

PERFIL CROMATOGRÁFICO DE LAS ANTOCIANINAS PRESENTES EN ALGUNOS FRUTOS COLOMBIANOS

RESUMEN

Las antocianinas son los principales pigmentos de las flores y los frutos de las plantas. Actualmente esos compuestos son una alternativa para el uso de los colorantes sintéticos alimentos, ya que además poseen propiedades antioxidantes. En este trabajo reportamos el perfil químico de las antocianinas de los frutos de la mora, el mortiño y el tomate de árbol, para establecer una metodología para seleccionar las mejores variedades por el contenido de ellas así como por su capacidad antioxidante.

PALABRAS CLAVES: Antocianinas, HPLC, RMN, perfil químico

ABSTRACT

Anthocyanin are the main pigments from flowers and fruit in plants. Currently these compounds are a natural alternative to synthetic colorants in foods, since in addition have antioxidative properties. In this paper we report the chemical profile of anthocyanin in blackberry, blueberry and tomato tree fruits, to establish their value to select best varieties with better antioxidant properties.

KEYWORDS: Anthocyanin, HPLC, NMR, chemical profile

ROSALBA LÓPEZ RAMIREZ

Ingeniera Química
Estudiante de Maestría Ciencias Químicas
Grupo QOPN
Universidad de Antioquia
rlopezramirez@gmail.com

WINSTON QUÍÑONES

Docente, Ph. D.
Grupo QOPN
Universidad de Antioquia
wquinone@quimbaya.udea.edu.co

FERNANDO ECHEVERRI

Docente, Ph. D.
Grupo QOPN
Universidad de Antioquia
echeveri@quimbaya.udea.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

Las antocianinas son parte de los pigmentos de las flores y ocasionalmente de hojas, tallos y raíces; su gama abarca desde el color rojo hasta el azul. Estructuralmente son glicósidos de polihidroflavilio en las cuales la unión glicosídica está principalmente en C-3.

Las antocianinas representan un factor importante en la industria alimenticia debido a las restricciones sanitarias hacia el uso de colorantes sintéticos [1]. Adicionalmente estas sustancias poseen un valor agregado y es su capacidad antioxidante [1,2]; por esta razón se está creando un excelente mercado de exportación de frutas frescas con altos contenidos de antocianinas.

Actualmente se están desarrollando varios estudios dedicados a la búsqueda de nuevas fuentes vegetales ricas en antocianinas, entre las cuales se encuentran uvas, repollo morado, aceitunas, grosellas, manzanas, fresas, ciruelas y las cerezas. En nuestro medio son de especial importancia como tales la mora, el mortiño y en menor medida el tomate de árbol. La mayoría de estos últimos cultivos corresponden a germoplasma del cual no se ha hecho una exhaustiva tipificación acerca del contenido y tipo de antocianinas, lo que genera material de composición variable y calidad no homogénea. Es necesario por tanto comenzar a crear bases de datos que permitan seleccionar las mejores variedades o especies de alto valor en el mercado. En este trabajo se describe una aproximación al conocimiento del perfil y del contenido de antocianinas en tres frutas que se comercializan en el mercado colombiano.

2. MATERIALES Y METODOLOGÍA

Materiales. Los frutos de mora de Castilla *Rubus glaucus*, mortiño *Vaccinium meridionale* y tomate de árbol *Cyphomandra betacea* analizados en este estudio son especies que se obtuvieron en almacenes de cadena de la ciudad y todas ellas provenientes del corregimiento de Santa Elena (Medellín).

Equipos. HPLC Gilson 305 & 306, con una columna de fase reversa (Supelco AscentisTMC18 25cmx4.6mm, 5µm).

El equipo usado para tomar los espectros fue un RMN Bruker AMX 300.

Método de extracción y purificación. Los frutos maduros de Mora de Castilla, Mortiño (Agraz) y Tomate de Arbol (200g) se trituran cuidadosamente, con ácido trifluoroacético (TFA) al 1.0% en metanol. El extracto resultante se filtra y se concentra al vacío. Posteriormente, se reextrae con acetato de etilo para remover los compuestos de menor polaridad.

En el caso del tomate de árbol ese se parte longitudinalmente y luego con una espátula se extrajeron las semillas recubiertas con un material carnoso y altamente coloreado de rojo. Este material se sometió al mismo procedimiento anteriormente mencionado.

De la fase metanólica de la extracción anterior los compuestos de interés fueron separados inicialmente en una columna de celulosa eluyendo con ácido acético al 10% en agua. Las fracciones ricas en antocianinas se monitorearon por RMN y posteriormente se refinaron los compuestos por sucesivas cromatografía en columna en Sephadex LH-20 eluyendo con metanol-H₂O (4:1 v/v, 0.1% TFA). Se hizo un seguimiento del contenido de las

fracciones por cromatografía en capa fina sobre cromatoplasmas de celulosa y papel. De igual manera se tomaron cromatogramas de HPLC y espectros de RMN de extractos, fracciones y sustancias puras para elaborar un perfil de cada fruto.

La fase móvil usada en los corridos de HPLC para los extractos y las fracciones consistió en diferentes proporciones de metanol- H₂O y HCOOH, con un flujo de 0.5 ml/min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los cromatogramas en capa fina muestran claras diferencias en los contenidos de las antocianinas de mora, mortiño y tomate de árbol. Así, la mora tiene tres productos coloreados, siendo el menos polar el más abundante y cuyo espectro de RMN indica un derivado de cianidina. De otro lado, el mortiño se caracteriza por tener casi exclusivamente un producto de intenso color rojo-violáceo, probablemente un derivado delphinidina. Por su parte el tomate de árbol muestra también tres sustancias pero en proporciones distintas a las de mora. Estos resultados están de acuerdo con los análisis de HPLC (figuras 1, 2 y 3), pero difieren notablemente para lo reportado en la literatura para otras especies e incluso variedades. Por ejemplo en tres variedades españolas de *Rubus idaeus* se han reportado 3-O-glicósidos de cianidina como los productos mayoritarios [3].

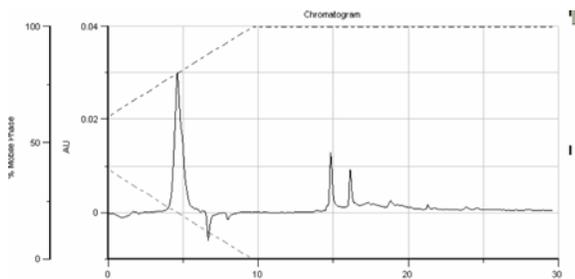


Figura 1. Perfil cromatográfico mora

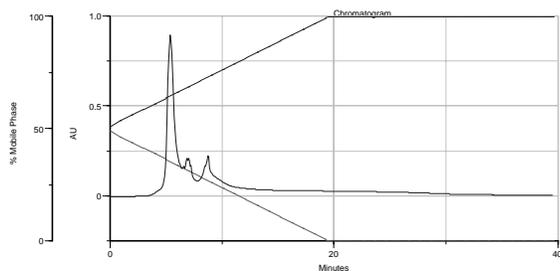


Figura 2. Perfil cromatográfico de tomate de árbol

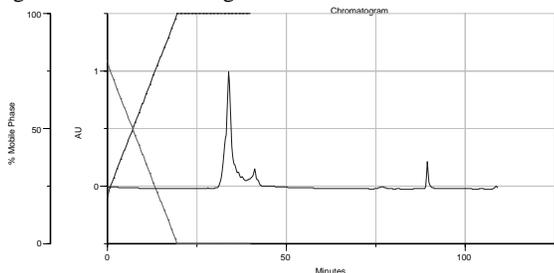


Figura 3. Perfil cromatográfico de mortiño.

El segundo producto de importancia en la mora es un derivado de la pelargonidina. El 3-O-glicósido es un producto minoritario en *Rubus idaeus* (“red raspberry”) lo mismo que en *Rubus occidentalis* (“black raspberries”) [4]. En cuanto al mortiño la cromatografía en papel y el HPLC muestra una sola sustancia mayoritaria, contrario a la abundancia en antocianinas reportada en la literatura para este fruto [5]. A diferencia de la mora y al tomate de árbol, el mortiño y otras especies afines han sido sometidos a extensos análisis para demostrar su actividad e incluso [6,7] se tratan de obtener antocianinas por cultivos *in vitro* [8].

Finalmente, existen en el mercado dos variedades de tomate de árbol, Rojo y Común, siendo la primera de ellas la que produce la mayor cantidad de antocianinas en sus frutos y aunque su contenido es muy variado, la cantidad producida es muy reducida y no parece diferenciarse de lo reportado en la literatura [9].

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se ha estandarizado una metodología para aislar y purificar antocianinas con lo que se pueden ahora analizar de manera rutinaria y masiva estos compuestos en diferentes variedades colombianas. Por lo tanto es posible hacer un banco de datos para correlacionar el contenido de antocianinas, el tipo y el poder antioxidante de los extractos y de los compuestos puros para seleccionar el mejor material para el mercado interno y el mercado externo. En este sentido el documentado poder antioxidante del mortiño lo ha cotizado en el mercado a precios que doblan y hasta triplican los de la mora. No obstante la mora parece ofrecer muy buenas perspectivas por las facilidades de cultivo y una alta productividad. Igualmente puede servir como una fuente de pigmentos para la industria alimenticia y de nutraceuticos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de la Universidad de Antioquia a través del Programa de Sostenibilidad.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] KONGA, J., CHIAA, L-S., GLOHA, N-K, CHIAA, T-F.2003. *Phytochemistry* 64, 923-933
- [2] JIAO Z., LIU J., WANG, S. 2005. *Food Technol. Biotechnol.* 43, 97-102
- [3] DE ANCOS, B., GONZALEZ, E., CANO, M.P. Z 1999. *Lebensm Unters Forsch A.* 208, 33-38.
- [4] SUTHANTHANGJAI, W., KAJDA, P., ZABETAKIS, I. 2005. *Food Chemistry.* 90, 193-197.
- [5] CABRITA, L., FROYSTEIN, N, ANDERSEN, O. 2000. *Food Chemistry* 69, 33-36.
- [6] YAO, Y., VIEIRA, A. 2007. *NeuroToxicology* 28, 93-100
- [7] WANGA, S. Y., BALLINGTON, J. R. 2006. *LWT.*, doi:10.1016/j.lwt.2006.09.005
- [8] MEYER, J.E.PEPIN, M-F., SMITH, M.A. 2002. *Journal of Biotechnology.* 93, 45-57.
- [9] BOBBIO, F.O., BOBBIO, P.A, RODRIGUEZ-AMAYA D. B. 1983. *Food Chemistry.* 12, 189-195.