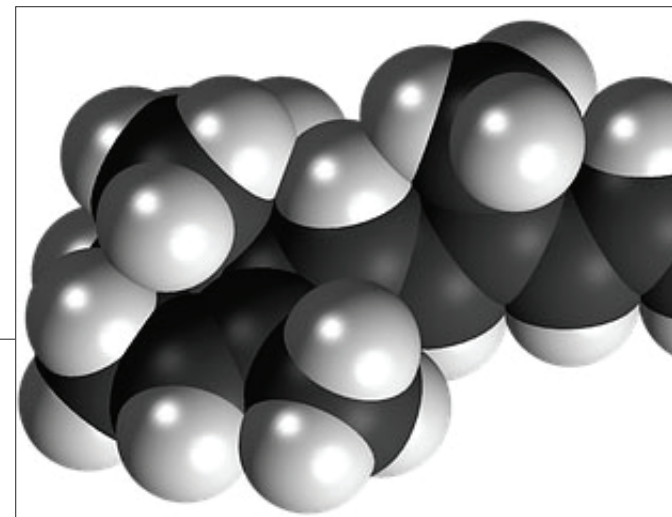


CAROTENOIDES: ESTRUCTURA, PROPIEDADES Y FUNCIONES

Antonio J. Meléndez-Martínez



INTRODUCCIÓN

Los carotenoides son compuestos especiales; si bien es común referirse a ellos como pigmentos, lo cierto es que son compuestos de gran versatilidad que, de hecho, no fueron inventados para proporcionar color. Es significativo que los carotenoides estén presentes en uno de los primeros habitantes de la Tierra, las cianobacterias (antiguamente conocidas como algas verde-azuladas), consideradas como el origen de los cloroplastos (Takaichi y Mochimaru, 2007). También hay carotenoides en plantas, algas, hongos, bacterias y animales. Son sintetizados por todos los organismos fotosintéticos, algunas bacterias no fotosintéticas y algunos hongos. Los animales, no pueden sintetizarlos *de novo* aunque sí pueden modificarlos estructuralmente (Fraser y Bramley, 2004). No obstante, recientemente se han descubierto algunas excepciones entre los artrópodos. Así, por ejemplo, hay pulgones cuyo genoma codifica enzimas funcionales para la biosíntesis de carotenoides. Se piensa que los genes carotenogénicos provienen de hongos a través de transferencia lateral (Moran y Jarvik, 2010). Hasta hoy se han descrito más de 700 carotenoides, que se pueden encontrar en animales (esponjas, medusas, peces, moluscos, insectos, reptiles, anfibios, mamíferos, aves, etc.), diversas estructuras de las plantas (tejidos fotosintéticos, pétalos,

anteras, estigmas, raíces, frutos, semillas, etc.), algas y hongos macroscópicos y una gran variedad de microorganismos (Britton, Liaaen-Jensen y Pfander, 2008; Goodwin, 1980a; 1980b) adaptados a distintas condiciones, incluyendo halotolerantes, termofílicos y psicofílicos, entre otros (Amaretti *et al.*, 2014; Ben Amotz, 1996; Duc *et al.*, 2006; Olmos-Soto y Ruiz, 2012; Tian y Hua, 2010).

Considerando lo expuesto, queda claro que los carotenoides han estado presentes desde muy temprano en la historia de la vida en la Tierra. También que son ubicuos en la naturaleza y se encuentran en organismos adaptados a ambientes tan distintos como las profundidades de los océanos, glaciares montañosos, aguas termales, ambientes hipersalinos, etc. En consecuencia, no parece descabellado pensar que a lo largo de la evolución distintos organismos los han utilizado para distintos fines.

HISTORIA

Puede considerarse que el estudio de los carotenoides comenzó en el siglo XIX. El término carotenoide procede del nombre científico de la zanahoria (*Daucus carota* L.), que fue la fuente de la que Wackenroder (1831) los aisló. Poco después, también se puso de manifiesto su presencia en hojas otoñales (Berzelius, 1837) y se acuñó el término xantofila. Ya a principios del siglo XX, se consiguió separar los carotenoides de las clorofilas de hojas verdes en una columna de carbonato cálcico. Esto supuso el nacimiento de la cromatografía, término que hace referencia a la separación de bandas de distinta coloración. Tal hito se debió al botánico ruso Tswett (1906). Debido a su inestabilidad, la investigación en carotenoides adelantó lentamente en comparación con la de otros

compuestos; no obstante, gracias a los estudios de científicos como Willstätter, Mieg, Zechmeister, Kuhn, Karrer y Jucker se avanzó mucho en su conocimiento, de forma que, entre otras cosas, se demostró que eran isoprenoides poliénicos con enlaces conjugados (Eugster, 1995).

Indudablemente, el descubrimiento por parte de Moore de que el β -caroteno podía convertirse en vitamina A *in vivo*, aumentó considerablemente el interés por estos compuestos (Moore, 1930). De hecho, el número de carotenoides descritos en décadas posteriores aumentó considerablemente, como puede comprobarse en los distintos libros monográficos publicados a lo largo del siglo XX (Goodwin, 1980a; 1980b; Isler, 1971; Karrer y Jucker, 1948; Pfander, 1987; Zechmeister, 1962). Ya en el siglo XXI, el *Handbook of Carotenoids* (Britton, Liaaen-Jensen y Pfander, 2004) lista en torno a 700 carotenoides descritos, junto con información para su aislamiento e identificación.

ESTRUCTURA QUÍMICA

Generalidades y tipos de carotenoides

Típicamente, los carotenoides son tetraterpenoides, compuestos de 40 átomos de carbono formados por ocho unidades isoprenoideas (figura 1), aunque hay excepciones.

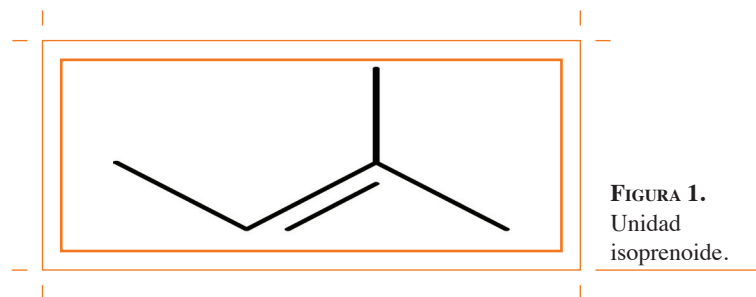


FIGURA 1.
Unidad
isoprenoide.

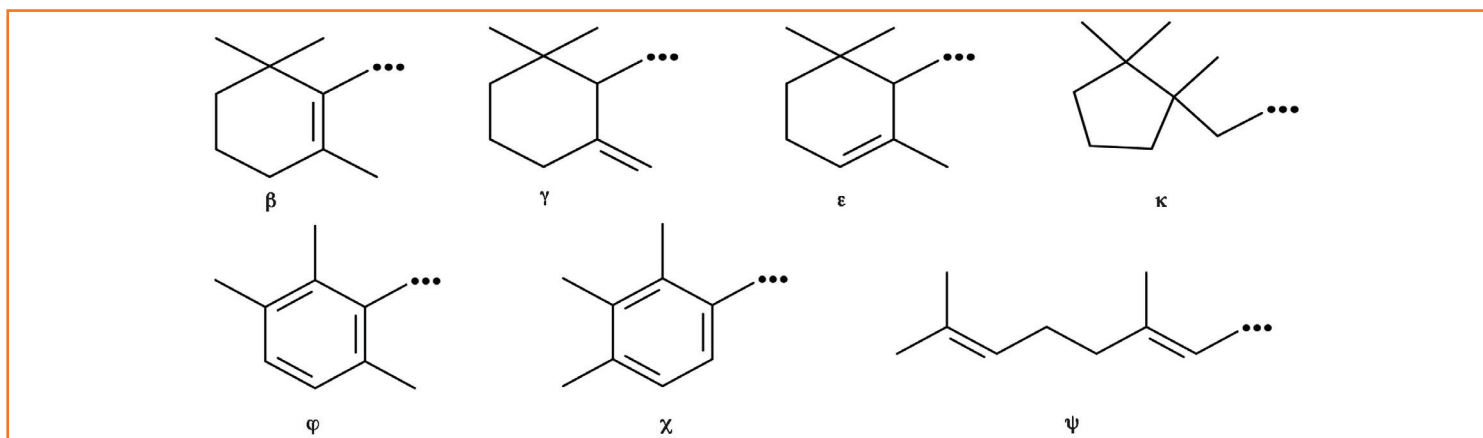


FIGURA 2. Grupos terminales presentes en las moléculas de carotenoides.

En la molécula de los carotenoides pueden existir anillos, de ahí que se puedan clasificar como cíclicos o acíclicos. Los distintos grupos terminales presentes en los carotenoides se representan en la figura 2.

En los carotenoides, la numeración de los átomos de carbono va de los extremos hacia el centro, contándose normalmente del 1 al 15 y del 1' al 15'. Los grupos metilo se cuentan del 16 al 20 y del 16' al 20' respectivamente, como se muestra en la figura 3.

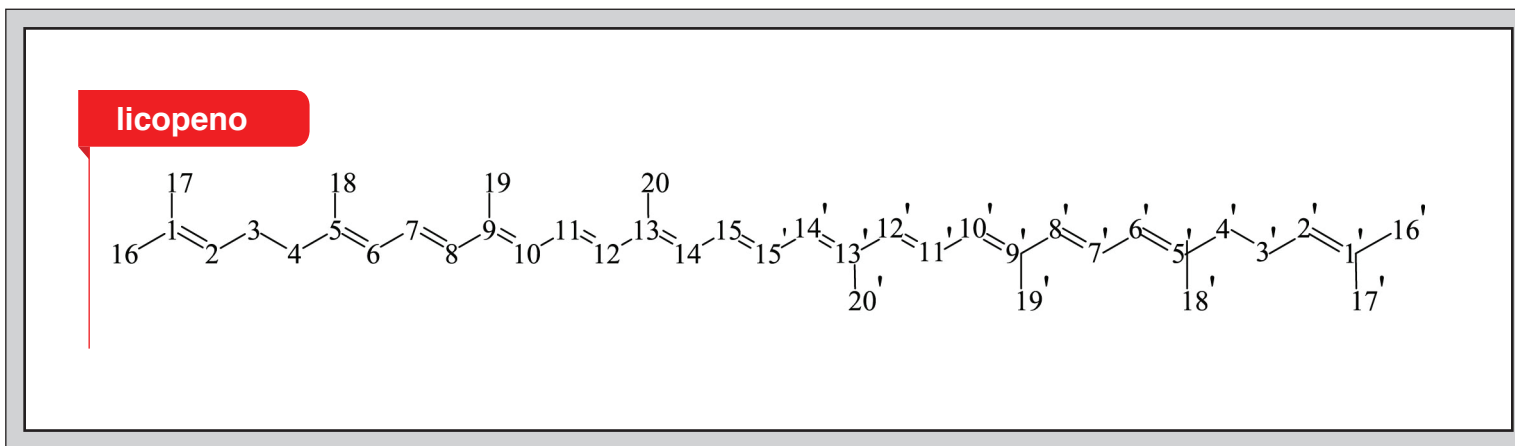


FIGURA 3A. Numeración de los átomos de carbono del licopeno.

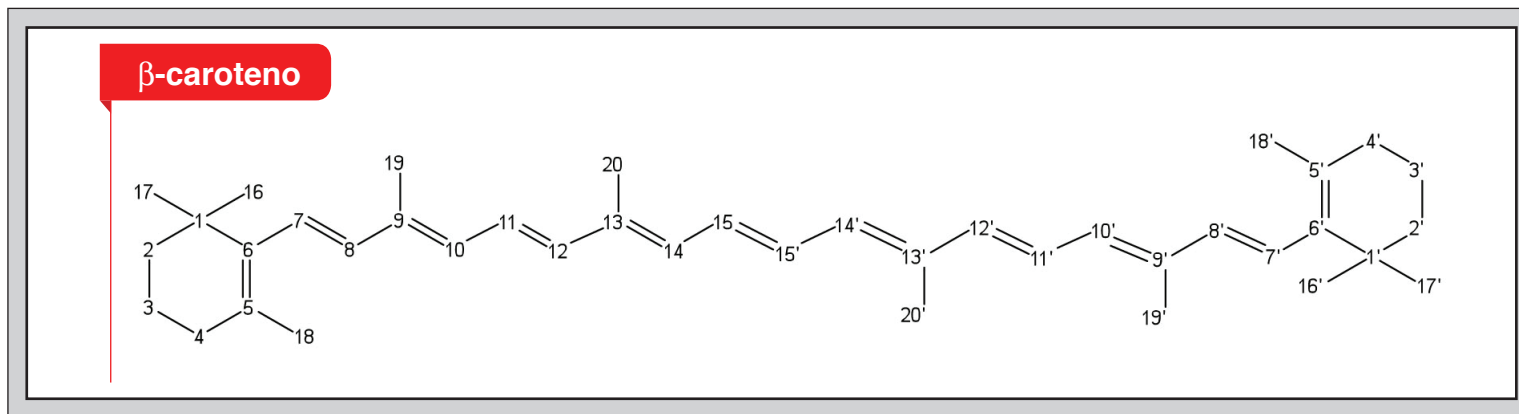


FIGURA 3B. Numeración de los átomos de carbono del β-caroteno.

La característica estructural más notoria en los carotenoides es el sistema de dobles enlaces conjugados (d.e.c.) (figura 4). Dicho sistema es, entre otras cosas, el principal responsable de su color, reactividad y forma así como de su papel en procesos de transferencia de energía (Britton, 1995a).

Considerando los elementos químicos presentes en ellos, los carotenoides pueden clasificarse en carotenos (hidrocarburos) y xantofilas, que contienen átomos de oxígeno además de carbono e hidrógeno. En el caso de los carotenoides típicos de la dieta, el oxígeno suele estar presente en las xantofilas en forma de grupo hidroxilo (luteína, zeaxantina), epóxido (violaxantina, neoxantina, anteraxantina) o carbonilo (cantaxantina, astaxantina). No obstante, en otras fuentes puede formar parte de grupos metoxilo, carboxilo, acetato, lactona o sulfato (Britton, Liaaen-Jensen y Pfander, 2004).

Dentro de los carotenoides se pueden distinguir además otros grupos. Por ejemplo, los apocarotenoides (como la crocetina del azafrán, figura 4) poseen menos de 40 átomos de carbono, ya que en ellos faltan fragmentos en uno o ambos

extremos de la molécula. Otro ejemplo de carotenoides con menos de 40 carbonos son los norcarotenoides (como la peridina, pigmento típico de microalgas dinoflageladas, figura 4). En los norcarotenoides faltan uno, dos o tres átomos de carbono del esqueleto hidrocarbonado central. Asimismo, también hay carotenoides con 45 o 50 átomos de carbono; estos carotenoides se pueden encontrar en algunas bacterias y contienen una o dos unidades isoprenoides más en comparación con los carotenoides típicos. Un ejemplo es la decaprenoxantina (figura 4). Los secocarotenoides (como la semi-β-carotenona) son carotenoides en los que se ha roto un enlace entre carbonos adyacentes (excepto los carbonos 1 y 6 de anillos). Un ejemplo, es la semi-β-carotenona (figura 4). Por otra parte, en la mayoría de los carotenoides, los carbonos 15 y 15' están unidos mediante un doble enlace. No obstante, en los retrocarotenoides la posición de los dobles enlaces a lo largo de la cadena poliénica está desplazada. Así, en los retrocarotenoides dichos carbonos están unidos por un enlace simple. Un ejemplo de este grupo es la rodoxantina (figura 4) (Britton, Liaaen-Jensen y Pfander, 2004).

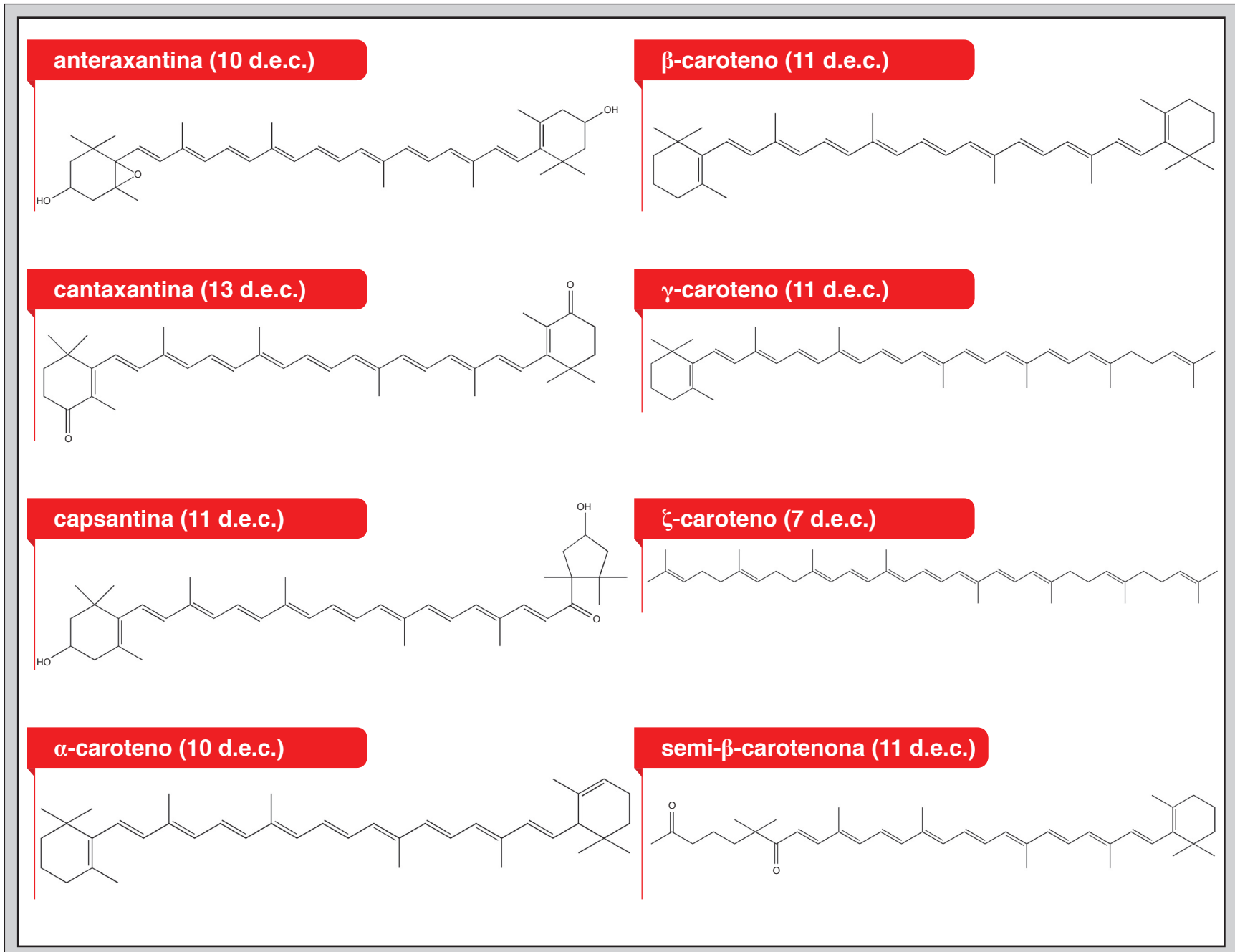


FIGURA 4. Estructuras químicas de algunos carotenoides.

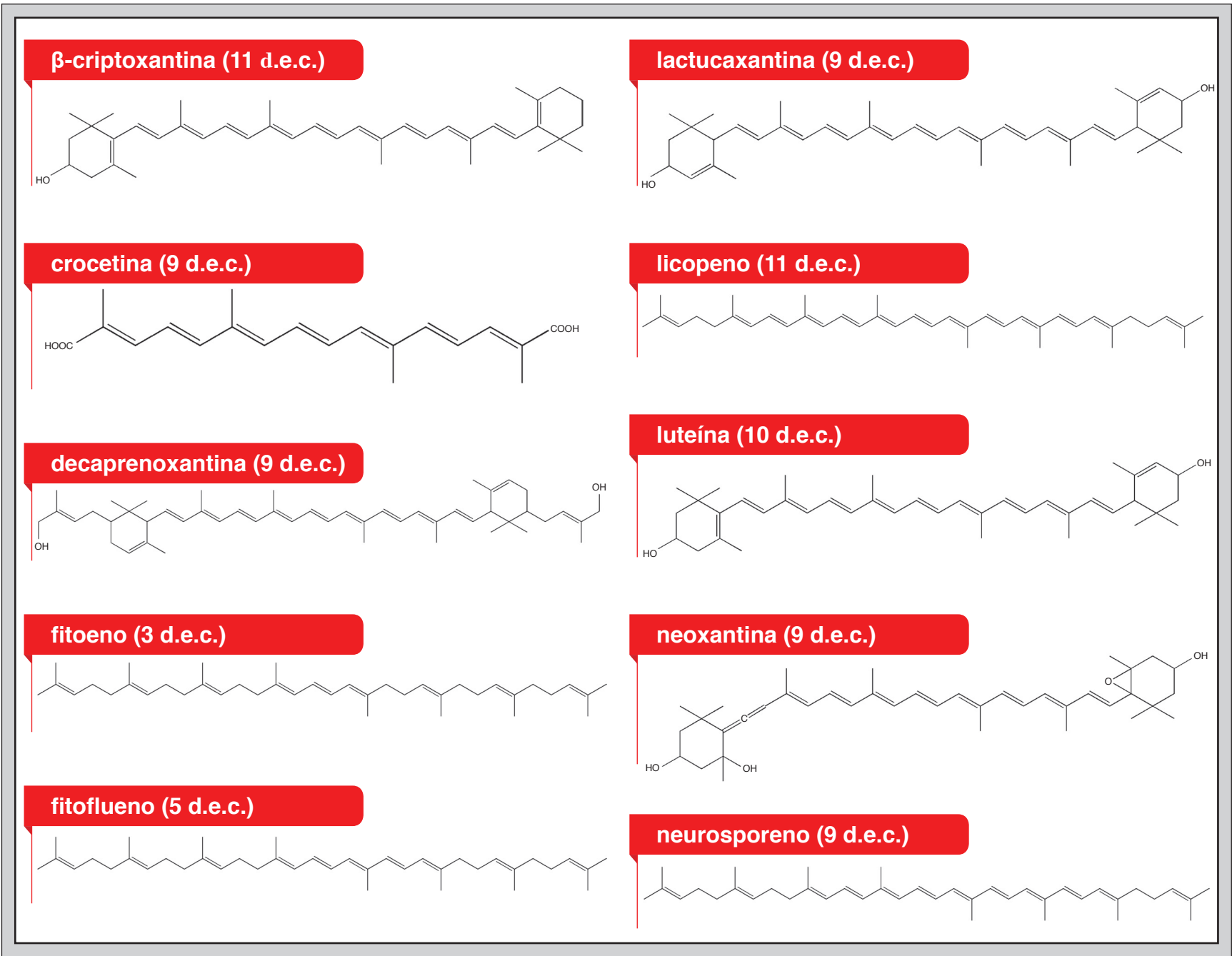


FIGURA 4. Estructuras químicas de algunos carotenoides.

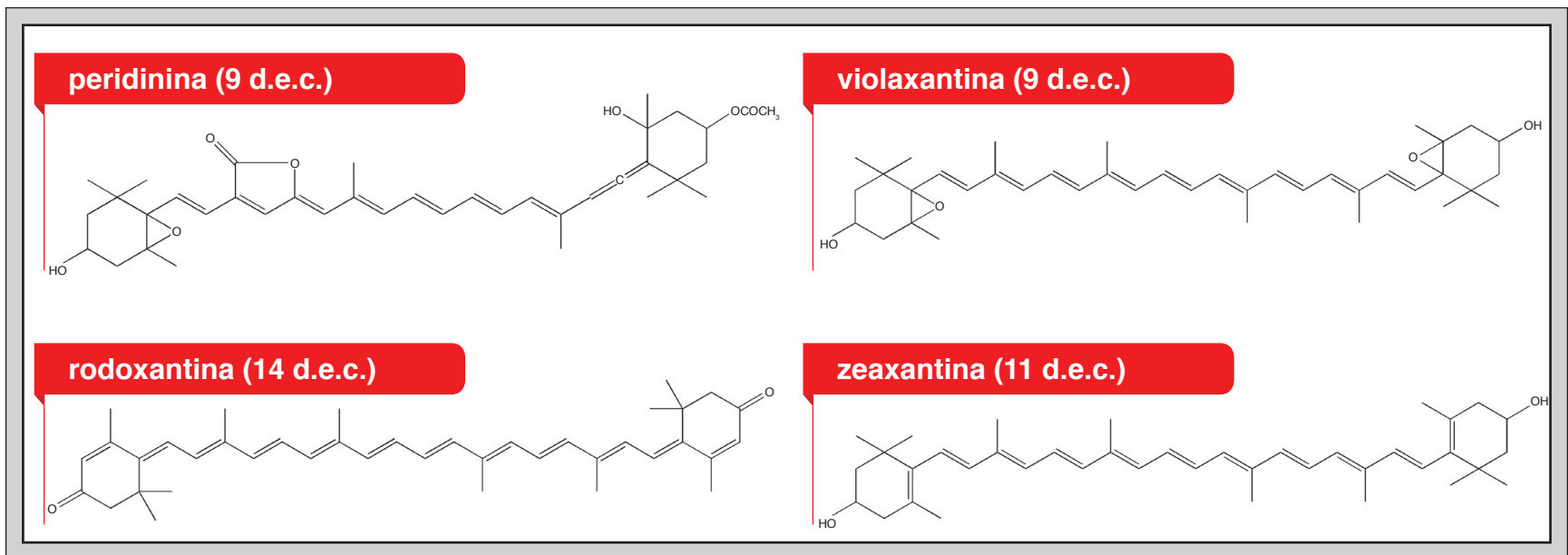


FIGURA 4. Estructuras químicas de algunos carotenoides.

Ésteres, glucósidos y carotenoproteínas

Las xantofilas pueden estar presentes en las fuentes en las que se encuentran libres o esterificadas. Así, en pimientos, patatas o papas, mango, cítricos y otras fuentes las xantofilas se pueden encontrar esterificadas con ácidos grasos (Breithaupt y Bamedi, 2002; Hornero-Méndez y Mínguez-Mosquera, 2000; Murillo *et al.*, 2013; Philip, Chen y Nelson, 1988; Pott, Breithaupt y Carle, 2003;). Asimismo, existen carotenoides asociados con azúcares en otras fuentes; así, la crocetina (figura 4) puede encontrarse asociada con azúcares en estigmas de azafrán y frutos de gardenia (Van Calsteren *et al.*, 1997; Pfister *et al.*, 1996).

Por otra parte, los carotenoides pueden encontrarse también formando complejos hidrosolubles de gran estabilidad con

proteínas (carotenoproteínas), lipoproteínas o glucoproteínas. Estos complejos pueden encontrarse en invertebrados (Bhosale y Bernstein, 2007; Cheesman, Lee y Zagalsky, 1967; Goodwin, 1980b).

Isómeros espaciales

Pueden existir asimismo distintos isómeros geométricos (*cis/trans* o, más correctamente, *Z/E*) de carotenoides. No todos los isómeros *cis* que podrían preverse teóricamente existen, ya que, debido sobre todo a impedimentos estéricos, sólo algunos son estables (Britton, 1995a; Weedon y Moss, 1995). Normalmente los carotenoides naturales se encuentran en su mayoría como isómeros *todo-trans* (*todo-E*), que suelen ser más estables. No obstante, varios estudios indican que algunos isómeros *cis* podrían ser más estables que los correspondientes

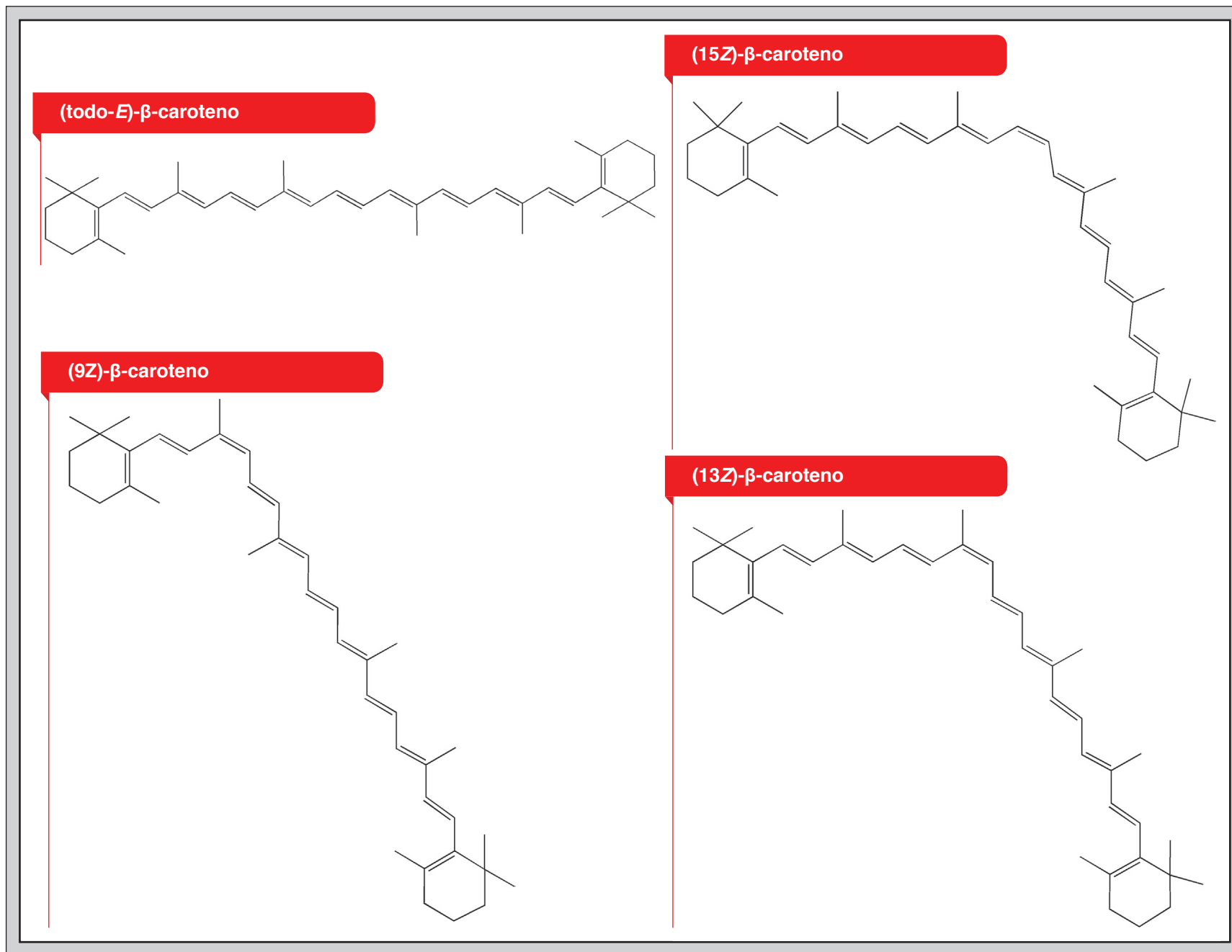


FIGURA 5. Estructuras químicas de algunos isómeros geométricos del β-caroteno.

todo-*E* en algunos carotenos acíclicos, como licopeno, fitoeno y fitoflueno (Chasse *et al.*, 2001; Meléndez-Martínez *et al.*, 2014). En cualquier caso, es común encontrar cantidades importantes de isómeros *cis* (isómeros *Z*) en fuentes naturales. Algunos ejemplos son el fitoeno, presente fundamentalmente como (15*Z*)-fitoeno en organismos carotenogénicos (Than *et al.*, 1972), la (9'*Z*)-neoxantina (presente en tejidos fotosintéticos de todas las plantas y muchas algas) (Strand *et al.*, 2000) y algunos isómeros de los epoxicarotenoides violaxantina y anteraxantina (presentes en naranjas) (Meléndez-Martínez *et al.*, 2005; Meléndez-Martínez *et al.*, 2007a). En relación con la presencia de isómeros *Z* en alimentos u otras fuentes es siempre importante tener en cuenta que, en algunos casos, pueden ser artefactos analíticos o haberse formado como consecuencia de tratamientos tecnológicos o culinarios (Rodríguez-Amaya, 1997; Schieber y Carle, 2005).

Como se puede observar en la figura 5, los distintos isómeros geométricos de un mismo carotenoide tienen formas y tamaños muy diferentes. La diferenciación entre distintos isómeros geométricos de carotenoides es importante porque existen evidencias de que en algunos casos podría haber diferencias en relación con su biodisponibilidad, reactividad, especificidad por enzimas, etc. (Böhm *et al.*, 2002; Hu *et al.*, 2006; Parry, Babiano, y Horgan, 1990; Stahl *et al.*, 1992).

Por otra parte, muchos carotenoides naturales poseen centros quirales, por lo que pueden existir diversos isómeros ópticos de cada uno de ellos. Un ejemplo típico es la zeaxantina (figura 6) (Britton, Liaaen-Jensen y Pfander, 2004).

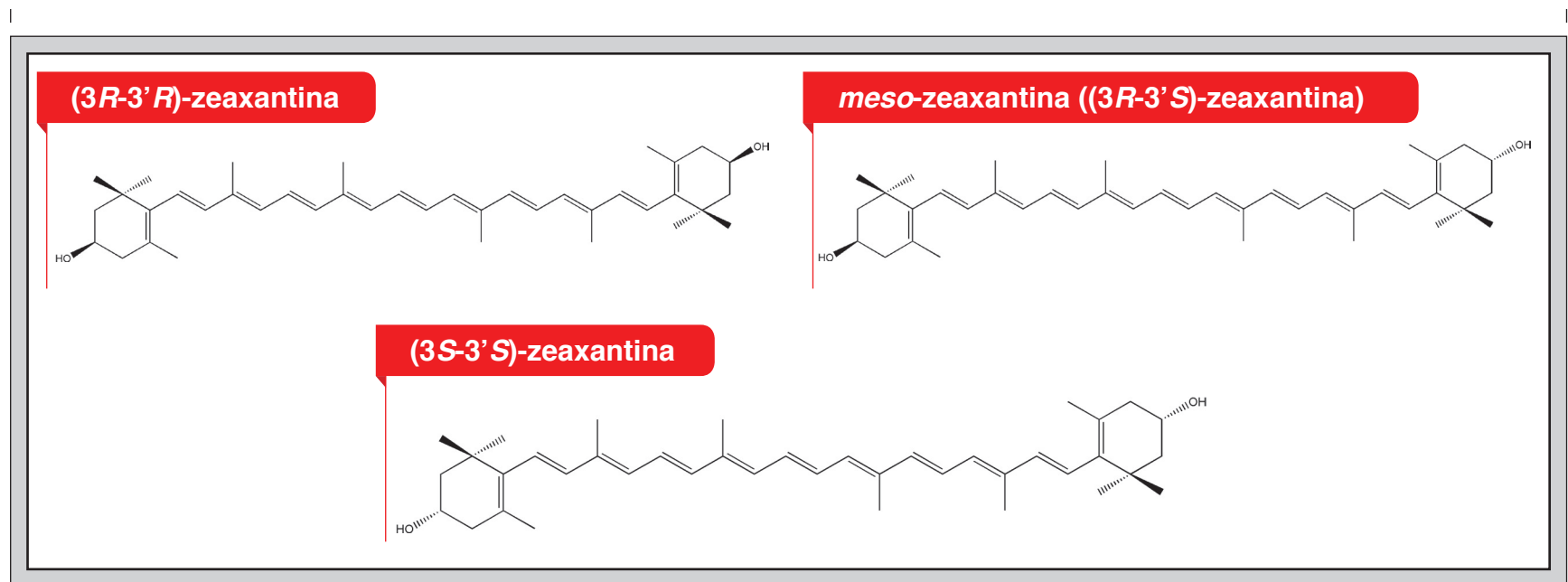


FIGURA 6. Estructuras químicas de isómeros ópticos de la zeaxantina.

Nomenclatura

Además de la nomenclatura tradicional de los carotenoides, que suele hacer referencia a la fuente de la que se aislaron por primera vez, también se puede usar una nomenclatura semi-sistemática, que tiene la ventaja de que proporciona información estructural. En esta nomenclatura se consideran las dos mitades de la molécula del compuesto, y éste se nombra como derivado del caroteno correspondiente. Para ello se hace referencia a los grupos terminales de éste mediante letras griegas. Asimismo se usan números, prefijos y sufijos para indicar la presencia de sustituyentes, cambios en el nivel de hidrogenación, centros quirales, etc. (Weedon y Moss, 1995). Algunos ejemplos de nombres semi-sistemáticos de carotenoides se muestran en la tabla 1. Sus estructuras están representadas en la figura 4.

TABLA 1. Nombres comunes y semi-sistemáticos de diversos carotenoides

Nombre tradicional	Nombre semi-sistemático
β -Caroteno	β,β -caroteno
Fitoeno	7,8,11,12,7',8',11',12'-octahidro- ψ , ψ -caroteno
β -Criptoxantina	β,β -caroten-3-ol
Neoxantina	5',6'-epoxi-6,7-didehidro-5,6,5',6'- tetrahidro- β,β -caroteno-3,5,3'-triole
Capsantina	3,3'-dihidroxi- β,α -caroten-6'-ona
Crocetina	8,8'-diapocaroteno-8,8'-ácido dioico

Fuente: Adaptado de Rodríguez-Amaya (2001).

PROPIEDADES

Solubilidad

Las gran mayoría de los carotenoides son insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos, como acetona, metanol, hexano y éter dietílico, entre muchos otros. Por otra parte, los carotenoides ácidos pueden formar sales solubles en agua por tratamiento con una base. La esterificación de xantófilas va a modificar sus características, de forma que la asociación con ácidos grasos aumentará su lipofilicidad. Por el contrario, si las xantófilas se encuentran asociadas con azúcares, aumentará su hidrofiliidad. Asimismo, las carotenoproteínas son solubles en agua y muy estables. Debido a su carácter hidrofóbico, los carotenoides *in vivo* se suelen localizar normalmente en ambientes lipófilos, como por ejemplo en membranas (Britton, 1983; 1992; Britton, 1995 ab; Rodríguez-Amaya, 2001; Schiedt y Liaaen-Jensen, 1995).

Absorción de luz

Debido a la presencia del cromóforo de dobles enlaces conjugados, los carotenoides (con pocas excepciones) absorben luz UV-visible. Normalmente aparecen tres máximos de absorción. Las longitudes de onda a las que aparecen ($\lambda_{m\acute{a}x}$) dependen del número de dobles enlaces conjugados y del disolvente empleado para medir el espectro (Britton, 1995b). Con independencia del disolvente usado, los valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ aumentan a medida que lo hace la longitud del cromóforo, como se puede observar en el cuadro 2. Además, se observa que el efecto de este incremento se reduce al aumentar la extensión del cromóforo. Los dobles enlaces no conjugados no afectan significativamente al espectro.

TABLA 2. Efecto de la longitud del cromóforo en los máximos de absorción de carotenoides acíclicos

Carotenoide	Número de d.e.c. (d.e.c. en anillos)	$\lambda_{\text{máx}}$ en éter de petróleo (nm)
Fitoeno	3	276, 286, 297
Fitoflueno	5	331, 348, 367
ξ-Caroteno	7	378, 400, 425
Neurosporeno	9	414, 439, 467
Licopeno	11	444, 470, 502
γ-Caroteno	11 (1)	437, 462, 494
β-Caroteno	11 (2)	425, 449, 476

Fuente: Adaptado de Rodríguez-Amaya (2001).

La extensión del sistema de d.e.c. a un anillo, como ocurre por ejemplo en los anillos β, extiende el cromóforo. En este caso, el anillo no es coplanar con la cadena poliénica lineal central y las $\lambda_{\text{máx}}$ aparecen a longitudes de onda menores en comparación con los carotenoides no cíclicos con el mismo número de dobles enlaces conjugados. Esto se observa claramente al comparar las $\lambda_{\text{máx}}$ de licopeno (11 d.e.c., carotenoide acíclico), γ-caroteno (11 d.e.c., uno de ellos en el anillo terminal) y β-caroteno (11 d.e.c., dos en los anillos terminales) (cuadro 2). Es evidente que los grupos carbonílicos conjugados con el sistema de d.e.c. también aumentan la longitud del cromóforo. En general, la presencia de un grupo carbonílico conjugado en un anillo desplaza unos 10 nm a longitudes de onda aproximadamente superiores los máximos de absorción. Si, en cambio, dicho grupo se encuentra en la cadena poliénica central, el desplazamiento es de unos 30 nm a longitudes de

ondas superiores (Britton y Young, 1993; Rodríguez-Amaya, 2001).

Sobre el efecto del entorno molecular en la localización de la longitud de onda máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) es bien conocido que la energía de transición electrónica responsable de la banda de absorción principal del espectro depende del índice de refracción del disolvente, de forma que al aumentar éste, se producen desplazamientos del máximo a longitudes de onda más altas (cambios batocrómicos). Por lo tanto, los máximos de absorción de cualquier carotenoide en disolventes como hexano, éter de petróleo, etanol, éter dietílico y acetonitrilo son prácticamente idénticos, aunque se observan desplazamientos batocrómicos en los espectros realizados en disolventes como acetona (2-6 nm), cloroformo, cloruro de metileno (10-20 nm), piridina, benceno, tolueno (18-24 nm) y disulfuro de carbono (30-40 nm), entre otros. Aunque la gran mayoría de los carotenoides no son solubles en agua, este disolvente puede tener un efecto importante en los espectros de los carotenoides disueltos en disolventes miscibles con agua. Más concretamente, para algunos carotenoides, cuando el contenido de agua está dentro del intervalo entre 30-50%, se han descrito importantes disminuciones en la absorbancia al $\lambda_{\text{máx}}$ y la aparición de un nuevo e intenso máximo de absorción en la región del UV cercano. Estos efectos se han atribuido a las interacciones entre cromóforos debidas a la agregación de las moléculas de carotenoides causadas por la presencia de altas cantidades de agua. Por otro lado, los carotenoides se encuentran *in vivo* en un entorno lipídico o proteico. Así, presentan máximos de absorción a longitudes de onda alrededor de 10 nm más altas que la $\lambda_{\text{máx}}$ en hexano. Por otra parte, cuando los carotenoides están formando complejos con proteínas, se observan importantes desplazamientos batocrómicos. Como ejemplo, el carotenoide rojo astaxantina

presenta un máximo en acetona a 480 nm, mientras que la carotenoproteína α -crustacianina, que contiene astaxantina, lo hace a 630 nm y es azulada (Britton 1983, Britton y Young 1993; Britton, 1995 ab; Britton 1992; Hoischen *et al.*, 1998).

La forma general del espectro de absorción de los carotenoides y la nitidez de las bandas de absorción (lo que comúnmente se denomina estructura fina) dependen fundamentalmente del grado de planaridad del sistema de d.e.c. La estructura fina suele expresarse como %III/II (figura 7).

En los carotenoides acíclicos (como el ζ -caroteno) o cíclicos en los que el sistema de d.e.c. no se extiende a los anillos (como la auroxantina) el cromóforo puede adoptar una conformación casi completamente planar y en sus espectros aparecen máximos y mínimos de absorción perfectamente definidos, es decir muestran una elevada estructura fina. Cuando el sistema de d.e.c. se extiende a los anillos se producen

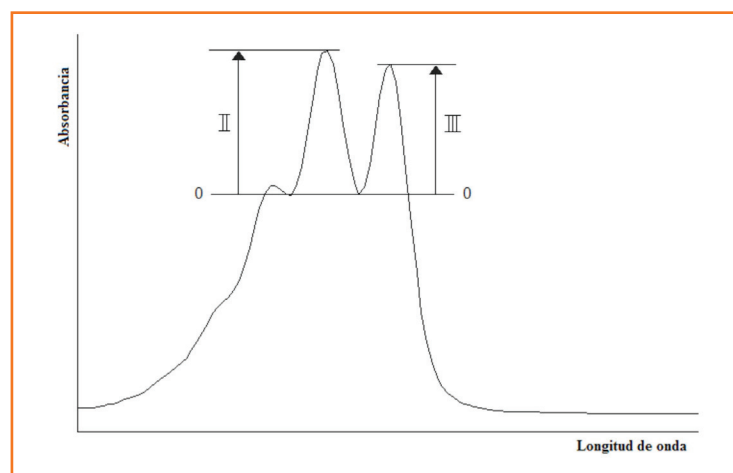
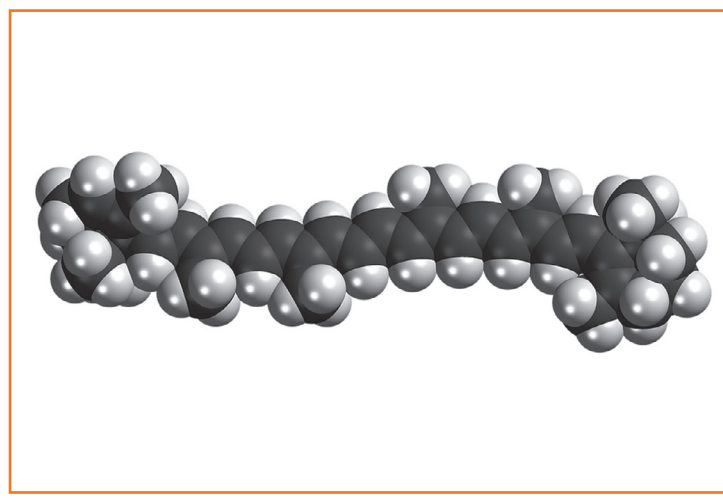


FIGURA 7. Representación de la estructura fina espectral.



impedimentos estéricos, como consecuencia de los cuales los dobles enlaces presentes en los anillos no son coplanares con los de la cadena poliénica central. Esto se manifiesta en el espectro en una pérdida de estructura fina. Como ejemplo, en carotenoides con dos anillos β (como β -caroteno), en los que hay un doble enlace conjugado en cada anillo, la primera de las bandas de absorción es más bien una inflexión. Por otra parte, cuando existen grupos funcionales carbonílicos conjugados se produce una pronunciada pérdida de estructura fina. De hecho, en algunos casos, el espectro de estos compuestos (como cantaxantina) se asemeja a una curva simétrica (Britton, 1995b; Mínguez-Mosquera, 1997; Rodríguez-Amaya, 2001). Así, la estructura fina disminuye de la siguiente forma: ζ -caroteno > β -caroteno > cantaxantina, como puede observarse en la figura 8.

El espectro de absorción de isómeros Z presenta algunas diferencias con respecto al de los correspondientes isómeros todo-E. Por ejemplo, las $\lambda_{\text{máx}}$ aparecen a longitudes de onda

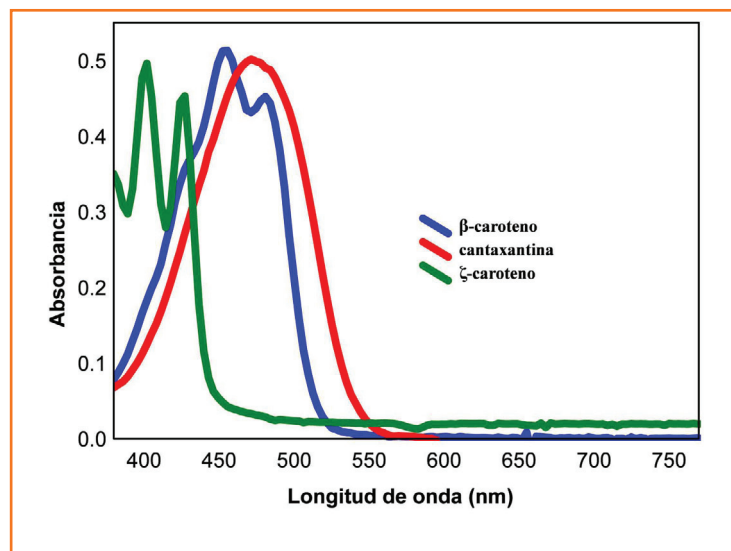


FIGURA 8. Espectros visibles de los carotenoides ζ-caroteno, β-caroteno y cantaxantina en acetona.

2-6 nm menores en el caso de isómeros mono-Z e incluso aproximadamente 10 nm menores en el caso de di-Z. Por otra parte, la nitidez de las bandas de absorción disminuye (menor estructura fina) y aparece una nueva en la región ultravioleta, aproximadamente a 142 nm por debajo de la correspondiente al tercer máximo de absorción en la región visible en hexano. Cuanto más cercano esté el doble enlace Z al centro de la molécula, mayor es la intensidad de esta banda (Britton, 1995 ab; Zechmeister, 1962) (figura 9).

Los carotenoides en disolución, obedecen la ley de Lambert-Beer, de ahí que se puedan cuantificar espectrofotométricamente. Para ello, se relaciona la absorbancia de dicha disolución con una determinada λ con un valor estándar, ya sea el coeficiente de absorción específico ($A_{1\text{cm}}^{1\%}$) o el coeficiente de absorción molar (ϵ). En relación con

esto se recomienda que las medidas de absorbancia estén dentro del intervalo 0.2-0.8.

$A_{1\text{cm}}^{1\%}$ se define como la absorbancia teórica de una disolución de concentración 1% (p/v) en una cubeta de 1 cm de paso de luz, mientras que ϵ se define como la absorbancia teórica de una disolución de concentración 1 molar. Ambos coeficientes están relacionados de acuerdo con la siguiente fórmula (Britton, Liaaen-Jensen y Pfander, 2004):

$$\epsilon = (A_{1\text{cm}}^{1\%} \times \text{peso molecular})/10 \quad [1]$$

En relación con esto, es importante reparar en el hecho de que, teóricamente, el ϵ es característico del cromóforo e independiente del peso molecular del carotenoide. En este sentido, podría considerarse el mismo para distintos carotenoides con idéntico cromóforo, como por ejemplo

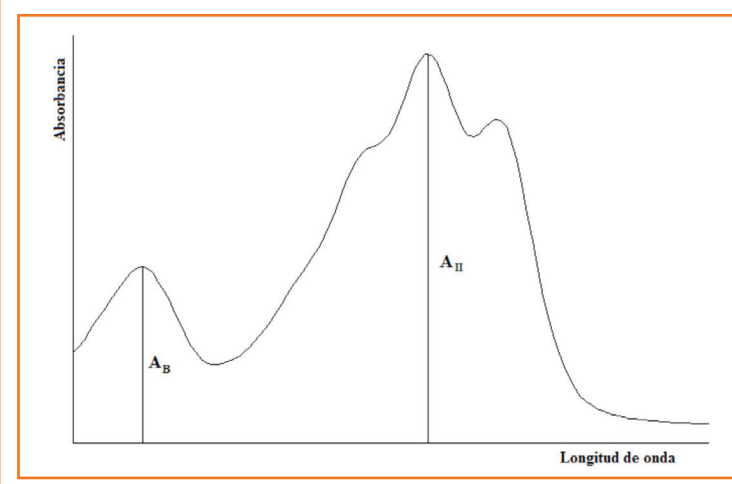


FIGURA 9. Representación de la intensidad de la banda *cis* del espectro con respecto a la de la banda principal de absorción.

β -caroteno y zeaxantina. En el caso del coeficiente de absorción específico, los valores estarían relacionados por sus pesos moleculares (Britton, Liaaen-Jensen y Pfander, 2004):

$$A_{1\text{cm}}^{1\%} (\text{zeaxantina}) = A_{1\text{cm}}^{1\%} (\beta\text{-caroteno}) \times (536/568) \quad [2]$$

Los valores de los coeficientes de absorción, generalmente $A_{1\text{cm}}^{1\%}$, de distintos carotenoides en varios disolventes y las longitudes de onda a las que deben realizarse las medidas de absorbancia se pueden encontrar tabulados en la literatura especializada (Britton, 1995b; Davies, 1976; Mínguez-Mosquera, 1997; Rodríguez-Amaya, 2001). Debido a que la determinación experimental de dichos valores lleva asociadas ciertas dificultades, no es extraño encontrar algunas discrepancias en las tablas, siendo ésta una fuente importante de errores de cuantificación. Por otra parte, cuando no se ha determinado el $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ para el carotenoide de interés, o bien se quiere determinar el contenido total de carotenoides de un extracto, se suele usar un valor genérico de 2500 (Britton y Young, 1993).

Los coeficientes de absorción de los isómeros *Z* son claramente menores que los de sus isómeros *todo-E*. No obstante, pocos se han calculado experimentalmente (Britton, Liaaen-Jensen y Pfander, 2004).

En definitiva, para calcular la concentración de un determinado carotenoide se puede aplicar la siguiente fórmula (Rodríguez-Amaya, 2001):

$$x = (A \times y \times 10^6) / A_{1\text{cm}}^{1\%} \times 100 \quad [3]$$

donde *x* es el peso del carotenoide en μg , *A* la absorbancia medida experimentalmente de la disolución en el disolvente

y a la longitud de onda usados, y el volumen de la disolución en mL y $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ el coeficiente de absorción específico en el disolvente y a la longitud de onda usados para la medida.

Color

Los carotenoides absorben generalmente luz azul y violeta (aprox. 400-500 nm), de forma que exhiben coloraciones amarillentas, anaranjadas o rojizas. La relación existente entre la estructura química de los carotenoides típicos de la dieta y su color, medido objetivamente y expresado de acuerdo con los parámetros del espacio de color CIELAB, es bien conocida (Meléndez-Martínez *et al.*, 2007b). Es importante tener en cuenta que el color depende de otros factores además de la estructura química, como por ejemplo la concentración, la agregación de moléculas o la interacción con otras moléculas.

Análiticamente, el color de los carotenoides es de gran ayuda. Así, un cambio de color durante la manipulación de muestras puede indicar que se han producido transformaciones. Asimismo, el color permite monitorear su separación mediante técnicas cromatográficas clásicas, como cromatografía en capa fina o en columna. Por otra parte, la medida instrumental del color se ha propuesto como una herramienta analítica interesante para la rápida cuantificación de carotenoides en diversas fuentes, además de para, obviamente, evaluar objetivamente dicho atributo, que está muy relacionado con la aceptabilidad de los productos (Arias *et al.*, 2000; Humphries, Graham y Mares 2004; Meléndez-Martínez *et al.*, 2011; Moyano *et al.*, 2008; Ruiz *et al.*, 2005; Stinco *et al.*, 2013). Entre las ventajas que ofrecen las medidas instrumentales de color se encuentran la rapidez, la facilidad, la nula o escasa preparación de la muestra necesaria en muchos casos, la versatilidad, la portabilidad y la posibilidad de automatización, entre otras.

Estas medidas son, por lo tanto, interesantes para el control de calidad de los carotenoides en la industria o en el campo (Moyano, Heredia y Meléndez-Martínez, 2010).

FUNCIONES

Tradicionalmente la importancia atribuida a los carotenoides, al menos en el campo de la alimentación y la nutrición, radicó sobre todo en su papel como colorantes naturales y al hecho de que algunos de ellos pueden convertirse en vitamina A. Sin embargo, son compuestos muy versátiles y de gran importancia en la naturaleza. De hecho, no fueron inventados para dar color, ya que durante una gran parte de la historia de la vida en la Tierra dicha propiedad no podía ser percibida, dado que la visión en color apareció mucho más tarde que los carotenoides y otros pigmentos. Es interesante reparar en el hecho de que, como ya se ha comentado, los carotenoides están presentes en las cianobacterias, uno de los primeros habitantes de la Tierra y en diferentes tejidos de multitud de organismos adaptados a muy distintas condiciones. Si además consideramos que existen más de 700 carotenoides naturales descritos parece sensato pensar que las estructuras y acciones biológicas de los carotenoides han evolucionado a lo largo de la historia de la vida en nuestro planeta.

Funciones, acciones y asociaciones

De acuerdo con Bendich y Olson (1989) las acciones biológicas de los carotenoides podrían dividirse en funciones, acciones y asociaciones. No obstante, la división en muchos casos es difícil de establecer. Las funciones serían acciones esenciales debidas a ellos, de forma que su ausencia iría acompañada de una disminución de la capacidad fisiológica

del organismo o incluso de su muerte. Por otra parte, las acciones serían respuestas fisiológicas o farmacológicas no esenciales (y que podrían ser beneficiosas o no) debidas a la administración de carotenoides. Por último, las asociaciones serían relaciones entre carotenoides y eventos fisiológicos o médicos con o sin relación causal.

Funciones de carotenoides intactos y de compuestos derivados

En un reciente libro dedicado a las funciones de los carotenoides (Britton, Liaaen-Jensen y Pfander, 2008) Britton (2008a) destaca, en relación con la importancia de los carotenoides en la naturaleza, una serie de procesos como: recolección de luz, fotoprotección, visión, protección frente a oxidantes, modulación de las propiedades de las membranas, comunicación entre individuos de la misma especie o de especies diferentes mediante el color y fertilidad y reproducción.

Por otra parte, los carotenoides pueden metabolizarse y originar otros compuestos con importantes acciones biológicas. Ejemplos típicos son retinoides con actividad vitamínica A (como retinol, retinal o ácido retinoico) o compuestos norisoprenoides, los cuales pueden tener gran potencia aromática (como β -damascenona, safranal o β -ionona, entre otros). Otros serían los ácidos trispórico (que estimula la producción de carotenoides en ciertos hongos) y abscísico (hormona de las plantas involucrada en muchos procesos) (Britton, 2008b). Asimismo, hay cada vez más interés en el estudio de metabolitos de carotenoides distintos de retinoides, los cuales podrían ser bioactivos en humanos (Amengual *et al.*, 2011; Lian y Wang, 2008; Linnewiel *et al.*, 2009).

Si bien queda clara la versatilidad de acciones de los carotenoides, no cabe duda de que existen muchas otras por descubrir. A modo de ejemplo, ahora hay mucho interés en las de las estrigolactonas, fitohormonas con importantes acciones biológicas, las cuales derivan de carotenoides (Alder *et al.*, 2012; Ruyter-Spira *et al.*, 2013). Asimismo, se han obtenido claras evidencias de que el licopeno puede proteger de daños causados por el frío en cítricos (Lado *et al.*, 2015).

Carotenoides en nutrición y salud

Por último, cabe destacar el interés de los carotenoides en nutrición y salud, independientemente de su papel como precursores de vitamina A. En este sentido, los carotenoides (o sus derivados) suscitan un gran interés en relación con su posible papel beneficioso al disminuir el riesgo de padecer enfermedades diversas, como distintos tipos de cáncer, trastornos oculares, enfermedades cardiovasculares, de la piel u óseas, entre otras (Britton, Liaaen-Jensen y Pfander, 2009; Krinsky, Mayne y Sies, 2004; Krinsky y Johnson, 2005; Yamaguchi, 2008). Si bien las acciones biológicas de los carotenoides en humanos suelen atribuirse con frecuencia a su papel como antioxidantes, lo cierto es que la demostración de su actividad antioxidante *in vivo* es harto complicada. En

cualquier caso hay que tener en cuenta que dichas acciones podrían deberse también a su actividad prooxidante, a la modulación de rutas de señalización intracelular, a la modulación de las propiedades de las membranas o incluso a su posible papel en el sistema inmune (Hughes 2001; Palozza 2004; 1998; Sharoni *et al.*, 2012; Gruszecki y Strzalka 2005; Mein, Lian y Wang, 2008; Britton, Liaaen-Jensen y Pfander, 2009).

La demostración fehaciente del papel de los carotenoides en beneficios para la salud es muy complicada por una serie de razones, como la complejidad del organismo humano, la gran cantidad de compuestos ingeridos en la dieta junto a los carotenoides, las dificultades inherentes a los estudios de intervención o las limitaciones de los distintos tipos de estudios utilizados para evaluar su acciones biológicas, entre otros. En cualquier caso su estructura química, su presencia constante en la dieta desde que la especie humana existe, la presencia consistente de algunos de ellos en plasma y tejidos y estudios epidemiológicos que relacionan dietas ricas en carotenoides con un menor riesgo de padecer algunas enfermedades invitan a pensar que los carotenoides son compuestos importantes en nutrición y salud y, por lo tanto, en el contexto de la alimentación funcional.

REFERENCIAS

- Alder, A., Jamil, M., Marzorati, M., Bruno, M., Vermathen, M., Bigler, P., Ghisla, S., Bouwmeester, H., Beyer, P., Al Babili, S. 2012. *Science* 335: 1348-1351.
- Amaretti, A., Simone, M., Quartieri, A., Masino, F., Raimondi, S., Leonardi, A., Rossi, M. 2014. *Chemical Engineering Transactions* 38: 217-222.
- Amengual, J., Lobo, G.P., Golczak, M., Li, H., Klimova, T., Hoppel, C.L., Wyss, A., Palczewski, K., Von Lintig, J. 2011. *FASEB Journal* 25: 948-959.
- Arias, R., Lee, T.C., Logendra, L., Janes, H. 2000. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 1697-1702.
- Ben Amotz, A. 1996. *Journal of Phycology* 32: 272-275.
- Bendich, A. y Olson, J.A. 1989. *FASEB Journal* 3: 1927-1932.
- Berzelius, J.J. 1837. *Ann der Pharm* 21: 257-262.
- Bhosale, P. y Bernstein, P.S. 2007. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 458: 121-127.
- Bohm, V., Puspitasari-Nienaber, N.L., Ferruzzi, M.G., Schwartz, S.J. 2002. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 221-226.
- Breithaupt, D.E. y Bamedi, A. 2002. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 7175-7181.
- Britton, G. 1983. *The Biochemistry of Natural Pigments*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Britton, G. 1995a. *FASEB Journal* 9: 1551-1558.
- Britton, G. 1995b. En G. Britton, S. Liaaen-Jensen y H. Pfander (eds.). *Carotenoids. Volume 1B: Spectroscopy*, pp. 13-62. Basilea: Birkhäuser.
- Britton, G. 2008a. En G. Britton, S. Liaaen-Jensen y H. Pfander (eds.). *Carotenoids. Volume 4: Natural Functions*, pp. 189-212. Basilea: Birkhäuser.
- Britton, G. 2008b. En G. Britton, S. Liaaen-Jensen y H. Pfander (eds.). *Carotenoids. Volume 4: Natural Functions*, pp. 309-324. Basilea: Birkhäuser.
- Britton, G., Liaaen-Jensen, S., Pfander, H. 2004. *Carotenoids. Handbook*. Basilea: Birkhäuser.
- Britton, G., Liaaen-Jensen, S., Pfander, H. 2009. *Carotenoids. Volume 5: Nutrition y Health*. Basilea: Birkhäuser.
- Britton, G. 1992. En G.A.F. Hendry y J.D. Houghton (eds.). *Natural Food Colorants*, pp. 141-82. Glasgow y Londres: Blackie.
- Britton, G., Liaaen-Jensen, S. y Pfander, H. 2008. *Carotenoids. Volume 4: Natural Functions*. Basilea: Birkhäuser.
- Britton, G. y Young, A. 1993. En A. Young y G. Britton (eds.). *Carotenoids in Photosynthesis*, pp. 409-458. Londres: Chapman & Hall.

REFERENCIAS

- Chasse, G.A., Mak, M.L., Deretey, E., Farkas, I., Torday, L.L., Papp, J.G., Sarma, D.S.R. *et al.*, 2001. *Journal of Molecular Structure: Theochem* 571: 27-37.
- Cheesman, D.F., Lee, W.L., y Zagalsky, P.F. 1967. *Biological Reviews* 42: 131-160.
- Davies, B.H. 1976. En T.W. Goodwin (ed.). *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*, pp. 38-165. Londres: Academic Press.
- Duc, Le H., Fraser, P.D., Tam, N.K.M., Cutting, S.M. 2006. *FEMS Microbiology Letters* 255 (2): 215-224.
- Eugster, C.H. 1995. En G. Britton, S. Liaaen-Jensen y H. Pfander (eds.). *Carotenoids. Volume 1A: Isolation and Analysis*, pp. 1-12. Basilea: Birkhäuser.
- Fraser, P.D. y Bramley, P.M. 2004. *Progress in Lipid Research* 43: 228-265.
- Goodwin, T.W. 1980. *The Biochemistry of the Carotenoids. Volume I. Plants*. Londres: Chapman & Hall.
- Goodwin, T. 1980a. *The Biochemistry of the Carotenoids. Volume II. Animals*. Londres: Chapman & Hall.
- Gruszecki, W.I. y Strzalka, K. 2005. *Biochimica et Biophysica Acta* 1740: 108-115.
- Hoischen, D., Colmenares, L.U., Liu, J., Simmons, C.J., Britton, G., Liu, R.S.H. 1998. *Bioorganic Chemistry* 26: 365-374.
- Hornero-Méndez, D. y Mínguez-Mosquera, M.I. 2000. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 1617-1622.
- Hu, K-Q., Liu, C., Ernst, H., Krinsky, N.I., Russell, R.M., Wang, X.D. 2006. *Journal of Biological Chemistry* 281: 19327-19338.
- Hughes, D.A. 2001. *Nutrition* 17: 823-827.
- Humphries, J.M., Graham, R.D., Mares, J. 2004. *Journal of Cereal Science* 40: 151-159.
- Isler, O. 1971. *Carotenoids*. Basilea: Birkhäuser.
- Karrer, P. y Jucker, E. 1948. *Carotenoids*. Basilea: Birkhäuser.
- Krinsky, N.I., Mayne, S.T., Sies, H. 2004. *Carotenoids in Health and Disease*. Nueva York: Marcel Dekker.
- Krinsky, N.I. y Johnson, E.J. 2005. *Molecular Aspects of Medicine* 26: 459-516.
- Lado, J., Rodrigo, M.J., Cronje, P. y Zacarías, L. 2015. *Postharvest Biology y Technology* 100: 176-186.
- Lian, F. y Wang, X.D. 2008. *International Journal of Cancer* 123: 1262-1268.
- Linnewiel, K., Ernst, H., Caris-Veyrat, C., Ben Dor, A., Kampf, A., Salman, H., Danilenko, M., Levy, J. y Sharoni, Y. 2009. *Free Radical Biology and Medicine* 47: 659-667.

REFERENCIAS

- Mein, J.R., Lian, F. y Wang, X.D. 2008. *Nutrition Reviews* 66: 667-683.
- Meléndez-Martínez, A.J., Britton, G., Vicario, I.M. y Heredia, F.J. 2005. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 9369-9373.
- Meléndez-Martínez, A.J., Britton, G., Vicario, I.M. y Heredia, F.J. 2007. *Food Chemistry* 104: 169-175.
- Meléndez-Martínez, A.J., Britton, G., Vicario, I.M. y Heredia, F.J. 2007a. *Food Chemistry* 101: 1145-1150.
- Meléndez-Martínez, A.J., Gomez-Robledo, L., Melgosa, M., Vicario, I.M. y Heredia, J.J.. 2011. *Journal of Food Composition and Analysis* 24: 837-844.
- Meléndez-Martínez, A.J., Paulino, M., Stinco, C.M., Mapelli-Brahm, P. y Wang, X.D. 2014. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62: 12399-12406.
- Mínguez-Mosquera, M.I. 1997. *Clorofilas y Carotenoides en Tecnología de los Alimentos*. Sevilla: Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla.
- Moore, T. 1930. *Biochemical Journal* 24: 692-702.
- Moran, N.A. y Jarvik, T. 2010. *Science* 328: 624-627.
- Moyano, M.J., Heredia, F.J. y Meléndez-Martínez, A.J. 2010. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 9: 278-291.
- Moyano, M.J., Meléndez-Martínez, A.J., Alba, J. y Heredia, F.J. 2008. *Food Research International* 41: 513-521.
- Murillo, E., Giuffrida, D., Menchaca, D., Dugo, P., Torre, G., Meléndez-Martínez, A.J. y Mondello, L. 2013. *Food Chemistry*, 140: 825-836.
- Olmos-Soto, J. y Acosta Ruiz, M. 2012. En J.L. Barredo (ed.). *Methods in Molecular Biology*, pp. 1-12. Totowa: Humana Press.
- Palozza, P. 1998. *Nutrition Reviews* 56: 257-265.
- Palozza, P. 2004. *Current Pharmacogenomics* 2: 35-45.
- Parry, A.D., Babiano, M.J. y Horgan, R. 1990. *Planta* 182: 118-128.
- Pfander, H. 1987. *Key to Carotenoids*. Basilea: Birkhäuser.
- Pfister, S., Meyer, P., Steck, A. y Pfander, H. 1996. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44: 2612-2615.
- Philip, T., Chen, T.S. y Nelson, D.B. 1988. *Journal of Chromatography* 442: 249-265.
- Pott, I., Breithaupt, D.E. y Carle, R. 2003. *Phytochemistry* 64: 825-829.
- Rodriguez-Amaya, D.B. 1997. *Carotenoids and Food Preparation: The Retention of Provitamin A Carotenoids in Prepared, Processed and Stored Foods*. Washington, D.C.: OMNI/USAID.

REFERENCIAS

- Rodríguez-Amaya, D.B. 2001. *A Guide to Carotenoid Analysis in Foods*. Washington, D.C.: ILSI Press.
- Ruiz, D., Egea, J. Tomás-Barberán, F.A., y Gil, M.I. 2005. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 6368-6374.
- Ruyter-Spira, C., Al Babili, S., Van der Krol, S., y Bouwmeester, H. 2013. *Trends in Plant Science* 18: 72-83.
- Schieber, A. y Carle, R. 2005. *Trends in Food Science & Technology* 16: 416-422.
- Schiedt, K. y Liaaen-Jensen, S. 1995. En G. Britton, S. Liaaen-Jensen y H. Pfander (eds.). *Carotenoids. Volume 1A: Isolation y Analysis*, pp. 81-108. Basilea: Birkhäuser.
- Sharoni, Y., Linnewiel-Hermoni, K., Khanin, M., Salman, H., Veprik, A., Danilenko, M. y Levy, J. 2012. *Molecular Nutrition & Food Research* 56: 259-269.
- Stahl, W., Schwarz, W., Sundquist, A.R. y Sies, H. 1992. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 294: 173-177.
- Stinco, C.M., Rodríguez-Pulido, F.J., Escudero-Gilete, M.L., Gordillo, B., Vicario, I.M., y Meléndez-Martínez, A.J. 2013. *Food Research International* 50: 111-120.
- Strand, A., Kvernberg, K., Karlsen, A.M. y Liaaen-Jensen, S. 2000. *Biochemical Systematics and Ecology* 28: 443-455.
- Takaichi, S. y Mochimaru, M. 2007. *Cellular and Molecular Life Sciences* 64: 2607-2619.
- Than, A., Bramley, P.M., Davies, B.H., y Rees, A.F. 1972. *Phytochemistry* 11: 3187-3192.
- Tian, B. y Hua, Y. 2010. *Trends in Microbiology* 18: 512-520.
- Tswett, M. 1906. *Ber Deutsch Botan Ges* 24: 384-393.
- Van Calsteren, M.R., Bissonnette, M.C., Ichi, T., Leblanc, J.C.Y., Perreault, D. y Roewer, I. 1997. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 1055-1061.
- Wackenroder, H.W.F. 1831. *Geigers Magazin der Pharmazie* 33: 144-172.
- Weedon, B.C.L. y Moss, G.P. 1995. En G. Britton, S. Liaaen-Jensen y H. Pfander (eds.). *Carotenoids. Volume 1A: Isolation and Analysis*, pp. 27-70. Basilea: Birkhäuser.
- Yamaguchi, M. 2008. *Journal of Health Science* 54: 356-369.
- Zechmeister, L. 1962. *Cis-Trans Isomeric Carotenoids, Vitamins A y Arylpolyenes*. Vienna: Springer Verlag.