxicológicas sobre los colorantes sintéticos, ha prohibido el uso de algunos de ellos por considerarlos nocivos para la salud. Entre éstos se encuentran los rojos 1, 2 y 4, los cuales al no poder ser utilizados han provocado que sean buscados nuevos colorantes que proporcione tonalidades deseadas, la solución a este problema quizá se encuentre en el uso de ciertos colorantes naturales, como pudieran llegar a ser el rojo cochinitilla y la betanina.

5.5.2. BETANINA.

Obtención. Se obtiene a partir de la extracción acuosa del betabel previa purificación.

Propiedades.

Solubilidad. Como este producto se obtiene por extracción acuosa, la principal propiedad de este colorante es su alta solubilidad en agua por lo que puede ser utilizado en productos donde la base principal sea agua.

Estabilidad. Es relativamente estable a la acción de la luz, al calor y solamente al aire debe evitarse una excesiva exposición, para evitar la oxidación del colorante.

El rango donde posee estabilidad este colorante se encuentra entre el ácido-neutral, lo cual debe evitarse trabajar en otro pH que no sea dentro de este rango.

PROPIEDADES FÍSICAS.

<u>Color</u>	<u>Rojo-azul</u>	
<u>Forma disponible</u>	<u>En polvo u en forma líquida</u>	
<u>Poder colorante</u>	<u>1,0% Petanina</u>	
<u>pH</u>	<u>5,1-5,6</u>	
<u>Gravedad específica</u>	<u>1,22-1,28</u>	(9,9,12,14)

PRECAUCIONES PARA EVITAR EL DEGRADO DEL COLORANTE.

El producto debe ser refrigerado, así como evitar una exposición prolongada al calor, aire, luz.

APLICACIONES.

El uso de este colorante es muy amplio, diseñado para productos donde la base principal sea agua (gelatina, dulces, bebidas en polvo, bebidas líquidas, etc.).

Además puede ser utilizado para productos lácteos, tales como helados de crema, sorbetes, etc.

5.5.2 COLORANTES ROJOS DEL BETABEL.

OBTENCIÓN

Se obtiene por extracción acuosa, previa molienda.

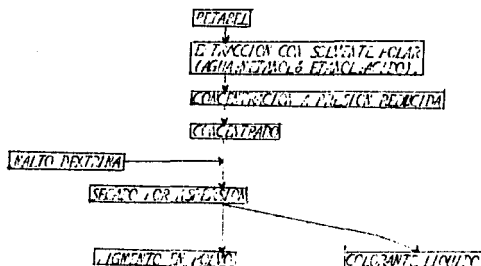
FORMAS DISPONIBLES

<u>ACABE DEL COLORANTE</u>	<u>COMPOSICIÓN</u>	<u>FORMAS DISPONIBLES.</u>
EXTRACTO DE BETABEL	ACIDO ASCORBICO	LIQUIDO Y SOLIDO
	ACIDO CITRICO	(CONCENTRACION DISPONIBLE 0,1% u de 0,2% de BETANINA)
EXTRACTO DE BETABEL	ACIDO ASCORBICO	LIQUIDO Y SOLIDO
	ACIDO CITRICO	(CONCENTRACION DISPONIBLE
	PROPIONATO DE SODIO	0,1% u 0,2% de BETANINA)
EXTRACTO DE BETABEL	MALTODEXTRINA	DISPONIBLE EN SOLIDO
	ACIDO ASCORBICO	
	ACIDO CITRICO	

USOS EN ALIMENTOS

Este colorante de origen natural puede ser utilizado en pastas, yogur, sorbetes, helados de crema, clara de huevo para repostería, dulces, gelatinas y mesclas para bebidas en polvo.

5.6. METODOS DE OBTENCION DE LAS BETANINAS CONEXIALES.



Por la diferencia de estabilidad entre los betacianinas y betaxantinas, ha sido preciso desarrollar métodos diferentes de extracción.

Existen tres métodos para separar betacianinas y betaxantinas sin embargo esto incrementa los costos de producción.

Los tres métodos de separación son:

- a) Cromatografía de intercambio iónico
- b) Cromatografía en columna
- c) Ultrafiltración y ósmosis inversa

Estos métodos presentan la ventaja de eliminar compuestos que pueden llegar a deteriorar el producto, como ejemplo de los compuestos que se pueden llegar a eliminar tenemos: azúcares, proteínas, iones metálicos, etc.

Cabe señalar que estos métodos casi no son utilizados en la industria, ya que encarece el producto. (16)

COLORANTES DE ORIGEN ANIMAL

6.1. ROJO COCHINILLA (ACIDO CARMINICO).

6.1.1. GENERALIDADES.

No solo podemos encontrar pigmentos naturales en el reino vegetal, también en el reino animal se producen pigmentos que pueden ser utilizados en los alimentos.

Tal es el caso del ácido carmínico o mejor conocido como rojo cochinita, este pigmento de origen animal se extrae del insecto *Dactylopius coccus* casta (*Coccus cacti* L.).

habita en el cactus (*Neptea coccinifera* L.), en México, América central y en el oeste de la India. Originalmente este producto se empezó a comercializar en las islas Canarias.

El colorante solo puede extraerse de las hembras de la especie, estas deben contener huevos o larvas para ser recolectadas y procesadas, para producir granos plateados a negras dependiendo de la temperatura para secarlo y rotarlo. (38)

Contiene un 2% de peso seco de colorante, se necesitan aproximadamente seiscientos mil insectos para producir una libra de colorante. (39)

Anteriormente se utilizaba agua caliente para extraer el colorante, ahora se utilizan procedimientos proteolíticos (enzimáticos), seguida de una purificación de los pigmentos antraquinónicos obtenidos. (38)

6.1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL ACIDO CARMINICO.

El colorante principal de la cochinita, el ácido carmínico, antraquinona derivada, se encuentra hasta en un 2% de peso seco, su estructura química puede apreciarse en la figura 1'. (39)

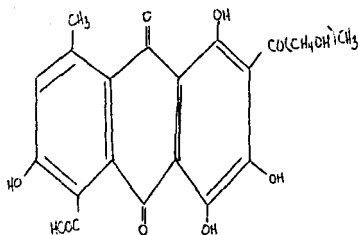


Figura 15. Estructura química del ácido carminico (rojo cochinitilla).

Este pigmento posee una coloración rojo-púrpura, presentando una buena solubilidad en agua y etanol dando una coloración en solución rojo-escarlata, la coloración del ácido carminico se ve afectado al variar el pH, dando una coloración amarilla en pH ácido (4) y una coloración rojo en pH alcalino. (4,11)

Forma complejos con metales dando una coloración rojo-brillante, con aluminio y hierro forma las coloraciones mas deseadas y son las que se utilizan comercialmente, principalmente se utiliza el aluminio. Con este metal se da un rango de coloración que varia del rojo fresco al púrpura o negro violáceo, esto se logra ajustando el rango del ácido carminico con el aluminio. (

La solubilidad del complejo difiere del colorante, siendo el primero insoluble en agua fría, poco soluble en agua caliente y muy soluble en solventes orgánicos, así como en alcalis.

Una vez formado, se conoce con el nombre de carmin, que es la sal de aluminio alcalina (laca) preparada directamente del ácido carminico, conteniendo un 50% minimo de este último. (4,12,13,14)

6.1.2 PRODUCTOS COEXTRAYES.

Este pigmento se comercializa en diferentes presentaciones según uso, a continuación se mencionan algunas de las que se encuentran presentes en el mercado.

6.1.2.1. CACHINIL

Colorante natural para alimentos, de color rojo claro, el cual es obtenido por extracción acuosa de la cochinita utilizando enzimas proteolíticas.

Es universalmente aceptado como colorante para alimentos, pudiéndose utilizar principalmente en alimentos donde la base principal sea agua o alcohol, como ejemplos se puede utilizar en bases para bebidas, bebidas líquidas y aderezos para ensaladas.

Proporciona una coloración rojo claro en soluciones diluidas en agua.

Su presentación comercial en polvo contiene como mínima 90% de ácido carmínico (como poder colorante).

Se recomienda que el colorante sea mantenido en lugares frescos, de preferencia en refrigeración, así como protegido de excesiva luz directa. Posee excelentes propiedades en sistemas de pH bajo (acido débil) a pH neutro. En rangos de 5,0 a 8,0 posee buenas características de color, así como soluciones claras. (32)

6.1.2.2 CACHIL ACIDO ESTABLE.

Es un colorante natural de color rojo claro que puede ser utilizado en alimentos, el cual es obtenido por extracción acual/tratamiento proteolítico a partir de la cochinita. Es universalmente aceptada como colorante para alimentos.

Esta diseñado para productos con pH bajo, además puede ser utilizado en alimentos donde la base principal sea agua o alcohol. El colorante posee una tonalidad roja-claro, típicamente viscoso. Cuenta con un mínimo de 2,5% de ácido carmínico como poder colorante, disponible únicamente en polvo. (33)

6.1.2.3. COCHINILLAGUANO

Solución color rojo magenta, esta compuesto por carmin, agua, hidróxido de amonio, hidróxido de sodio y glicerina.

Se obtiene por extracción acuosa-enzimática, a partir de la cochinilla. Contiene como mínimo 2,7% de ácido carminico como poder colorante.

Esta disolución para alimentos base agua, así como alimentos con un pH superior a 3,5, ejemplo: de algunos alimentos donde puede ser usado: Yogurt, sorbetes, bebidas líquidas. (16, 17, 32, 33)

6.1.2.4. CAPSIA LACA.

Laca color rojo magenta, obtenida por extracción acuosa-enzimática a partir de la cochinilla. Tiene un poder colorante no menor de 99% de ácido carminico, puede ser usado en productos farmacéuticos, en cosméticos y en confitería.

Exhibe una excelente estabilidad en productos que llevan en su procesamiento tratamientos térmicos muy severos, así como en yogurts. (16, 17, 32, 33)

6.2.1. OTROS INSECTOS COMO POSIBLES FUENTES DE PIGMENTOS PARA ALIMENTOS.

Además de la cochinilla existen otros insectos que contienen pigmentos que pueden ser utilizados en los alimentos. Entre estos insectos tenemos los insectos conocidos con el nombre de lacca, a hormiga y a *Pharbitructera boreali*.

El rojo amonio se obtiene a partir de *Pharbitructera boreali*, insecto que vive en las raíces y estemos de plantas variadas de pastos europeos.

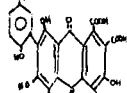
Kermes, insecto que vive en el viejo mundo, crece en las alrededores de plantas especies de

costas del centro y oriente de Europa.

Este insecto que se encuentra en estudio como fuente de pigmentos, es el conocido con el nombre de lac, vive también en Europa, el cual posee ciertos colorantes interesantes en la coloración de abejorros.

A continuación mostramos las estructuras de los pigmentos de los insectos anteriormente nombrados (figura 17). (21)

Figura 17. Pigmentos de lac y de hormiga.



Ac. laccaico A R: $C_6H_4COOC_2$

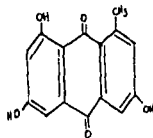
Ac. laccaico B R: C_6H_5

Ac. laccaico C R: $C_6H_4N_2KCOF$

Ac. laccaico E R: CH_2NH_2

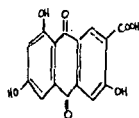
Acido laccaico

Pigmentos de lac.

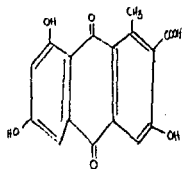


Exidolacina

Pigmentos antracinónicos obtenidos de H. G. S.



Acido laccaico D.



Acido hormiga.

CARAMELO.

7.1 GENERALIDADES.

El color caramelo es un producto café-amarillo resultado del calentamiento controlado a 190°C de carbohidratos cosecibles, alcalis y sales son utilizados ademas de catalizadores para la obtención de caramelo, el catalizador de mayor uso por los resultados que brinda es el sulfato de amonio.

La química de las reacciones que se verifican depende de todos los factores involucrados en las mismas y no solo de la materia prima utilizada, por lo que el catalizador usado, pH, temperatura de reacción y reactivos influyen en forma directa sobre las propiedades alcanzadas en el producto final.

7.2 REACCIONES QUÍMICAS QUE SE REALIZAN DURANTE LA OBTENCIÓN DEL COLOR CARAMELO.

Principalmente son dos las reacciones químicas que se verifican en la obtención del color caramelo, a saber:

a) Reacción de caramelización: Se presenta cuando las azúcares son calentados por encima de su temperatura de fusión, en la que los monosacáridos forman enolos como paso inicial a la reacción. Existen dos pasos principales, que son la deshidratación y fragmentación que da origen a los pigmentos oscuros. En caso de que el azúcar sea un disacárido, como la sacarosa, debe existir una hidrólisis previa que conduzca a los correspondientes monosacáridos y estos a su vez se transforman en su forma enólica.

El segundo paso es una deshidratación del enol para obtener los derivados furánicos, los cuales a su vez pueden polimerizarse en un paso final para dar la formación a los pigmentos.

La composición final de los caramelos es muy compleja, pero parece que es consistente aunque provengan de diferentes fuentes de carbohidratos. A altas temperaturas, aparentemente se sigen estos dos tipos de degradación que dependen del pH del sistema, sin importar el tipo de azúcar utilizado.

Las reacciones catalíticas por acidez favorecen la inmediata emulsión y fragmentación de los azúcares, produciendo menos derivados furánicos y por ende menos color.

Por otra parte los ácidos, producen más furanos, menor fragmentación, lo cual refleja un valor menor intencional. Estos dos factores se deben tomar en cuenta para la obtención de los caramelos, para lograr un buen balance entre color y sabor.

b) Reacción de Maillard. Se conoce por este nombre a las reacciones que se llevan a cabo en un grupo alfa de aldehído y/o cetonas, principalmente los azúcares reductores y grupos amino de aminoácidos y/o proteínas. Este tipo de reacción se realiza, además de la presencia de dichos grupos, por altas temperaturas, esto es, en alimentos que han llevado un fuerte tratamiento térmico en su procesamiento. (14)

7.2 AFINO INDUSTRIAL DE OBTENCIÓN DE COLOR CARAMELO.

El color caramelo es uno de los colorantes más antiguos que se emplean en la industria alimentaria. En efecto, existe una amplia gama de estos productos, tanto disponibles en líquido como en polvo. En el proceso de obtención del color caramelo se pueden utilizar diferentes materias primas para su elaboración, dentro de estas tenemos algunas subproductos de otros procesos, como es el caso de melas inestabilizables en el proceso de obtención del azúcar o melas de agua no estabilizables.

Si se trabaja a nivel industrial se opta por utilizar jarabes de maíz inestabilizables, cuyas características sobresalientes son:

b) ^{90}Re 12-15%

el Li_2O 20-55%, o bien hasta 82%, pudiéndose usar también glucosa de raíz de 70 a 80, conocidas así en la industria por poses E.D. de 70 y 80⁰⁰ respectivamente.

A estos carbohidratos se les agrega ácido clorhídrico o sulfúrico (usado en E.D.) y se calienta a 92° - 117°C durante 1/2 a 4 hrs., en seguida se agrega M_2 catiónico, que se puede sustituir por agua amoniaco (NH_4OH) o por carbonato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) para seguir con el calentamiento dentro de los límites de las temperaturas mencionadas, durante 1/4 a 2 hrs. En este punto comienza prácticamente la caramelización.

A continuación se agregan a la mezcla dos conjuntos de los siguientes grupos:

a) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl o Ni_2

b) NaSO_3 , NaHSO_3 o SO_2

El papel de las sustancias del grupo a es actuar como catalizadores en las reacciones que se verifican, se usa con mayor frecuencia en los procesos industriales, el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, aunque otras prefieren el Ni_2 .

Del grupo b se usa con mayor frecuencia el NaHSO_3 , aunque otras prefieren utilizar el SO_2 y su papel en la reacción es actuar como agente reductor.

Después de agregar estas sustancias, por separado o en mezcla, se continúa con el calentamiento aumentando la temperatura dentro de 121° - 128°C durante 2 o más horas, dependiendo del grado de caramelización deseada en el producto final y se mantiene la presión relativa dentro del reactor entre 1.75 a 2.11 kg/cm^2 .

Al terminar estas fases, se enfía el producto con agua fría hasta ajustar el ^{90}Re , el pH deseado, este es el punto donde el producto final adquiere las características para su uso en cerveza, para referencias o para otra.

b) $^{\circ}\text{Re } 12-15\%$

el $\text{L.D. } 2-55\%$, o bien hasta 82% , pudiéndose usar también glucosa de raíz de 70 a 80 , conocidas así en la industria por poseer E.D. de 70 y 8000 respectivamente.

A estas carbohidratos se les agrega ácido clorhídrico o sulfúrico (según su E.D.) y se calienta a $92-120^{\circ}\text{C}$ durante $1/2$ a 1 hora, enseguida se agrega Ni_2 oxidado, que se puede sustituir por agua amoniacal (NH_3) o por carbonato de amonio ($\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ para seguir con el calentamiento dentro de los límites de las temperaturas mencionadas, durante $1/4$ a 2 hrs. En este punto comienza prácticamente la caramelización.

A continuación se agregan a la mezcla dos conjuntos de los siguientes grupos:

a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NH_4Cl o Ni_2

b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHS_2O_3 o S_2O_2

El papel de las sustancias del grupo a es actuar como catalizadores en las reacciones que se verifican, se usa con mayor frecuencia en los procesos industriales, el $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, aunque otras prefieren el Ni_2 .

Del grupo b se usa con mayor frecuencia el NaHS_2O_3 , aunque otras prefieren utilizar el S_2O_2 y su papel en la reacción es actuar como agente reductor.

Después de agregar estas compuestas, por separado o en mezcla, se continúa con el calentamiento aumentando la temperatura dentro de $120-130^{\circ}\text{C}$ durante 2 o más horas, dependiendo del grado de coloración deseado en el producto final y se mantiene la presión relativa dentro del reactor entre 1.75 a 2.11 kg/cm^2 .

Al terminar estas pasos, se enfría el producto con agua fría hasta ajustar el $^{\circ}\text{Re}$, y el L.D. siendo, este es el punto donde el producto final adquiere las características para ser usado en conservación, para refacciones o para el L.D.

Se considera el mejor color caramelo, aquel que tiene el mayor poder tintórico para su costo, y que sea el más apropiado para la formulación particular en el producto donde se va a usar. Esto no significa que el color caramelo que brinde el mayor poder tintórico sea el mejor o el más adecuado para su uso, cada producto tiene sus ventajas y desventajas.

Una de las propiedades más importantes del color caramelo es su comportamiento en solución pues las componentes responsables de dar coloración pueden tener carga eléctrica positiva o negativa o neutra, en forma predominante. Las partículas de color caramelo se comportan de manera casi idéntica frente a las moléculas proteicas, cuando ambas están en solución y poseen, entonces, puntos isoelectrónicos claramente definidos a los cuales su carga eléctrica es mínima.

Cuando el valor del pH está en el lado superior del punto isoelectrónico las partículas están cargadas negativamente y cuando el pH está en el lado inferior del punto isoelectrónico la carga ya llega a ser positiva, el valor de la carga eléctrica se incrementa su negatividad al aumentar el pH y disminuye su positividad al disminuir el pH .

Desde este punto de vista se puede decir que existen dos tipos de color caramelo, el de punto isoelectrónico mayor de 7, que es el que utiliza la industria conservera principalmente, y el de punto isoelectrónico menor de 7, que se utiliza en la industria heladoquera.

La viscosidad del producto final es importante, ya que esta característica hace ver el grado de gelatinización que sufrió el producto durante el proceso, por esto en la industria se prefieren productos con baja viscosidad.

Otra propiedad importante es el pH , que varía con el tipo de caramelo, el pH bajo puede dar una idea del tipo de proceso que se lleva a cabo, un pH alto indica una extracción incompleta o un exceso de alcali y cualquiera de estas dos condiciones a altas, producen que el poder tintórico aumente a medida que el producto envejece.

Arriba de un pH de 8 el producto es susceptible de contaminarse con bacterias y arriba a cercano de 9.5 tiende a acidificarse o a gelificar dentro de un período corto cuando está en almacenamiento.

comienzo, lo cual se conoce como envejecimiento del cubile, el tiempo que dura en gelificación un cubile depende de muchos factores, pero si el material es de buena calidad no gelifica o resinfica en un periodo de tres a cinco años. A partir de estas consideraciones se puede decir que son cinco las principales características de un color caramelo:

- a) Color tintoso
- b) μ'
- c) Densidad específica a 20°C.
- d) Resistencia a la acidez
- e) Caracteres coloidal

Otras características que no deben dejarse de controlar son:

- a') Vida media de almacenamiento o resinficación
- b') Contenido de metales y otras sustancias. (C.A.B.)

7.4 CARAMELOS COLOIDALES.

Dentro del mercado de colorantes en la industria alimentaria, sin lugar a dudas, el color caramelo ha tenido y tiene un lugar muy importante en la elaboración de cerveza y refrescos. Además de estos dos productos, se utiliza en la fabricación de galletas, en panadería, aunque en estas últimas se utiliza en menor proporción.

Ya que el color caramelo se utiliza en productos variados, existen diferentes productos según el uso que se les da, por lo que analizaremos algunos de los existentes en el mercado.

7.4.2 CLASIFICACIÓN DEL CAFE GRUPO COLOMBIANO.

Como se ha dicho, existe una amplia variedad de productos disponibles en el mercado, según el uso que dicho consumidor realiza, a continuación se detalla una clasificación según uso. (34)

CLASIFICACIÓN DEL CAFE GRUPO COLOMBIANO (34).

a) A prueba de acidos

a.1) Simple fuerza

a.2) Doble fuerza

a.3) Espumante

a.4) Pulverizado (secado por aspersión o secado por tambor)

b) Tradicional

b.1) Tanto insoluble bajo 1.0 o arriba

b.2) Regular

b.3) Tipo positivo

b.4) Café chocolate

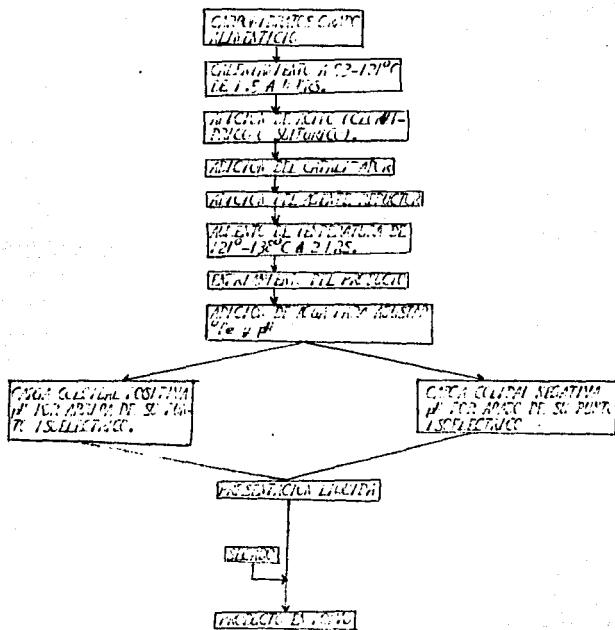
b.5) Salvo apuro granado, pulverizado

c) Especial

c.1) Tanto insoluble bajo 1.0

c.2) Destilados

7.5. PLAN DE EXPERIMENTACIÓN DEL CARGO CROMÁTICO.



COLORES NATURALES A LOS COMIDAS

5.1 GENERALIDADES

En los últimos años ha ido en aumento considerable, el interés por los colorantes de origen natural, debido a los problemas toxicológicos relacionados a los colorantes sintéticos.

La eliminación de algunos colorantes sintéticos y el problema de sustituirlos, ha generado que cada día se investiguen, el campo de aplicación de los colorantes naturales.

En el periodo de 1960-1984 el número de patentes de colorantes naturales ha ido en considerable aumento, tan solo en los últimos cinco años se han elaborado patentes de colorantes naturales, en mayor cantidad que en el periodo 1960-1975.

El incremento de patentes de colorantes naturales ha sido tan grande que han llegado a triplicar el número de patentes de colorantes sintéticos. Existen alrededor de 276 patentes de colorantes naturales, contra 71 patentes de sintéticos, de estas, 71 se encuentran en investigación, se han estado investigando el uso de esos colorantes sintéticos con restricciones, unidas a polímeros que hacen que el hombre no pueda absorberlos y metabolizarlos, bajando así su toxicidad.

El Japón es el país que cuenta con más patentes en el campo de los colorantes naturales, seguido por los Estados Unidos.

De los colorantes naturales, el grupo que cuenta con más patentes es el grupo de los carotenoides, con 75 patentes, seguido por el grupo de las antocianinas con 16 y el grupo de las betalainas con 12 patentes.

En la actualidad existen estudios sobre algunas nuevas plantas que pueden tener aplicación en alimentos, sin tener a ellas, aditivos potenciados que pueden sustituir a colorantes sintéticos que están en vías de ser prohibidos por estos problemas toxicológicos. (21)

8.2. NUEVOS COLORANTES Y NUEVAS FUENTES DE OBTENCIÓN.

Tanto en reino animal como vegetal y microbiano, se están vislumbrando como nuevas fuentes de colorantes naturales, que ofrecen beneficios al problema de coloración a los alimentos procesados. Las nuevas pigmentos y las nuevas fuentes de obtención, de los mismos, son una posible solución a los problemas a los que se enfrenta la industria por la reducción de colorantes permitidos en alimentos.

A continuación se hace una breve revisión de estas nuevas fuentes.

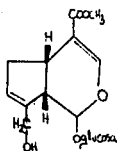
8.2.1. CAROTENOS.

En el caso de la zanahoria se han logrado aislar diferentes grupos de pigmentos, entre los más importantes figuran los carotenoides, los flavonoides y un nuevo grupo de pigmentos llamados iridoles.

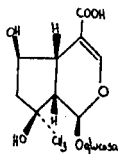
Se ha estudiado el desarrollo de los pigmentos con relación al crecimiento de la planta, encontrándose entre las semanas 8-22 (ciclo de crecimiento), se desarrolla la caroteno, así como algunas otras carotenoides, los iridoles se desarrollan entre la semana 1-6 (después del florecimiento), los flavonoides se desarrollan entre estas dos periodos.

En el período comprendido entre 1970-83, Culestina aisló los pigmentos que se encuentran en la figura 19. (24,25)

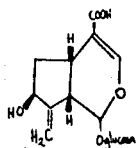
grupo IS. Compuestos aislados a partir de la gacahenia. (21,24)



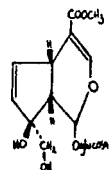
WINOSID (IRIDOSIDE)



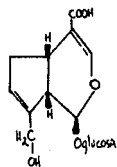
SYNTHESISID (IRIDOSIDE)



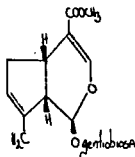
OXOSID (IRIDOSIDE)



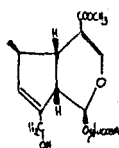
GANTENOSID (IRIDOSIDE)



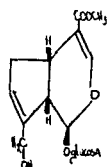
NEO-GENTIOSID (IRIDOSIDE)



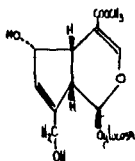
GENTIOSID (IRIDOSIDE)



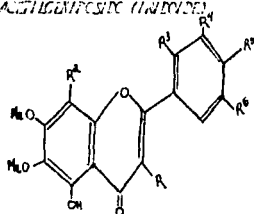
METILESTERQUINONIC (FLAVONOL)



ACETILQUINONIC (FLAVONOL)



METILQUINONIC (FLAVONOL)



QUINONIC FLAVONOL

CONDICIONES PRESENTES EN LA ESTRUCTURA GENERAL DE LOS FLAVONOIDES PRESENTES EN CORDON:

ORD.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1	H	H	H	OMe	OMe	OMe
2	OMe	H	H	OMe	OMe	OMe
3	H	H	OMe	OMe	H	OMe
4	OMe	H	H	OMe	OMe	OMe
5	OMe	OMe	H	H	OMe	H

8.2.1. SÍNTESIS DE LOS PIGMENTOS DE GARDENIA.

En lo referente a la obtención de los pigmentos de gardenia, como paso inicial se lleva una extracción acuosa, seguida de la adición de enzimas (*β*-galactosidasa y *l*-ascorina) en ciertas proporciones que pueden ser ajustadas a proteínas obtenidas de la soja. Los controles de las condiciones de reacción (pH, temperatura, grado de polimerización, etc.) posibilita la obtención de diferentes tonalidades, que pueden ser las siguientes: amarilla, verde, violeta, roja y azul.

Algunos patentes incluyen el uso de microorganismos, para la obtención de los pigmentos, esto puede ampliar la gama de tonalidades que pueden lograrse, entre los microorganismos que pueden ser utilizados tenemos: *B. subtilis*, *Aspergillus niger*, *A. japonicus* o *Reinopsis*.

De este tipo de preparaciones de pigmentos a partir de la gardenia, son comercializadas en el Japón 7 de ellas (4 verdes, 2 azules y una roja).

Las investigaciones relacionadas al uso de dichos pigmentos a los alimentos, es bastante amplia, pudiendo ser utilizados en coloración de dulces, caramelos, pastas secas, imitación congrija, huevos de pescado, hot cakes, licores, etc.

Además de la amplia gama de colores que presentan los hidratos, presentan una buena estabilidad, por lo que los hace más atractivos. (25)

8.2.2. ADVANTAGES.

A partir de especies microbianas como por ejemplo *Monascus*, es posible obtener colorantes que presenten una serie de ventajas, tales como: obtención de pigmentos sin problemas de espacio, esto es, en el caso caso de que los pigmentos sean obtenidos de vegetales, se necesita cierto espacio para que crezcan dichos vegetales, siendo una limitante en la producción de pigmentos de origen vegetal, no así los de origen microbiano.

La producción de pigmentos de origen microbiano, no depende de las condiciones naturales, además no presenta problemas en cuanto a su aplicación en los alimentos.

El colorante más conocida, obtenido a partir de *Monascus* de las especies *anra* o *purpurinus*, es la monacina (ver figura 19). (21)

En el medio oriente, tradicionalmente se hace crecer a este hongo sobre el arroz, obteniéndose una masa roja que después se incorpora a los alimentos.

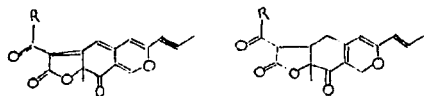


Figura 19 . Pigmentos de *Monascus*.

MONACINA $R=C_{11}H_{11}$

ANAFILAVINA $R=C_{15}H_{15}$

PURPUROSICCANTINA

$R=C_{11}H_{11}$

ANAFILAVINA

$R=C_{15}H_{15}$

Estos dos pigmentos son de color naranja, insolubles en agua, pero esta propiedad puede ser modificada, estas moléculas son altamente reactivas con los grupos amino, por apertura de anillo y rearreglo Schiff, se modifica la solubilidad de dichos colorantes, aumentando considerablemente en agua. (ver figura 20). (21,8,23)

Kall y Tax en 1956 obtuvieron colorantes rojos por sustitución de quitosanos, clantarina y hexaminas, enfatizando el uso de quitosanos, ya que el hombre no los metaboliza considerando que el efecto toxicológico sea mínima.

Lin e Iguba en 1982 estudiaron la obtención de colorantes, haciendo crecer microorganismos

sobre arroz, trigo, pan, maíz y otros sustratos. (21)

Tadokoro en 1952 investigó el proceso para obtener pigmentos a partir de *Monascus anca*, utilizando pan; encontrándose que este microorganismo producía un pigmento amarillo, mientras que en un medio sólido, aumentaba aun más la cantidad de pigmento producido.

Kim en 1950 investigó la producción de pigmentos por microorganismos a partir de sustratos como maíz y melaza. (22)

Wang y Koehler en 1951 (1) y Wang y Rau anteriormente en (1977) encuentran efectos antibacteria-
les del género *Monascus*, aunque presentes en bajas concentraciones, ocasiona que tengan que
correrse muchos toxicológicos mas a fondo para poder ser usados en los alimentos (residuos
de antibióticos). (23)

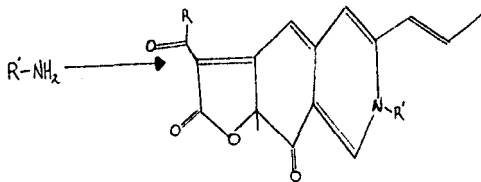


Figura 70. Modificación de la solubilidad de los pigmentos de *Monascus* por reacción en *gru*
por aminas. (21, 8, 27)

Los pigmentos de ficocianina, son estables al calor, presentan estabilidad en un rango de pH de 2 a 10, son poco solubles en agua (pudiéndose modificar dicha propiedad), solubles en aceites presentan un rango de coloración que va del amarillo al rojo, ocasionando que se estudie mas sobre este pigmento como posible aditivo para alimentos. (2)

9.4 FICOCITRININAS DE ALGAS.

Llamada, también ficocitropateínas, se encuentran en las algas rojas, cianofitas, algas azules verdes, algas criptomax, en donde funcionan como absorbentes de luz.

Existen dos grupos, ficocitricinas (rojas) y ficocianinas (azules), la porción bilitin de los grupos, es un tetrapiretol abierto, conteniendo un esqueleto similar a la de la clorofila, o a la de la hemoglobina. (ver figura 21).

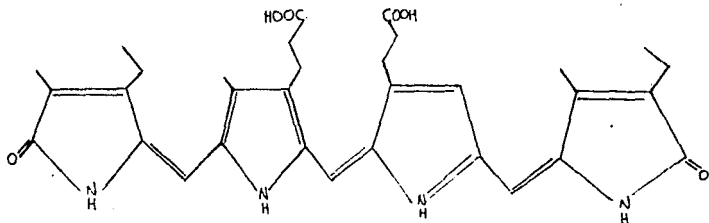


Figura 21 . Estructura de la porción bilitin de los grupos tetrapiretol.

La porción helin está unida a la proteína específica, usualmente a través de un grupo cisteínico o cistínico.

El pigmento azul (ficocianina) puede ser extraído con una solución fría acuosa que contiene iones Ca^{2+} o Mg^{2+} bicarbonato, utilizados para disolver la proteína que se encuentra unida al pigmento.

De esta forma se obtiene un concentrado que puede ser usado directamente sobre los alimentos. Además de antioxidantes que deboran agregarse al pigmento, el ácido ascórbico o el ascorbato de sodio aumentarían la estabilidad del pigmento.

La estabilidad del pigmento aumenta tras el tratamiento con enzimas proteolíticas. Las preparaciones solubles en agua y/o alcohol pueden ser usadas para colorar chicles, confitería y helados. En los últimos años se han desarrollado 10 patentes, tres de las cuales provienen de la Espiritina. (21)

P.5. RIBOFLOVINA.

Vitamina natural presente en plantas y animales. Comercialmente se sintetiza a partir de oxilona, ribosa y aloraxo. Presentan problemas con la luz, sufriendo transformaciones. (ver figura 22). La solubilidad de la riboflavina en agua es pobre, normalmente se usa la sal del ester 5' fosfato. Es un polvo amarillo a amarillo naranja, fino y cristalino, con una coloración amarillo brillante en solución. Aunque esta vitamina es estable a la luz en estado sólido, en solución es fácilmente atacada por la luz y se decolora rápidamente. Comercialmente, esta vitamina ya es utilizada en la coloración de alimentos, comercializándose en forma de polvo amarillo cristalino, presentando poca solubilidad en agua y alcohol, siendo estas dos causas de que el producto se comercialice en solución, donde exhibe mejores propiedades. El color y olor son característicos, siendo dos propiedades que se evalúan en el producto final. (21,6,15,74)

El producto se puede identificar preparando una solución de un miligramo en 100 mililitros de agua y por la incidencia de la luz transmitida se produce una coloración amarillo-verdosa intensa, que desaparece por la adición de ácidos minerales o sales. (6,15)

El producto está diseñado para cubiertas, tabletas, así como en dietas suplementarias y como nutriente.

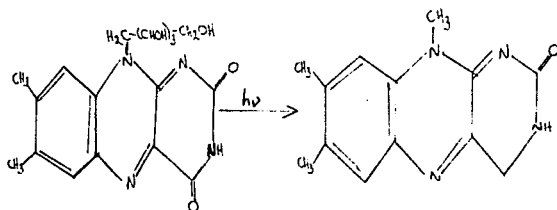


Figura 22. Transformaciones en la riboflavina por acción de la luz.

Se recomienda que para que la vida útil del colorante sea más larga, este se envase cerrado, a temperatura y humedad ambiente. (6,15)

8.6 COLORANTES DE CAROTENO.

Las flores, la cabeza de cartamo (*Carthamus tinctoria* L.), pueden ser utilizadas como fuentes de pigmentos. Se han encontrado dos pigmentos en el cartamo, los cuales han sido nombrados como: cartamo amarillo (soluble en agua) y cartamina (insoluble en agua). El primero de color amarillo y el segundo rojo.

Estos dos colorantes se encuentran actualmente en estudio por FAC/ITD, se les ha asignado el nombre

ido en alimentos. (21)

7. CURCUMA/CURCUMINA.

Los rizomas secos de *Curcuma longa* L., poseen un principio colorante en una porción del 5% co-ocido con el nombre de curcumina (1,7-(bis-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadien-2,5-diona), ver figura 22. (35,39)

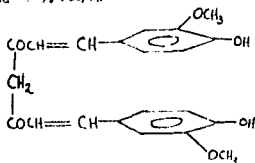


Figura 22. Estructura de la curcumina.

Este producto se comercializa en dos formas, en mezcla con bixina o en solución/aceite o polvo. Se utiliza tanto la oleoresina de cúrcuma, como curcumina pura, esta última en existencia en forma de polvo fino de color amarillo-naranja. (12,54)

La curcumina es insoluble en agua fría y parcialmente soluble en agua caliente. Presenta una solubilidad en etanol y éter, además de exhibir al estar en solución en estos dos últimos solventes, una pequeña fluorescencia. Además de ser soluble en estos líquidos, presenta una alta solubilidad en ácido acético glacial. (12,54,76)

El color de este pigmento es alterable con los cambios de pH, presentando una coloración amarilla en ácido y café-rojizo en alcalino. (21)

La aplicación de este producto en alimentos es amplia, se puede utilizar en pastas secas, para la preparación de bebidas en polvo, harinas para pasteles. (12,54)

8.º COLORANTES POLIQUÍMICOS NO ABSORBIBLES.

Tanto los colorantes sintéticos, como los naturales son degradados por el sistema digestivo del hombre, al ser absorbidos por el mismo, con la subsiguiente degradación y metabolismo. Algunos de ellos presentan problemas toxicológicos al ser utilizados en la coloración de alimentos, cause que han provocado que se restringan la utilización de estos en la industria. En los últimos años se han propuesto una solución a dicho problema, utilizando polímeros unidos a estos colorantes minimizando las implicaciones toxicológicas relacionadas con los seres humanos. Este tipo de nuevas fuentes ha recibido el nombre de COLORANTES POLIQUÍMICOS NO ABSORBIBLES.

Están constituidas, como se ha descrito anteriormente, por un polímero que deberá cubrir ciertas requisitos para ser utilizado, a continuación se describen:

Alto peso molecular

Ser estable

Unión de polímero-colorante estable

No debe ser degradado por el hombre

Ser soluble en agua

Poder formar laca

Poseer características cromoforas tanto individual, como en mezcla (colorante-polímero).

Ahora este polímero debe ser unido a colorantes con problemas toxicológicos y quizá pueda permitir el uso de colorantes asociados a problemas. (2)

8.9. NUEVOS AVANCES EN EL CAMPO DE COLORANTES NATURALES.

Dentro del campo de los colorantes naturales, se han desarrollado nuevas técnicas, para aislar pigmentos de nuevos fuentes, tanto de origen vegetal, como del reino animal.

Inabuchi y Suenry en 1951 reportaron el aislamiento y preparación del rubrotono, es un pigmento que se obtiene a partir de la bacteria *Streptomyces rubroaurum*. Posee una coloración roja, alta estabilidad a la luz solar (aunque esto con la adición de que se le añada sulfato), se ha sugerido que dicho pigmento sea utilizado en regulas azules, bebidas que se disuelven en agua, así como en otros productos. (1)

Estos dos investigadores, en 1952 reportaron la síntesis de decoxiantocianidinas por la oxidación de flavonoles acilados con bondidura de hierro, al estar correspondiente seguido por la oxidación con cloruro de boro. (2)

Yocoull y Swaridex describieron en 1957 la preparación de un compuesto benzil alquit condensaado con guanilina dando benzilpicnidina, estas compuestas se pueden utilizar como colorantes en alimentos, además de poder ser usados en la cosmética y farmacéutica. (3)

Matsuno reporto en 1959 el aislamiento de pigmentos rojos a partir de *Peridinium porphyroideis*. (4)

El aislamiento de un pigmento llamado barbovina, obtenido de las células de *Stetancodon* que crecen a diez mil metros de altura, también en las hojas de *P. amurensis* fue reportado por la compañía japonesa Pulverco en 1951. (5)

Este pigmento presenta una alta estabilidad a la luz al estar. Se estudia su posible uso en alimentos. (6)

CONCLUSIONES.

En los últimos años los colorantes naturales han ido ganando terreno en la coloración de alimentos, debido a las restricciones de uso que han ido encontrándose en el uso de los colorantes artificiales, ya que estos últimos se han asociado a problemas toxicológicos.

Los colorantes de origen natural, presentan esta gran ventaja, no estar asociados a problemas de salud, pero a pesar de estar ahora lejos de certificación para ser usados no tardaran mucho tiempo en llegar a tener que controlarse más, ya que la fuente de la que provienen (fuentes naturales), no aseguran productos con una composición constante.

El uso de los colorantes naturales en alimentos procesados, está aún restringido, ya que sus propiedades como colorante frente a las sintéticas, dejan mucho que desear, este problema en la actualidad trata de minimizarse, al igual que el alto costo que presentan estos productos, hacen que no sean tan atractivos como los de origen sintéticos.

En la actualidad el grupo de pigmentos que más se usan (naturales), son los carotenoides, pero no lejos de ellos encontramos a las betalainas y a las antocianinas.

Este trabajo o pretendido mostrar las propiedades que presentan los colorantes naturales que actualmente se encuentran en disposición en el mercado.

Además de los colorantes naturales más comunes, se han presentado los nuevos avances en este campo de aditivos para alimentos, quizá algunos de estos nuevos productos que se presentan aquí, pueden servir para desarrollar nuevos trabajos.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.-) Anuncia, S.A., "Columex S.A.", Información técnica, Agosto 1957, División de productos especiales, unidad de ingredientes alimentarios.
- 2.-) Anuncia, S.A., "Columex S.", Información técnica, Agosto 1957, División de productos especiales, unidad de ingredientes alimentarios.
- 3.-) Paine and Francis, "Anthracenes from Ispuran and Tobacin as food colorants", Conferencia en el congreso IFT 1957, Las Vegas Nevada, E.U.A.
- 4.-) Fazzano R., Lawrence R., Vallarona R. "Síntesis de procesos para la obtención de colorantes a partir de flor de jamaica, flor de campanilla y batatas para la industria alimentaria". Tesis profesional, Universidad Nacional de México, México 1958.
- 5.-) BASF, "Pala-caroten color water dispersible powder" *Pollatin técnico*, Mayo 1957.
- 6.-) BASF "Dibaflovin", *Pollatin técnico*, Mayo 1957.
- 7.-) Biotecnica, "Natural colors", Información técnica, Mayo 1957.
- 8.-) Paolet J. and Kochler, "Pigments produced by *Monascus purpureus* shift upon to quality and quantity", *J.F.S.* 15: 716-717, 1956.
- 9.-) Peltz A. "Extractive fractionation of betalains" *J.F.S.* 14: 1219-1251, 1956.
- 10.-) Sabi Dergal Salvador, "Química de los alimentos", 1957, 71-207, Ed. Atlántico.
- 11.-) Christopher Bayfield "Carotenoids as colorants and vitamin A precursors", *Text edition* 1957, 8-124, Ed. Academic Press.
- 12.-) C.P. Knap's Laboratory "Customized brighten your food products with natural colors (Beta, naxixin, paprika, curcumin and betalines)", Información técnica 1957.
- 13.-) Corpton and Knudsen, "Natural color colors, betalines", Información técnica 1957.
- 14.-) Corpton and Knudsen, "Palaflavins", Información técnica 1957.
- 15.-) Corpton and Knudsen, "Carmine", Información técnica 1957.
- 16.-) Corpton and Knudsen, "Carmine (E-120)", Información técnica 1957.
- 17.-) Corpton and Knudsen, "Carmine (E-121)", Información técnica 1957.

- 16.-) Díaz I. Pinto. " Estudio de la posición del grupo azucares en los pigmentos antocianínicos mediante relaciones espectrofotométricas ". *Alimentos*, 4 (2): 15-20, 1970.
- 19.-) Deixon and Francis. " Stability of phytolaccin, betanine and FCC Red #2 in deaerated gels " *J.F.S.* 44 (2): 518-520, 1970.
- 20.-) Deixon and Francis. " purification of phytolaccin (betanin) by removal of phytolaccatoxin from *Phytolacca americana* ". *J.F.S.* 44 (2): 521-522, 1970.
- 21.-) Francis F.J. " Lawson-flower food colorants ". *F.T.* April, 62-66, 1967.
- 22.-) Farné Zavira B. and Zango D.J. " Colorantes en bebidas refrescantes, caramelos y yogurt " *Alimentaria* 11(5), 22-26, 1960.
- 23.-) Francis and B.F. " Antocyanins, pigments new colorants ". *Conferencia en el congreso IFT* 1967, Las Vegas Nevada.
- 24.-) García J. " Identificación espectrofotométrica de los pigmentos antocianínicos del maqui (*Aristotelia chilensis* mol. Stuntz). *Agroquímica y tecnología de alimentos*, (24): 526-530, 1960.
- 25.-) González A. and Simioni S. " Studies on medicinal and related factors in plant of *Sida Umb* part 2: throner flavones from *G. foenicul* but exulents ". *J.C.S.S.* 1970, 7 (2): 216.
- 26.-) Githen ablenstatter " Colorantes alirenticios, apox-hoy-cañano ". *Industria alimentaria* 20 (2): 2-8, 1967.
- 27.-) Hiroi T. Shirai, Sugih, Tashiro and Yuzawa. " Hyperpigment productive mutant of *N. orba* for solid culture ". *A.P.C.* 11(3): 122-127, 1975.
- 28.-) Hwang H-G. " Color chromatographic isolation of the antocyanidin-3,5-di-glucosides from grapes ". *J.F.S.* 45 (2): 273-275, 1970.
- 29.-) Kawano F. " Blue colorant food agent from gardenia fruit ". *Jap. patent* 70,156,026, 1970.
- 30.-) Hoffmann-La Roche " a New nature identical carotenoid-stavantine ". *Conferencia en el congreso IFT*, Las Vegas Nevada 1967.

- 15.-) Dash and von Elbe "Betanin degradation as influenced by water activity". J.F.S. 10: 1115-1116. 1975.
- 16.-) Dash and von Elbe "Betalaine, stability in buffered solution containing organic acids, metal cations, antioxidants or sequestrants". J.F.S. 11:155b. 1979.
- 17.-) Resch C.H. and Parthenos "Characterization of the photodegradation of carotenes in aqueous and gel model systems". Conferencia IFT 1987, Las Vegas Nevada.
- 18.-) René Jone. "How to use natural colors". F.F.I. 11-19. 1987.
- 19.-) Reish N. "Natural colors, what works.....what doesn't." F.L. 19 (5).66. 1977.
- 20.-) Roche. "β-caroteno". Información técnica 1987.
- 21.-) Roche. "Carotenoides (β-caroteno, Apocarotenal ; cantaxantina). Información técnica 1987.
- 22.-) Roshdy T.J. and Purand. "Thermal degradation of cantaxanthin heated at 210°C for selected periods time". Conferencia en el congreso del IFT 1987, Las Vegas Nevada. 1987.
- 23.-) Seger J.W. and von Elbe J.J. "Degradation rates vulgaxanthin". J.F.S. 15:189-191. 1980.
- 24.-) Seguy R. "Thermostability of red beet pigments (betanine and vulgaxanthine I). Influence of pH and temperature". J.F.S. 11:155b. 1979.
- 25.-) Seger and Kunitz "Varietal differences in colorant properties and stability of red beet pigments". J.F.S. 11:1715-1719. 1979.
- 26.-) Strecken F. J. "Beet color adds pure red to natural color spectrum". F. P. 25-26. 1978.
- 27.-) von Elbe and Wang. "Effect of pH on the degradation of the betanin". Conferencia en el congreso IFT 1987, Las Vegas Nevada.
- 28.-) Thomas P. and Stubbins. "Chalcones from *Beta frondosa* L. flower extracts as yellow food colorants". J.F.S. 15:716-717. 1980.
- 29.-) Turner and Benbison "Turmeric concentrate". Technical data bulletin. April 1987.
- 30.-) Turner and Benbison "Turmeric". Technical data bulletin. April 1987.

- 61.-) Varner and Jenkinson "Annato extract". Technical data bulletin. April 1987.
- 62.-) Varner and Jenkinson "Annato oil soluble". Technical data bulletin. April 1987.
- 63.-) Varner and Jenkinson "Annato Extract S.S.". Technical data bulletin. April 1987.
- 64.-) Varner and Jenkinson "Beta-carotene". Technical data bulletin. April 1987.
- 65.-) Varner-Jenkinson. "Annato powder". Technical data bulletin. April 1987.
- 66.-) Varner and Jenkinson. "Annato extract S.S. acid proof". Technical data bulletin. April 1987.
- 67.-) Varner and Jenkinson. "Fucoxanthin-blue type, grape skin extract". Technical data bulletin. April 1987.
- 68.-) Varner and Jenkinson. "Fucoxanthin-redish type, grape extract skin". Technical data bulletin April 1987.
- 69.-) Varner and Jenkinson. "Sesamol liquid S.S. asp.". Technical data bulletin. April 1987.
- 70.-) Varner and Jenkinson "Beta-carotene from beta-tarone I.T.S.". Technical data bulletin. April 1987.
- 71.-) Varner and Jenkinson. "Zapida oleoresin". Technical data bulletin. April 1987.
- 72.-) Varner and Jenkinson. "Carmine". Technical data bulletin. April 1987.
- 73.-) Varner and Jenkinson. "Carmine liquid color". Technical data bulletin. April 1987.
- 74.-) Webster A. "FDA regulation of food colors, symposium. Utilization of plants pigments". F.T. 29 (5): 3-5. 1975.
- 75.-) Williams and Hinzlme. "Anthocyanins as food colorants: effects of pH on the formation of anthocyanin-rutin complexes". J.F.S. 41(1): 66-68. 1979.
- 76.-) Wou, von Elbe and Amundson. "Anthocyanin recovery from cranberry pulp wastes by membrane technology". J.F.S. 45: 875-879. 1980.
- 77.-) Wong H.C. and Kohler P. E. "Mutant for Monascus pigment production". J.F.S. 46(3): 956. 1981.

78.-) Yfu P. and Puard. "Coloration brined green ginger". Conferencia en el congreso III, Las Vegas Nevada, 1957.

79.-) Food colorants, source: herb flavors. ed. G.C. . Capitulo pigmentos. Pags 472-473. 2da edicion, 1970. en español.

80.-) Rodriguez Salacios F.J. "Las betalainas como colorantes naturales en alimentos". Ind. Alim. 7(1): 9-14.