https://repository.uaeh.edu.mx/revistas/index.php/prepa3/issue/archive

Con-Ciencia Boletín Científico de la Escuela Preparatoria No. 3

Publicación semestral, Vol. 10, No. 19 (2023) 1-4

CON - CIENCIA

ISSN: 2007-7653

¿Sabías que el color de muchas especies vegetales se debe a las antocianinas y sus interacciones?

Did you know that the color of many plant species is due to anthocyanins and their interactions?

Yari Jaguey-Hernández [a], Araceli Castañeda Ovando [b]

Abstract:

Anthocyanins are natural pigments that confer red-orange to blue-purple color to many plant species. Additionally, they have bioactive properties including antioxidant activity, so they have attracted the attention of the scientific community due to their wide range of possible applications. In nature, anthocyanins are found interacting with other compounds, which gives them stability, however, once isolated, they are unstable and are affected by various factors that can modify the color, being necessary to deepen the investigation of their interactions to promote their stability. Therefore, in the present work, the interactions of anthocyanins with other compounds and how they cause variations in the presentation of color will be revealed.

Keywords:

Anthocyanins, stability, interactions

Resumen:

Las antocianinas son pigmentos naturales que confieren colores que van del rojo al azul pasando por naranja y violeta de muchas especies vegetales, adicionalmente, presentan propiedades bioactivas entre ellas actividad antioxidante, de modo que han captado la atención de la comunidad científica por su amplia gama de posibles aplicaciones. En la naturaleza las antocianinas se encuentran interactuando con otros compuestos lo que les confiere estabilidad, sin embargo, una vez aisladas, son inestables y se ven afectadas por diversos factores que pueden modificar el color, siendo necesario profundizar en la investigación de sus interacciones para propiciar su estabilidad. Por lo que en el presente trabajo se darán a conocer brevemente las interacciones de las antocianinas con otros compuestos y cómo ocasionan variaciones en la presentación del color.

Palabras Clave:

Antocianinas, estabilidad, interacciones

1. Introducción

Las antocianinas son uno de los pigmentos naturales más importantes que son visibles al ojo humano (después de la clorofila) y es el pigmento hidrosoluble más importante [1]. Forman parte de la estructura de las plantas y son responsables de una amplia gama de colores entre ellos el rojo, anaranjado, púrpura y azul [2] en flores, raíces, tallos, tubérculos, hojas, frutos y semillas [3, 4]. En la naturaleza cumplen con variadas funciones entre las que se encuentran la dispersión de semillas, favorecer la polinización, y en el desarrollo de órganos vegetales [3].

Gracias a la variedad de colores que presentan las antocianinas, se han empleado como pigmentos naturales en diversas industrias entre ellas la alimentaria y la cosmética. Además de su capacidad colorante presentan propiedades bioactivas [5] como antioxidantes, anticancerígenas, antiinflamatorias y antimicrobianas [3]. Sin embargo, una de las principales limitaciones para su uso como pigmentos es su baja estabilidad al aislarse, a continuación se describen algunas interacciones de las antocianinas.

[a] Autor de Correspondencia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Escuela Preparatoria Número 3, https://orcid.org/ 0000-0002-3381-0208, Email: yari_jaguey@uaeh.edu.mx

[b] Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Química, https://orcid.org/ 0000-0003-0759-3198, Email: ovandoa@uaeh.edu.mx

Fecha de publicación: 05/01/2023

2. Funciones de las antocianinas

En las plantas las antocianinas cumplen las funciones de:

• Atracción de polinizadores para la dispersión de semillas

• Protección contra la radiación UV, contaminación viral y bacteriana

• La dispersión de semillas

• Adaptación a diversos cambios como sequía, falta de nutrientes, ataques patógenos entre otros [3].

Se han evaluado sus efectos en la prevención y tratamiento coadyuvante de padecimientos en seres humanos determinados en gran medida por su actividad a) antioxidante [6; 7] gracias a su capacidad de donar un electrón o átomos de hidrógeno a radicales libres reactivos, b) inmunoestimuladora, c) antibacteriana, atribuida a la destrucción de la pared celular, la membrana celular y la matriz intercelular, a su capacidad para liberar moléculas de polisacáridos de la membrana externa de bacterias Gram negativas [8], y d) antiinflamatoria por su capacidad de inhibir las enzimas lipoxigenasa y ciclooxigenasa.

Se ha estudiado su efecto en, enfermedades cardiovasculares [9], neurodegenerativas, cáncer mediante la inducción de la apoptosis y la supresión de la angiogénesis [8], diabetes estimulando la secreción de insulina y la expresión génica de células β pancreáticas [8; 2], ateroesclerosis, artritis [10] y obesidad [11].

3. Estructura de las antocianinas.

Las antocianinas pertenecen al grupo de los compuestos fenólicos, en el subgrupo de los flavonoides, por lo tanto, poseen una estructura básica conjugada C6-C3-C6, cuya estructura base son las antocianidinas (aglicones), las cuales constan de un anillo aromático [A] unido a un anillo heterocíclico [C] que contiene oxígeno, que también está unido por un enlace carbono-carbono a un tercer anillo aromático [B] [4] (Ver tabla 1).

Las antocianidinas más abundantes son: cianidina (Cy), delfinidina (Dp), pelargonidina (Pg), malvadina (Mv), petunidina (Pt) y peonidina (Pn), la combinación de estas con diferentes azúcares genera más de 150 antocianinas diferentes [2, 11]. En la Tabla 1 se presenta el patrón de sustitución de estas moléculas.

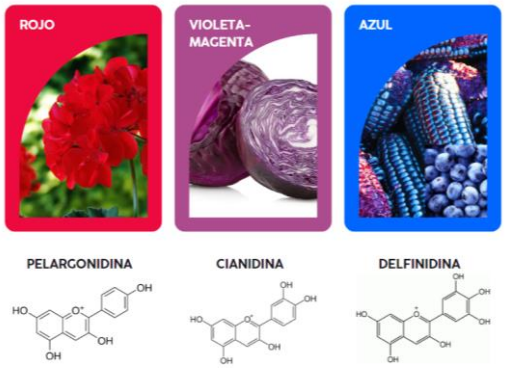
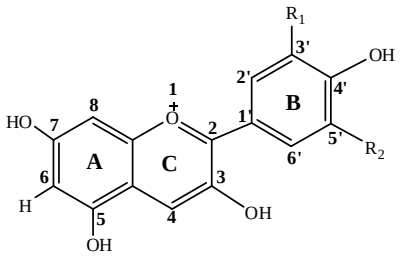


Figura 1. Color característico de algunas antocianidinas.

Lo que diferencia a las antocianidinas es la posición de sustituyentes de tal manera que, la pelargonidina tiene dos sustituyentes hidrógeno y es responsable del color rojo; la cianidina tiene un sustituyente hidroxilo y un hidrógeno, es la más común y causa el color magenta; la delfinidina tiene dos sustituyentes hidroxilo y es responsable del color azul (Figura 1) [4].

Tabla 1. Patrón de sustitución de las antocianidinas más comunes.



Estructura general de las antocianidinas.

Nombre	Abreviatura	Patrón de sustitución	
		R_1	R_2
Cianidina	Cy	OH	H
Delfinidina	Dp	OH	OH
Malvidina	Mv	OMe	OMe
Pelargonidina	Pg	H	H
Peonidina	Pn	OMe	H
Petunidina	Pt	OMe	OH

Cuando las antocianidinas se encuentran unidas a un resto de azúcar (mono, di o trisacáridos), por medio de un enlace β-glucosídico, sobre todo en el C-3, reciben el nombre de antocianinas [9, 12, 13]. Por ejemplo, la variedad de colores presentes en las flores se debe a los complejos antocianina-metales [11, 14].

4. Estabilidad de las antocianinas

En la naturaleza las antocianinas se encuentran en los seres vivos asociadas con otros compuestos tales como flavonoides, ácidos orgánicos iones metálicos y polisacáridos que les contienen estabilidad. Este efecto se ha explicado por la presencia de copigmentación.

La copigmentación es el proceso por el cual los pigmentos forman asociaciones moleculares o complejas con otros compuestos incoloros o iones metálicos [3], las interacciones hidrófobas protegen a los cromóforos contra el ataque nucleofílico del agua, desplazando el equilibrio hacia las formas coloridas y complejadas. El equilibrio puede representarse de la siguiente manera:

Antocianinas libres + copigmentos ↔ Antocianinas copigmentadas

Algunos compuestos que actúan como copigmentos incluyen, flavonoides, compuestos fenólicos no flavonoides, aminoácidos, ácidos orgánicos, iones metálicos y polisacáridos [15].

Se pueden describir diferentes tipos de copigmentación entre los que se encuentran la autoasociación, copigmentación intramolecular, copigmentación intermolecular y copigmentación con iones metálicos.

La autoasociación se observa cuando la concentración de antocianinas es alta, ocasionando que las antocianinas mismas actúen como copigmentos y se mantengan unidas mediante interacciones electrostáticas e hidrofóbicas. La copigmentación intramolecular se da a través del apilamiento tipo sándwich de los residuos de azúcares de las antocianinas con los grupos acilo de ácidos aromáticos y/o alifáticos. Mientras que, la copigmentación intermolecular se genera con compuestos que contengan electrones π, lo que permite un solapamiento π-π con el ion flavilio [16].

Finalmente, la copigmentación con iones metálicos, como el Mg^{2+} y Al^{3+} que están altamente cargados, pueden actuar como reforzadores de la interacción entre pigmento-copigmento, por lo que, la interacción con metales constituye una alternativa para la estabilización del color y su aplicación en la industria alimentaria, siempre que los metales usados no impliquen un riesgo para la salud o sean parte de los minerales esenciales de la dieta [11, 14].

Mientras que, las antocianinas aisladas son altamente inestables y susceptibles a la degradación. La presencia de múltiples grupos hidroxilo fenólicos en el anillo C ocasiona que su estabilidad se vea afectada [17] por su estructura química, en la que el aumento de la hidroxilación del anillo B se asocia con una estabilidad disminuida [9], factores como, pH, temperatura, concentración, luz, oxígeno, solventes, presencia de enzimas, flavonoides, actividad de agua, proteínas [17], complejación con otros compuestos [11] e iones metálicos [18], pueden causar el desvanecimiento o modificación del color. A continuación, se describen algunas de ellas.

4.1 pH

La disminución del pH en soluciones que contengan antocianinas puede conferir mayor estabilidad, al promover un desplazamiento de la estructura del catión flavilio [11]. De hecho, las antocianinas se pueden encontrar en diferentes formas químicas, dependiendo del pH de la solución en la que se encuentren (Figura 2), siendo más estables en soluciones ácidas (pH 1-3), en donde predominan los cationes flavilio [9].

El incremento en el pH genera la pérdida de un protón, lo que conlleva a la formación de la base quinoidal de color azul [19], a pH básico el ion flavilio es susceptible al ataque nucleofílico por parte del agua, obteniendo inicialmente la base incolora carbinol, y posteriormente, la chalcona amarilla.

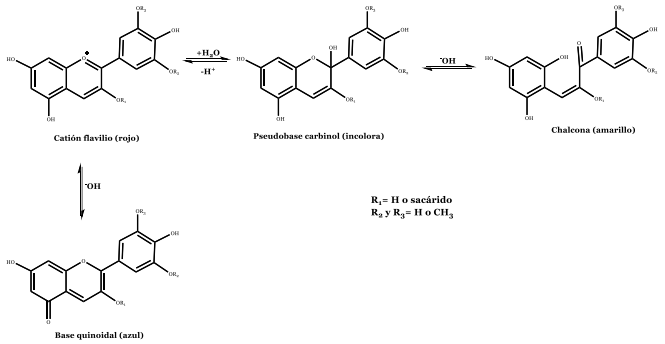


Figura 2. Equilibrios ácido-base de las antocianinas.

Así, el color de las antocianinas, dependiendo del pH es:

A pH 1, predomina el catión flavilio, contribuyendo a colores púrpura y rojos.

- pH 2-4 predomina la especie azul quinoidal.
- pH 5-6 se pueden observar dos especies incoloras: una pseudobase de carbinol y una chalcona.
- pH>7 las antocianinas se degradan, dependiendo de sus grupos sustituyentes [12].

4.2 Temperatura

Cuando las antocianinas se exponen a temperaturas mayores a 40°C (entre 50 – 180ºC), pueden presentar mecanismos como la glicosilación, el ataque nucleofílico del agua, la escición y la polimerización [3] que provocarán la pérdida del pigmento y su degradación por

la subsecuente apertura del anillo heterocíclico ocasionando la formación de chalconas [19].

4.3 Oxígeno

La presencia de oxígeno puede acelerar el proceso de degradación de las antocianinas de dos formas, por un mecanismo oxidativo directo o por la acción de enzimas oxidantes [3].

4.4 Presencia de enzimas

Las enzimas que degradan las antocianinas pueden ser producidas por la planta y encontrarse en sus tejidos, pueden ser producto de la contaminación microbiana. Entre las enzimas más comunes se encuentran las glucosidasas (rompen el enlace covalente entre el residuo de glucosilo y la aglicona, actúa de forma directa), las peroxidasas (fenol oxidasas) y las fenolasas (polifenol oxidasas cataliza la oxidación de fenoles generando polímeros oscuros) actúan de forma indirecta [20]. Tras la acción de las enzimas, la solubilidad de las antocianinas disminuye y se produce su transformación en compuestos incoloros [3].

Conclusiones

Las antocianinas son un pigmento natural ampliamente extendido en las especies vegetales con gran potencial para sustituir a los colorantes artificiales que actualmente se emplean en gran medida en las industrias alimentaria y farmacéutica, sin embargo, la principal limitante es su estabilidad por lo que, conocer y estudiar sus interacciones permitirá proponer estrategias que mejoren su estabilidad, Adicionalmente presentan actividad biológica por lo que poseen gran potencial para ser empleadas como tratamiento coadyuvante e incluso preventivo de gran número de padecimientos humanos, sin embargo, se requieren mayores estudios.

Referencias

[1] Nguyen, T. T., Phan-Thi, H., Pham-Hoang, B. N., Ho, P. T., Tran, T. T. T., & Waché, Y. Encapsulation of Hibiscus sabdariffa L. anthocyanins as natural colours in yeast. Food Research International; 2018; 107, 275–280.

[2] Castañeda-Ovando, A., Sedo, O., Havel, J., Pacheco, L., Galán-Vidal, C. A., & Contreras López, E. Identification of anthocyanins in red grape, plum and capulin by MALDI-ToF MS. Journal of the Mexican Chemical Society; 2012; 56(4), 378-383.

[3] Enaru, Bianca, et al. Anthocyanins: Factors affecting their stability and degradation. Antioxidants, 2021;10 (12): 1967.

[4] Estévez, L., & Mosquera, R. A. Conformational and Substitution Effects on the Electron Distribution in a Series of. The Journal of Physical Chemistry A; 2009; 113, 9908–9919.

[5] Albuquerque, B. R., Oliveira, M. B. P., Barros, L., & Ferreira, I. C. Could fruits be a reliable source of food colorants? Pros and cons of these natural additives. Critical Reviews in Food Science and Nutrition; 2021; 61(5), 805-835.

[6] Zhao, X., & Yuan, Z. Anthocyanins from pomegranate (Punica granatum l.) and their role in antioxidant capacities in vitro. Chemistry & Biodiversity; 202; 18(10), e2100399.

[7] Liu, J., Zhou, H., Song, L., Yang, Z., Qiu, M., Wang, J., & Shi, S. Anthocyanins: Promising natural products with diverse pharmacological activities. Molecules; 2021; 26(13), 3807.

[8] Alappat, B., & Alappat, J. Anthocyanin pigments: Beyond aesthetics. Molecules; 2020; 25(23), 5500

[9] Fang, J. Bioavailability of anthocyanins. Drug Metabolism Reviews; 2014; 46(4), 508–520.

[10] Yari, A., & Rashnoo, S. Optimization of a new method for extraction of cyanidin chloride and pelargonidin chloride anthocyanins with magnetic solid phase extraction and determination in fruit samples by HPLC with central composite design. Journal of Chromatography B; 2017; 1067, 38-44.

[11] Cortez, R., Luna-Vital, D. A., Margulis, D., & Gonzalez de Mejia, E. Natural Pigments: Stabilization Methods of Anthocyanins for Food Applications. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety; 2017; 16(1), 180–198.

[12] Castañeda-Ovando, A., Pacheco-Hernández, M. de L., Páez-Hernández, M. E., Rodríguez, J. A., & Galán - Vidal, C. A. Chemical studies of anthocyanins: A review. Food Chemistry; 2009; 113(4), 859–871.

[13] He, S., Lou, Q., Shi, J., Sun, H., Zhang, M., & Qian, L. Water Extraction of Anthocyanins from Black Rice and Purification Using Membrane Separation and Resin Adsorption. Journal of Food Processing and Preservation; 2016; 41(4), 1–8.

[14] Chung, C., Rojanasasithara, T., Mutilangi, W., & McClements, D. J. Enhancement of colour stability of anthocyanins in model beverages by gum arabic addition. Food Chemistry; 2016; 201, 14–22.

[15] Oliveira, J., Azevedo, J., Seco, A., Mendoza, J., Basílio, N., de Freitas, V., & Pina, F. Copigmentation of anthocyanins with copigments possessing an acid-base equilibrium in moderately acidic solutions. Dyes and Pigments; 2021; 193, 109438.

[16] Fan, L., Wang, Y., Xie, P., Zhang, L., Li, Y., & Zhou, J. Copigmentation effects of phenolics on color enhancement and stability of blackberry wine residue anthocyanins: Chromaticity, kinetics and structural simulation. Food chemistry; 2019; 275, 299-308.

[17] Li, J., Wang, B., He, Y., Wen, L., Nan, H., Zheng, F., ... & Zhang, H. A review of the interaction between anthocyanins and proteins. Food Science and Technology International; 2021; 27(5), 470-482.

[18] Olaya, C., Castaño, M., & Garzón, G. Stability of anthocyanins from Rubus glaucus and Solanum betaceum cav.dark-red strain as affected by temperature, storage and water activity. Acta Biológica Colombiana; 2009; 14(3), 143–158.

[19] Fernandes, A., Brandão, E., Raposo, F., Maricato, É., Oliveira, J., Mateus, N., Coimbra, M. A., & de Freitas, V. Impact of grape pectic polysaccharides on anthocyanins thermostability. Carbohydrate Polymers; 2020; 116240.

[20] Shah, A., Masoodi, F. A., Gani, A., Gani, A., Noor, N., & Fazli, A. Arabinoxylans. En, Food biopolymers: Structural, functional and nutraceutical properties. Springer, Cham; 2021; pp. 173-186