

Estabilidad de los pigmentos carotenoides en los alimentos

Antonio J. Meléndez-Martínez, Isabel M. Vicario, Francisco J. Heredia

Area de Nutrición y Bromatología. Facultad de Farmacia. Universidad de Sevilla, Sevilla-España

RESUMEN. Los pigmentos carotenoides son compuestos responsables de la coloración de gran número de alimentos vegetales y animales. Numerosos estudios publicados recientemente han demostrado el efecto beneficioso de estos compuestos en la salud humana, por lo que, desde un punto de vista nutricional, resulta de gran importancia conocer qué factores intervienen en la degradación de los carotenoides, ya que su pérdida, además de producir cambios de color en el alimento, conlleva una disminución de su valor nutritivo. La inestabilidad de los carotenoides se debe al hecho de que son compuestos altamente insaturados, degradándose fundamentalmente debido a procesos oxidativos. Otros factores como la temperatura, la luz o el pH también pueden producir importantes cambios cualitativos en estos compuestos debido a reacciones de isomerización.

Palabras clave: Carotenoides, estabilidad, isomerización, oxidación.

SUMMARY. Stability of carotenoid pigments in foods. Carotenoids are responsible for the colour of a wide variety of both vegetable and animal foods. Several studies published recently have shown that these compounds have a beneficial effect in human health, thus, from a nutritional point of view, it is important to know the factors related to their degradation, because carotenoid losses, not only produce changes in food colour, but also decrease their nutritional value. The instability of carotenoids is due to the fact that they are highly unsaturated compounds, thus degradation is due mainly to oxidation. Other factors, such as temperature, light or pH can produce important qualitative changes in these compounds by means of isomerization reactions.

Key words: Carotenoids, stability, isomerization, oxidation.

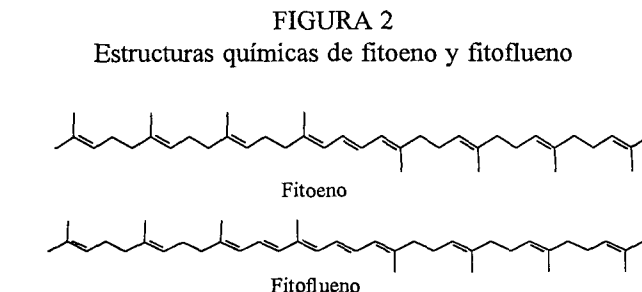
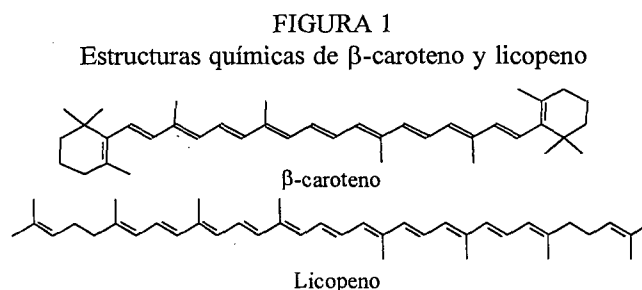
INTRODUCCION

Los carotenoides son los pigmentos responsables de la mayoría de los colores amarillos, anaranjados y rojos de frutos y verduras, debido a la presencia en su molécula de un cromóforo consistente total o principalmente en una cadena de dobles enlaces conjugados. Están presentes en todos los tejidos fotosintéticos, junto con las clorofilas, así como en tejidos vegetales no fotosintéticos, como componentes de cromoplastos, que pueden ser considerados como cloroplastos degenerados.

Químicamente los carotenoides son terpenoides, formados básicamente por ocho unidades de isopreno, de tal forma que la unión de cada unidad se invierte en el centro de la molécula. En los carotenoides naturales sólo se encuentran tres elementos: C, H y O. El oxígeno puede estar presente como grupo hidroxilo, metoxilo, epoxi, carboxilo o carbonilo. Dentro de los carotenoides podemos distinguir dos grupos: los carotenos, que son hidrocarburos, y las xantofilas, que poseen oxígeno en su molécula.

Los dobles enlaces conjugados presentes en los carotenoides son los responsables de la intensa coloración de los alimentos que contienen estos pigmentos. Así, por ejemplo, los colores naranja de la zanahoria y rojo del tomate, se deben a la presencia de β -caroteno y licopeno,

respectivamente (Figura 1). Otros compuestos más saturados y de estructura similar son incoloros, como les sucede al fitoeno y al fitoflueno (Figura 2) que también se presentan en algunas plantas comestibles.



Debido a su estructura, los carotenoides están sujetos a muchos cambios químicos inducidos por las distintas condiciones de procesamiento que se emplean en la industria alimentaria. Por ello, desde un punto de vista nutricional, es de gran importancia conocer qué factores intervienen en la degradación de estos compuestos, ya que su pérdida, además de producir cambios en el color del alimento, conlleva una disminución de su valor nutritivo.

Estabilidad de carotenoides

Los carotenoides son pigmentos estables en su ambiente natural, pero cuando los alimentos se calientan, o cuando son extraídos en disolución en aceites o en disolventes orgánicos, se vuelven mucho más lábiles. Así, se ha comprobado que los procesos de oxidación son más acusados cuando se pierde la integridad celular, de forma que en alimentos vegetales triturados, la pérdida de compartimentación celular pone en contacto sustancias que pueden modificar estructuralmente, e incluso destruir los pigmentos. No todos los tipos de cocinado afectan en la misma medida a los carotenoides, de forma que la pérdida de estos pigmentos aumenta en el siguiente orden: cocinado con microondas < cocinado al vapor < hervido < salteado (1).

Los carotenoides, excepto algunas excepciones, son insolubles en agua y por lo tanto las pérdidas por lixiviación durante el lavado y procesamiento de frutos son mínimas. Otros tratamientos empleados en las industrias alimentarias, como por ejemplo el tratamiento a alta presión, parecen no afectar significativamente a los niveles de carotenoides en diversos productos vegetales (2). El escaldado industrial de los alimentos puede producir pérdidas de carotenoides, si bien la inactivación enzimática que produce previene pérdidas posteriores durante el procesamiento y almacenamiento. En cambio, la congelación, la adición de antioxidantes y la exclusión del oxígeno (vacío, envases impermeables al oxígeno, atmósfera inerte) disminuyen las pérdidas durante el procesamiento y almacenamiento de los alimentos (1).

La destrucción de estos pigmentos reduce el valor nutritivo de los alimentos e induce una decoloración y una pérdida de sus características organolépticas. El grado de decoloración va a depender fundamentalmente de la presencia de agentes oxidantes en el medio (sobre todo oxígeno molecular) y de que se comunique energía suficiente para que la reacción de degradación tenga lugar. La energía se aporta en forma de luz o calor. La reacción de decoloración supone la pérdida de conjugación de la molécula y, en principio, no tiene por qué implicar la rotura del esqueleto hidrocarbonado, por lo que cualquier factor capaz de interrumpir la deslocalización electrónica existente, podría producir pérdida de color. Si las condiciones oxidantes son débiles y la energía suministrada no es suficiente, se vuelve a restaurar el orbital molecular con la posibilidad de que la estructura adopte la configuración *cis* o

trans, en función de que haya habido rotación en el enlace. Si las condiciones son muy severas, el grado de degradación progresa, fragmentándose entonces el pigmento (3).

En resumen puede decirse que los factores que influyen en la degradación de carotenoides en sistemas modelo son varios, como por ejemplo estructura del carotenoide, exposición a la luz, actividad de agua, temperatura, presencia de oxidantes o antioxidantes, presencia de sulfitos, etc. Estos estudios de estabilidad, sin embargo, son más complejos en los alimentos, debido a sus diferencias estructurales y de composición, diferentes tipos de procesados industriales, etc (1).

Efecto de la oxidación

La degradación de los carotenoides se debe fundamentalmente a reacciones de oxidación, ya sean no enzimáticas o debidas a enzimas como las lipoxigenasas, y se presenta generalmente durante el secado de frutas y vegetales. Los primeros datos que existen sobre oxidación de carotenoides son los de Cole y Kapur (4), quienes conjugan las variables oxígeno y temperatura en la degradación del licopeno. La interacción de los carotenoides con algunos constituyentes de los alimentos ejerce un efecto protector contra dichas reacciones, de tal forma que se oxidan más rápidamente cuando se extraen del fruto o se purifican. Es decir, la intensidad de la oxidación de los carotenoides depende de si el pigmento se encuentra *in vivo* o *in vitro* y de las condiciones ambientales. Por ejemplo el licopeno, pigmento responsable de la coloración de los tomates, es muy estable en ese fruto, pero extraído y purificado es muy lábil (5). Al igual que con los lípidos, la oxidación de los carotenoides se acelera por la temperatura, la presencia de metales, luz y enzimas y se reduce por la adición de antioxidantes. Los alimentos que contienen antioxidantes, como tocoferoles o vitamina C, conservan mejor los carotenoides y por tanto, su color.

En los alimentos procesados, el mecanismo de oxidación es complejo y depende de muchos factores. Los pigmentos pueden autooxidarse por reacción con oxígeno atmosférico a velocidades que dependen de la luz, el calor y la presencia de pro- y antioxidantes, como ya se ha comentado. El mecanismo de oxidación de los carotenoides, a diferencia del de los lípidos, no está totalmente claro. Al parecer estos procesos oxidativos implican reacciones de epoxidación, formación de apocarotenoides (carotenoides de menos de 40 átomos de carbono) e hidroxilación, obteniéndose finalmente compuestos de bajo peso molecular similares a los que aparecen como consecuencia de la oxidación de ácidos grasos. Debido a estos procesos, los carotenoides, tras perder su color y sus propiedades beneficiosas para la salud, dan lugar a compuestos aromáticos que en algunos casos son agradables (té, vino) y en otros no (zanahoria deshidratada) (6, 1).

Hasta aquí se ha expuesto la acción del oxígeno, sin embargo también el ozono influye en la estabilidad de los carotenoides. En un interesante ensayo se comprobó el efecto que una corriente continua de agua saturada de oxígeno y ozono a 30°C ejercía sobre una serie de carotenoides (todo-*trans*- β -caroteno, 9-*cis*- β -caroteno, β -criptoxantina y licopeno) adsorbidos en fase sólida (C₁₈) (7). Se comprobó que aproximadamente el 90% de todo-*trans*- β -caroteno, 9-*cis*- β -caroteno y β -criptoxantina se perdía después de 7 horas de exposición al ozono. Una pérdida de licopeno cuantitativamente similar se producía en sólo 1 hora. Cuando los citados carotenoides fueron sometidos a la acción del oxígeno, todos, a excepción de la β -criptoxantina, se degradaban a menor velocidad. En este estudio la mayor velocidad de degradación corresponde al licopeno, y la menor al 9-*cis*- β -caroteno (licopeno > β -criptoxantina > todo-*trans*- β -caroteno > 9-*cis*- β -caroteno).

En los últimos años se han realizado una serie de estudios que confirman que la encapsulación de carotenoides los hacen más manejables y estables frente a la oxidación (8-12).

Los carotenoides pueden actuar como pro- o antioxidantes dependiendo del potencial redox de la molécula y del entorno, entre otros factores (13-15). La propia inestabilidad de los carotenoides en procesos oxidativos se corresponde con una alta protección para otros compuestos frente a agentes oxidantes. Los carotenoides que contienen 9 o más dobles enlaces conjugados pueden inactivar ciertas formas reactivas de oxígeno, como el oxígeno singlete (16). En este sentido, el β -caroteno posee como característica importante, que lo diferencia del resto de antioxidantes solubles en grasas (como la vitamina E), la de ser más efectivo a bajas presiones de oxígeno.

Efecto de la composición lipídica

Los carotenoides pueden sufrir oxidación acoplada en presencia de lípidos a velocidades que dependen del sistema. El efecto de la composición lipídica ha sido objeto de varios estudios, sobre todo en productos derivados del pimiento rojo, donde se ha demostrado que el cambio del perfil lipídico de un medio poliinsaturado a otro monoinsaturado mejora la estabilidad de los carotenoides (17,18). El estudio de la velocidad de degradación de carotenoides esterificados y no esterificados del pimiento rojo indicó que el que se degrada a menor velocidad es capsorrubina, seguido de zeaxantina, capsantina y β -caroteno. Asimismo, se comprobó que capsantina y capsorrubina y sus ésteres se degradaban a la misma velocidad, mientras que los ésteres de zeaxantina se degradaban más rápido que el pigmento libre, presumiblemente debido a que dicho pigmento está esterificado principalmente por el ácido graso poliinsaturado linolénico (19).

En otro interesante estudio (20), se evaluó el comportamiento de clorofila *a* y β -caroteno durante

tratamientos térmicos en sistemas modelo de lípidos. La tasa de degradación de ambos pigmentos fue mayor en metil estearato, seguida por metil oleato y metil linoleato. Es decir, la reacción entre el carotenoide y los radicales libres se minimiza en presencia de metil linoleato, posiblemente debido a la mayor reactividad de éste con el oxígeno. No obstante, en otra investigación (21) se llegó a la conclusión contraria, es decir, que el β -caroteno es más inestable que el ácido linolénico y, por tanto, puede proteger a éste durante tratamientos térmicos.

Teniendo en cuenta los estudios a los que se ha hecho referencia en este apartado, queda claro que existen resultados contradictorios en relación a la influencia del contenido lipídico en la estabilidad de los carotenoides frente a los procesos oxidativos, y que la presencia de otros compuestos en los alimentos podría influir en los resultados.

Efecto de la estructura

Las diferencias de estabilidad entre los distintos carotenoides está influenciada por su estructura individual (22-24). La reactividad de estos pigmentos en reacciones de captación ("scavenging") de radicales, en general, disminuye al disminuir el número de dobles enlaces coplanares y debido a la presencia de grupos hidroxilos y carbonilos. La reactividad, por tanto, disminuye de los carotenos a los hidroxicarotenoides y de estos a los cetocarotenoides (24). El licopeno es el mejor captador de radicales libres, debido a sus 11 dobles enlaces conjugados. En el caso del β -caroteno, dos de sus dobles enlaces conjugados no son coplanares con la cadena poliénica, de ahí que presente una menor reactividad que el licopeno. La diferencia existente entre la β -criptoxantina y el β -caroteno es la presencia de un grupo hidroxilo en el C3 de aquella, cambio que no implica una importante variación de reactividad con respecto al β -caroteno. Se ha comprobado, en cambio, que cuando cada anillo de β -ionona contiene un grupo hidroxilo (como ocurre en la zeaxantina), dicha variación sí es patente (22). En otro estudio también se comprobó, teniendo en cuenta tres sistemas oxidantes distintos, que el licopeno era más reactivo que el β -caroteno, siéndolo los dicetocarotenoides astaxantina y cantaxantina mucho menos, atribuyendo la escasa reactividad de los cetocarotenoides, a pesar de la presencia de dobles enlaces conjugados adicionales debidos a los grupos ceto, a la existencia de sustituyentes en las posiciones C-4 y C-4' (25).

La configuración geométrica de los carotenoides implica también diferencias en cuanto a estabilidad de los mismos. En un sistema modelo acuoso el todo-*trans*- β -caroteno es ligeramente más sensible al ozono que el 9-*cis*- β -caroteno, sin embargo, en presencia de oxígeno, éste último isómero es bastante menos sensible a la oxidación (7). Por otro lado, la estabilidad de los dos isómeros anteriormente citados no

difería significativamente en un medio lipídico en caliente (26). En contraste, en otro trabajo llevado a cabo en una microalga se observó que el 9-*cis*- β -caroteno se degradaba con mayor rapidez que el todo-*trans*- β -caroteno en presencia de agentes oxidantes (27). Parece ser que sistemas con 9-*cis*- β -caroteno presentan una menor acumulación de hidroperóxidos y que el isómero 9-*cis* posee una mayor potencia antioxidante que el todo-*trans*- β -caroteno (28). Se ha sugerido que la mayor reactividad de la molécula *cis* en relación con los radicales libres es debida a una mayor interferencia estérica entre las dos partes al otro lado del doble enlace *cis*, aunque en la actualidad, no existe una explicación aparente de estas discrepancias.

Efecto de la temperatura

La influencia de la temperatura en la estabilidad de los pigmentos es clara; tanto para reacciones anhidras como hidratadas, siempre actúa como acelerador de la reacción de degradación (3). Por lo general, los carotenos con mayor actividad biológica son aquellos que tienen todos sus dobles enlaces en forma del isómero *trans*, que se transforman parcialmente en la forma *cis* durante tratamientos térmicos en ausencia de oxígeno; esta reacción de isomerización se puede efectuar durante el proceso de esterilización de productos enlatados, con lo que se pierde parte del poder vitamínico de los carotenos. Estudios recientes revelan que la degradación del β -caroteno (29, 30, 20) y licopeno (31) debida a diferentes condiciones de calentamiento sigue una cinética de primer orden. En uno de estos estudios (30) se evaluó el efecto del calentamiento de una disolución de β -caroteno-todo-*trans* en horno (50, 100, 125 y 150°C) y a reflujo (70°C), comprobándose que, en el caso del tratamiento térmico en horno, los isómeros formados mayoritarios fueron 13-*cis*- β -caroteno y 13,15-di-*cis*- β -caroteno, mientras que como consecuencia del calentamiento a reflujo, se favorecía la formación de 13-*cis*- β -caroteno. Asimismo, se ha comprobado que el calentamiento del β -caroteno a diferentes temperaturas (60 y 120°C) en sistemas modelo de lípidos con distinto grado de insaturación, conduce a la aparición de cuatro isómeros *cis* (9-*cis*-, 13-*cis*-, 15-*cis*- y 13,15-di-*cis*- β -caroteno) (20). En cuanto al α -caroteno, parece ser que su degradación como consecuencia de la acción de la luz o el calor, sigue también una cinética de primer orden (29). El calentamiento del todo-*trans*- β -caroteno a 50°C o 100°C durante media hora no produce grandes pérdidas, si bien cuando la temperatura es de 150°C las pérdidas si son notorias, habiéndose comprobado que los fenómenos de termoisomerización y fotoisomerización son más acusados en el α -caroteno que en el β -caroteno (29). Con respecto al licopeno, un estudio reciente ha puesto de manifiesto que como consecuencia del calentamiento de disoluciones modelo de este pigmento a 50, 100 y 150°C se forman hasta seis

isómeros distintos: dos di-*cis*-isómeros, 5-*cis*, 9-*cis*, 13-*cis* y 15-*cis*-licopeno (31).

Debido a su importancia nutricional como fuente de carotenos, muchos de los estudios de estabilidad de estos compuestos se han realizado en zanahorias y productos derivados. En algunos de estos estudios se ha evaluado el impacto del escaldado, empleado para inactivar la lipoxigenasa, en el contenido de los carotenoides. La influencia de este tratamiento en los niveles de α - y β -caroteno en la pulpa y en el zumo de zanahorias ha sido objeto de estudio por parte de Bao y Chang (32,33). El escaldado (previo a la obtención de pulpa o zumo) en agua hirviendo y en una solución de ácido acético hirviendo durante 5 minutos, produce una retención de estos compuestos del 35,4% y el 31,7% en la pulpa, respectivamente, con respecto al contenido de estos pigmentos en las zanahorias frescas, mientras que en la pulpa no escaldada, la retención fue sólo del 18% (32). En cuanto a los zumos, tanto escaldados como frescos, una vez obtenidos se calentaron a 82°C antes de ser transferidos a latas de metal, siendo sometidos a continuación a distintos tratamientos: esterilización a 115,6°C durante 25 minutos, esterilización a 121,1°C durante 10 minutos, concentración en rotavapor a 40-50°C y liofilización. Se comprobó que dentro de cada grupo de zumos, el escaldado reducía la retención de carotenos. Exceptuando el zumo fresco, los zumos no escaldados tratados a 115,6°C y los zumos no escaldados concentrados, fueron los que retuvieron un mayor porcentaje de los carotenos estudiados (51,3 y 51,2%, respectivamente) (33).

También se ha estudiado el efecto del escaldado de zanahorias de la variedad Kintoki en los niveles de licopeno, que es el carotenoide mayoritario en esta variedad, y β -caroteno (34). El escaldado en agua a diferentes temperaturas (50, 70 y 90°C) durante 15 minutos mantiene los niveles de licopeno bastante estables independientemente de las temperaturas ensayadas, si bien el contenido de β -caroteno disminuye ligeramente como consecuencia del escaldado a 90°C.

Howard *et al.* (35) estudiaron el efecto de diferentes temperaturas y tiempos de esterilización (118,3°C durante 34,2 min, 121,1°C durante 29,2 min y 123,9°C durante 27°C) en el contenido total de carotenoides de zanahorias, comprobando que no difería mucho en función de los distintos métodos de esterilización ensayados.

El efecto de diferentes formas de cocinar zanahorias en los niveles de α - y β -caroteno ha sido evaluado recientemente (36), comprobándose que a menor tiempo y temperatura de cocinado y contacto con agua, mayor es la retención de carotenoides. De entre las distintas formas de cocinado evaluadas (al vapor, cocidas a presión, trituradas, etc), la cocción de las zanahorias en agua y sin presión resultó ser la

que producía una mayor retención de los carotenoides estudiados. Por su parte, Sulaeman *et al.* (37) estudiaron los cambios en el contenido de carotenoides en zanahorias escaldadas y posteriormente fritas en diferentes aceites (canola, palma y soja parcialmente hidrogenada) y a diferentes temperaturas (165, 175 y 185°C), comprobando que, los niveles de carotenoides diferían significativamente en función de la temperatura pero no en función del aceite empleado para una misma temperatura.

El efecto de la temperatura en los niveles de carotenoides en otros alimentos también está siendo objeto de estudio en la actualidad. Abushita *et al.* (38) estudiaron el efecto de las altas temperaturas a las que es sometido el tomate durante su procesamiento industrial en el contenido de estos pigmentos, llegando a la conclusión de que la distribución cualitativa de carotenoides en el tomate no procesado y en el producto final, pasta de tomate, era idéntica. El contenido total de todo-*trans*-licopeno en la pasta aumentó considerablemente con respecto a fruto fresco debido, probablemente, a la eliminación de la piel y las semillas y a la evaporación de agua, si bien el contenido de todo-*trans*- β -caroteno en la pasta descendió considerablemente y aumentó el nivel del isómero *cis*, porque el tratamiento térmico favorece los procesos de isomerización. En el caso del licopeno, los niveles del isómero *cis*- apenas variaron como consecuencia del procesado.

En cuanto al efecto de la pasteurización (90°C, 30 s) en zumos de naranja de la variedad Valencia, se ha comprobado que la variación en el contenido total de carotenoides es significativa. Los cambios cualitativos en el perfil de carotenoides fueron notorios, de forma que los niveles de los carotenoides 5,6-epóxido *cis*-violaxantina y anteraxantina, pigmentos mayoritarios en el zumo fresco, descendieron como consecuencia del tratamiento térmico, siendo los carotenoides más importantes en términos cuantitativos en el zumo procesado luteína y zeaxantina. En los carotenoides provitamínicos, β -criptoxantina y α - y β -caroteno, no se observaron pérdidas significativas (39).

Efecto de la luz

La acción intensa de la luz sobre los carotenos induce su ruptura con la consiguiente formación de compuestos incoloros de bajo peso molecular. Estas reacciones tienen mucha importancia en la industria alimentaria ya que los carotenos pierden, además de su función biológica de provitamina A, su color característico. Existen investigaciones en las que se estudia la relación existente entre la pérdida de pigmentos, la exposición a la luz y la presencia de ácidos grasos (40), encontrándose que la insaturación de los ácidos grasos protege en estas condiciones a los pigmentos. Existen estudios que demuestran que la degradación del β -caroteno debida a la iluminación con luz fluorescente sigue un modelo

de primer orden, favoreciendo dicha iluminación la formación de 13,15-di-*cis*- β -caroteno (30). En cuanto al α -caroteno, como ya se ha comentado con anterioridad, la reacción también sigue una cinética de primer orden, siendo la fotoisomerización mayor que en el caso del β -caroteno. El principal isómero que aparece como consecuencia de la iluminación con luz fluorescente es el 13-*cis*- α -caroteno (29). En cuanto al licopeno, se ha puesto de manifiesto que la iluminación de disoluciones modelo con luz fluorescente provoca la formación de 5 isómeros diferentes: di-*cis*, 5-*cis*, 9-*cis*, 13-*cis* y 15-*cis*-licopeno (31).

Efecto del pH

Aunque los carotenoides extraídos o no son relativamente resistente a valores de pH extremos, los ácidos y álcalis pueden provocar isomerizaciones *cis/trans* de ciertos dobles enlaces, reagrupamientos y desesterificaciones, lo cual debe ser tenido en cuenta a la hora de manipularlos en laboratorio con fines analíticos. Así, por ejemplo, algunas xantofilas como fucoxantina y astaxantina, son excepcionalmente lábiles al medio alcalino, de ahí que a la hora de analizar fuentes naturales de estos carotenoides se recomiende no saponificar el extracto de pigmentos (41).

No obstante, volviendo a la estabilidad de los carotenoides en los alimentos, hay que tener en cuenta que los epoxicarotenoides son muy inestables en medio ácido, lo cual tiene una gran importancia debido a la acidez inherente de algunos alimentos en particular. Este hecho es conocido tanto en la elaboración de zumos como en vegetales fermentados, donde las condiciones ácidas del proceso promueven algunas conversiones espontáneas de los grupos 5,6 y 5',6'-epóxidos a 5,8 y 5',8'-furanoides (Figura 3) (3). En un reciente estudio se ha sugerido que el importante cambio en el perfil de carotenoides del mango como consecuencia del procesado, puede ser debido a estas reacciones (42). En este estudio se observó que mientras que en la fruta fresca el principal carotenoide era violaxantina, en el producto procesado como zumo dicho carotenoide no se detectaba, aunque sí era apreciable la cantidad de auroxantina, no presente en la fruta fresca. Este hecho podría explicarse como consecuencia de la conversión de los grupos 5,6-epóxido de la violaxantina en 5,8-furanoides de la auroxantina, posiblemente debido a la liberación de ácidos orgánicos del mango durante el procesado industrial.

Estas isomerizaciones también se han descrito en los procesos fermentativos que tienen lugar en el procesado de las aceitunas (43).

FIGURA 3

Conversión de carotenoides 5,6-epóxidos en 5,8-furanoides



Efecto del almacenamiento

Por otro lado, el efecto del almacenamiento sobre los carotenoides va a depender, indudablemente, de las condiciones en las que se lleve a cabo. En un interesante estudio se han evaluado los cambios que tienen lugar en α -caroteno, β -caroteno y luteína cuando se mantienen en la oscuridad a diferentes temperaturas (4°C, 25°C y 45°C) y cuando se almacenan a 25°C expuestos a la luz (44). Para ello utilizaron carotenoides en polvo liofilizados, obtenidos a partir de zanahorias. Los resultados revelaron que los niveles de las formas todo-*trans* de estos tres carotenoides disminuían al aumentar la temperatura de almacenamiento o el tiempo de iluminación. Los isómeros mayoritarios formados durante el almacenamiento al abrigo de la luz fueron 13-*cis*- α -caroteno, 13-*cis*- β -caroteno y 13-*cis*-luteína. La iluminación, en cambio, favorece la formación de 9-*cis*- α -caroteno, 9-*cis*- β -caroteno y 9-*cis*-luteína.

Wagner y Warthesen (10) evaluaron la estabilidad de α -y β -caroteno en polvo de zanahoria encapsulado en diferentes tipos de almidón hidrolizado, comprobando que la degradación de los carotenos estudiados como consecuencia del almacenamiento a temperaturas comprendidas entre 37°C y 65°C, seguía una cinética de primer orden. No todos los tipos de almidón hidrolizado empleados para encapsular el producto fueron igual de eficientes, comprobándose que el de 36.5 equivalentes de dextrosa mejoraba la retención de carotenos en comparación con el resto (4, 15 y 25 equivalentes de dextrosa). Los resultados del estudio muestran que la encapsulación aumentaba la vida media del producto a 21°C entre 70 y 220 veces, en función del tipo de almidón empleado. En cuanto al efecto de la luz, se observó que la retención de los carotenos estudiados en las muestras expuestas a la luz y en la muestra mantenida en la oscuridad tras ocho semanas era prácticamente la misma, sugiriéndose que la degradación de carotenos en polvo de zanahoria encapsulado se debía fundamentalmente a procesos de autooxidación.

Oruña-Concha *et al.* (45) evaluaron la evolución de clorofilas *a* y *b*, β -caroteno y luteína en judías verdes frescas y escaldadas y en pimientos de Padrón almacenadas durante un año a -22°C. En las judías verdes no escaldadas se comprobó que los niveles de los pigmentos disminuían sensiblemente durante el primer mes de almacenamiento, estabilizándose después, aunque en el caso del β -caroteno

también hubo pérdidas durante el segundo mes antes de la estabilización. En el caso de las judías escaldadas los resultados fueron similares, si bien la retención de carotenoides fue mayor debido a la inactivación de la lipoxigenasa como consecuencia del escaldado. En cuanto a los pimientos de Padrón, los niveles de los pigmentos estudiados permanecieron más o menos constantes a lo largo de todo el estudio.

Selim *et al.* (12) estudiaron la cinética de degradación de los carotenoides del azafrán, principalmente crocinas, encapsulados en tres matrices diferentes, pululan y dos polivinilpirrolodonas (PVP), PVP40 y PVP360, comprobando que la encapsulación los protegía de la oxidación. Las crocinas son carotenoides hidrosolubles, por lo que los ensayos se realizaron a diferentes actividades de agua y en la oscuridad a 35°C. Los resultados del estudio indicaron que la encapsulación con PVP40 era la que reducía en mayor medida la velocidad de oxidación en todas las condiciones de almacenamiento ensayadas.

Choi *et al.* (46) estudiaron la relación existente entre la retención de vitamina C y la estabilidad de los pigmentos presentes en el zumo de naranja durante su almacenamiento durante 7 semanas a 4,5°C. Para ello emplearon muestras de zumo de naranja de la variedad Moro, de color rojizo debido a la presencia de pigmentos antocianos y carotenoides. Comprobaron que la degradación de la vitamina C estaba correlacionada linealmente ($r > 0.93$) con la pérdida de antocianos. En el caso de los carotenoides, se observó que las pérdidas eran menos sensibles que en el caso de los antocianos, debido al efecto estabilizante de la vitamina C, que protege a los carotenoides de procesos oxidativos.

REFERENCIAS

- Rodriguez-Amaya D. Changes in carotenoids during processing and storage of foods. *Arch Latinoamer Nutr* 1999; 49(1-S):38-47.
- Butz P, Fernández García A, Lindauer R, Dieterich S, Bognár A, Tauscher B. Influence of ultra high pressure processing on fruit and vegetable products. *J Food Eng* 2003;56:233-236.
- Mínguez-Mosquera MI. Clorofilas y carotenoides en Tecnología de los Alimentos. Sevilla: Secretariado de publicaciones de la Universidad de Sevilla; 1997.
- Cole ER, Kapur NS. The stability of lycopene. I.-Degradation by oxygen. *J Sci Food Agri* 1957;8:360-365.
- Fennema OR. Química de los alimentos. Zaragoza: Acribia, S.A.; 1993.
- Rodriguez-Amaya DB. Carotenoids and food preparation: the retention of provitamin A carotenoids in prepared, processed and stored foods. Washington, D.C.: OMNI/USAID; 1997.
- Henry LK, Puspitasari-Nienaber NL, Jarén-Galán M, Van Breemen RB, Catignani GL, Schwartz SJ. Effects of ozone and oxygen on the degradation of carotenoids in an aqueous model system. *J Agri Food Chem* 2000; 48(10):5008-5013.

8. Beatus Y, Raziell A, Rosenberg M, Kopelman IJ. Spray-drying microencapsulation of paprika oleoresin. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie-Food Science and Technology* 1985;18:28-34.
9. Dziezak JD. Microencapsulation and encapsulated ingredients. *J Food Tech* 1988;42:136-151.
10. Wagner LA, Warthesen JJ. Stability of spray-dried encapsulated carrot carotenoids. *J Food Sci* 1995;60:1048-1052.
11. Desobry SA, Netto FM, Labuza TP. Comparison of spray-drying, drum-drying and freeze-drying for β -carotene encapsulation and preservation. *J Food Sci* 1997;6:1158-1162.
12. Selim K, Tsimidou M, Biliaderis CG. Kinetic studies of degradation of saffron carotenoids encapsulated in amorphous polymer matrices. *Food Chem* 2000;71:199-206.
13. Polyakov NE, Leshina TV, Konovalova TA, Kispert LD. Carotenoids as scavengers of free radicals in a fenton reaction: antioxidants or pro-oxidants? *Free Radical Biology & Medicine* 2001;31(3):398-404.
14. Young AJ, Lowe GM. Antioxidant and prooxidant properties of carotenoids. *Arch Biochem Biophys* 2001;385(1):20-27.
15. Martin H-D, Paust J, Ruck C, Schmidt M, Sies H, Stahl W, Walsh R. En route to a quantitative assessment of carotenoid antioxidant and prooxidant function. 1st International Congress PFT; Sevilla; 1999.163-167.
16. Burton GW. Antioxidant action of carotenoids. *J Nutr* 1989;119:109-111.
17. Pérez-Gálvez A, Garrido-Fernández J, Mínguez-Mosquera MI. Participation of pepper seed in the stability of paprika carotenoids. *JAOCs* 1999;76:1449-1454.
18. Pérez-Gálvez A, Garrido-Fernández J, Mínguez-Mosquera MI. Effect of high-oleic sunflower seed on the carotenoid stability of ground pepper. *JAOCs* 2000;77:79-83.
19. Pérez-Gálvez A, Mínguez-Mosquera MI. Degradation of non-esterified and esterified xanthophylls by free radicals. *Biochimica et Biophysica Acta* 2002;1569:31-34.
20. Liu MH, Chen BH. Relationship between chlorophyll *a* and β -carotene in a lipid-containing model system during heating. *Food Chem* 1998;61:41-47.
21. Baloch AK, Buckle KA, Edwards RA. Stability of β -carotene in model systems containing sulphite. *J Food Tech* 1977;12:309-316.
22. Miller NJ, Sampson J, Candeias LP, Bramley PM, Rice-Evans CA. Antioxidant activities of carotenes and xanthophylls. *FEBS Lett* 1996;384:240-242.
23. Woodall AA, Lee SW, Weesie RJ, Jackson MJ, Britton G. Oxidation of carotenoids by free radicals: relationship between structure and reactivity. *Biochim Biophys Acta* 1997;1336:33-42.
24. Mortensen A, Skibsted L. Importance of carotenoid structure in radical-scavenging reactions. *J Agr Food Chem* 1997;45:2970-2977.
25. Woodall AA, Lee SW-M, Weesie RJ, Jackson MJ, Britton G. Oxidation of carotenoids by free radicals: relationship between structure and reactivity. *Biochimica et Biophysica Acta* 1997;1336:33-42.
26. Henry LK, Catignani GL, Schwartz SJ. Oxidative degradation kinetics of lycopene, lutein, 9-*cis* and all-*trans*- β -carotene. *JAOCs* 1998;75:823-829.
27. Jimenez C, Pick U. Differential reactivity of β -carotene isomers from Dunaliella bardawil toward oxygen radicals. *Plant Physiol* 1993;101:385-390.
28. Levin G, Mokady S. Antioxidant activity of 9-*cis* compared to all-*trans*- β -carotene in vitro. *Free Radical Biol Med* 1994;17:77-82.
29. Chen BH, Chen TM, Chien JT. Kinetic model for studying the isomerization of α - and β -carotene during heating and illumination. *J Agr Food Chem* 1994;42:2391-2397.
30. Chen BH, Huang JH. Degradation and isomerization of chlorophyll and β -carotene as affected by various heating and illumination treatments. *Food Chem* 1998;62:299-307.
31. Lee MT, Chen BH. Stability of lycopene during heating and illumination in a model system. *Food Chem* 2002;78:425-432.
32. Bao B, Chang KC. Carrot pulp chemical composition, color, and water-holding capacity as affected by blanching. *J Food Sci* 1994;59(6):1159-1161.
33. Bao B, Chang KC. Carrot juice color, carotenoids, and nonstarchy polysaccharides as affected by processing conditions. *J Food Sci* 1994;59(6):1155-1158.
34. Mayer-Miebach E, Spieb WEL. Influence of cold storage and blanching on the carotenoid content of Kintoki carrots. *J Food Eng* 2003;56:211-213.
35. Howard LR, Braswell DD, Aselage J. Chemical composition and color of strained carrots as affected by processing. *J Food Sci* 1996;61(2):327-330.
36. Pinheiro Sant'Ana HM, Stringheta PC, Cardoso Brandao SC, Monteiro Cordeiro de Azeredo R. Carotenoid retention and vitamin A value in carrot (*Daucus carota L.*) prepared by food service. *Food Chem* 1998;61(1/2):145-151.
37. Sulaeman A, Keeler L, Giraud DW, Taylor SL, Wehling RL, Driskell JA. Carotenoid content and physicochemical and sensory characteristics of carrot chips deep-fried in different oils at several temperatures. *J Food Sci* 2001;66(9):1257-1264.
38. Abushita AA, Daoood HG, Biacs PA. Change in carotenoids and antioxidant vitamins in tomato as a function of varietal and technological factors. *J Agri Food Chem* 2000;48:2075-2081.
39. Lee HS, Coates GA. Effect of thermal pasteurization on Valencia orange juice color and pigments. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie-Food Science and Technology* 2003;36:153-156.
40. Carnevale J, Cole ER, Crank G. Fluorescent light catalyzed autooxidation of β -carotene. *J Agr Food Chem* 1979;27:462-463.
41. Britton G. Carotenoids. En: Dey PM, Harborne JB, editores. *Methods in plant Biochemistry*. London: Academic Press; 1991. p. 473-518.
42. Mercadante AZ, Rodriguez-Amaya DB. Effects of Ripening, Cultivar Differences, and Processing on the Carotenoid Composition of Mango. *J Agri Food Chem* 1998;46:128-130.
43. Mínguez-Mosquera MI, Garrido-Fernández J, Gandul-Rojas B. Pigment changes in olives during fermentation and brine storage. *J Agri Food Chem* 1989;37(1):8-11.
44. Tang YC, Chen BH. Pigment change of freeze-dried carotenoid powder during storage. *Food Chem* 2001;69:11-17.
45. Oruña-Concha MJ, González-Castro MJ, López-Hernández J, Simal-Lozano J. Effects of freezing on the pigment content in green beans and Padrón peppers. *Z Lebensm Unters Forsch A* 1997;205:148-152.
46. Choi MH, Kim GH, Lee HS. Effects of ascorbic acid retention on juice color and pigment stability in blood orange (*Citrus sinensis*) juice during refrigerated storage. *Food Research International* 2002;35:753-759.

Recibido: 14-08-2003

Aceptado: 14-05-2004