



## **Piranoantocianinas: modificaciones estructurales de antocianinas**

Ma. del Pilar Guzmán-Figueroa\*, Ana E. Ortega-Regules, Cecilia Anaya-Berrios

*Departamento de Ingeniería Química, Alimentos y Ambiental. Universidad de las Américas, Puebla.  
Sta. Catarina Mártir, Cholula, Puebla. 72810. México*

---

### **Resumen**

Las antocianinas son compuestos cuyos alcances han ido más allá de ser sólo pigmentos, ya que proporcionan beneficios a la salud. Sin embargo, su limitada estabilidad ha restringido su uso en alimentos. Esto, aunado al descubrimiento de otros compuestos derivados que exhiben mayor estabilidad ante el pH y la degradación, ha dado paso a la búsqueda de derivados y a su síntesis química. En este artículo se presentan a las piranoantocianinas como modificaciones realizadas a las antocianinas, además su estructura y reactividad.

**Palabras clave:** antocianinas, piranoantocianinas, modificaciones estructurales, derivados de antocianinas.

### **Abstract**

Anthocyanins have not been just pigments but compounds with certain benefits for health. Nevertheless their weak stability in addition to discovery other derived anthocyanins have give rise to their search and their synthesis. This is mainly due to their major pH and degradation stability. In the present paper, pyranoanthocyanins are presented as anthocyanins-derived and it describes their structure and reactivity.

**Keywords:** anthocyanins, pyranoanthocyanins, structural transformations, derived anthocyanins.

---

### **Introducción**

Las antocianinas constituyen una de las familias polifenólicas más grandes en el reino vegetal; éstas pertenecen al grupo de los flavonoides, pero se consideran como una clase diferente debido a su habilidad de formar cationes flavilio (Mazza *et al.*, 2004). Ellas son las responsables de los colores rojo, violeta y azul presentes en muchas frutas

(Hillebrand *et al.*, 2004).

En la actualidad, las antocianinas son de interés en la industria de los alimentos debido a que tienen algunas aplicaciones como colorantes naturales (Oliveira *et al.*, 2006). De hecho, pueden ser consideradas como remplazo potencial para los colorantes cuyo uso ha sido cuestionado, ya que las antocianinas tienen colores brillosos y son solubles en agua (Rodríguez-Saona *et al.*, 1998).

---

\*Programa de Doctorado en Ciencia de Alimentos  
Tel.: +52 222 229 2126, fax: +52 222 229 2727  
Dirección electrónica: jordanah.castillola@udlap.mx

En años recientes, numerosos estudios han mostrado que las antocianinas exhiben una gran cantidad de actividades biológicas incluyendo la actividad antiinflamatoria, antimicrobiana, anticancerígena y antioxidante. De hecho, las antocianinas son potentes antioxidantes superiores a los antioxidantes clásicos, como el hidroxibutilanisol (BHA), butil hidroxitolueno (BHT) y  $\alpha$ -tocoferol (Mazza, 2007). Debido a esas propiedades antioxidantes, es posible que tengan un papel terapéutico potencial en el cáncer (Hou *et al.*, 2005; Wang y Stoner, 2008) y en enfermedades crónicas degenerativas asociadas con el estrés oxidativo como la arterioesclerosis (Mazza *et al.*, 2004). Además, tienen efectos en los vasos sanguíneos y en las plaquetas, que pueden reducir el riesgo de la enfermedad coronaria cardíaca (Mazza, 2007). Por todo lo anterior, las antocianinas son consideradas como nutraceuticos importantes.

Pese a sus bellos colores y actividades benéficas para la salud, las antocianinas son inestables a ciertos factores. Sin embargo, se han aislado derivados estructurales de las antocianinas que muestran mayor estabilidad, entre los cuales se encuentran las piranoantocianinas. Este artículo presenta una revisión general de las antocianinas, su estructura y reactividad, así como las características estructurales y estabilidad de las piranoantocianinas.

## Revisión bibliográfica

### 1. Antocianinas en los alimentos

Las antocianinas son pigmentos vacuolares presentes en todo el reino vegetal que pueden encontrarse en diversos tejidos incluyendo flores, frutos, hojas, tallos, tubérculos, raíces y cáscaras de semillas (Oliveira *et al.*, 2006; Yoshida *et al.*, 2009).

En frutas y vegetales, las antocianinas se encuentran en forma glicosilada, son comunes los 3-monoglucósidos, 3-diglucósidos y 3, 5-diglucósidos. Sin embargo, muchos de los procedimientos analíticos convierten a los glúcidos en agliconas (antocianidinas); por tal motivo, los datos de las Tablas I y II están reportados como agliconas. Entre diferentes vegetales y/o variedades del mismo vegetal, el contenido total de las antocianinas puede variar considerablemente. Éste puede estar afectado por genes, luz, temperatura y factores agronómicos (Horbowicz *et al.*, 2008). En el 90% de los vegetales se encuentra la cianidina, siendo la antocianidina más abundante, seguida de la delfinidina, peonidina, pelargonidina, petunidina y malvidina (en orden decreciente).

Como se observa en la Tabla I, los alimentos más ricos en antocianinas son la aronia (originaria de EE. UU.), el saúco (origen europeo) y la uva. Los dos primeros no se cultivan en el país, a diferencia de la uva, de cuya producción México ocupó el quinto lugar

**Tabla I.** Contenido total de antocianinas en algunas frutas y vegetales.

Fruta o vegetal	Contenido total de antocianinas (mg/kg)
Manzana roja (cáscara)	100-2160
Arándano	4600
Zarzamora	820-1800
Mora azul	825-5300
Cereza	3500-4500
Aronia	5060-10000
Arándano rojo	460-2000
Saúco	2000-15600
Uva (roja)	300-7500
Uva (azul)	80-3880
Naranja sanguina	2000
Ciruela	19-250
Frambuesa (negra)	763-4277
Fresa	127-360
Grosella (negra)	1300-4000
Grosella (roja)	119-186
Col morada	250
Berenjena	7500
Rábano	110-600
Cebolla (roja)	<250

Adaptado de Horbowicz *et al.* (2008)

**Tabla II.** Contenido de las principales antocianinas en algunas frutas y vegetales (mg/100 g)

Especie	Cy	Pg	Mv	Pt	Pn	Dp
Manzana						
Gala	1.5					
Goldern delicious	2.0					
Red delicious	6.1					
Zarzamora	90.3	0.2				
Arándano	112.6	54.4	51.1	51.1	161.9	
Blueberries	17.0	61.4	26.4	11.4	47.4	
Aronia	435.8	1.4				
Arándano rojo	41.8		0.3		42.1	7.7
Grosella (negra)	85.6	1.2		3.9	0.7	181.1
Grosella (roja)	12.9					
Saúco	785.5	1.1				
Uva (roja)	1.5	1.1	34.7	2.9	2.1	3.7
Ciruela	39.7					
Frambuesa (roja)	35.8	1.9	0.7			0.3
Frambuesa (negra)	323.5					
Cereza	75.2	0.5			4.5	
Fresas	2.0	31.3				0.3
Frijol (negro)			6.5	9.6		12
Frijol (rojo)	1.2	2.4				
Col morada	72.9					0.1
Berenjena						13.8
Lechuga (roja)	2.8					
Cebolla (roja)	6.2				1.2	2.3
Rábano		25.7				

Cy, cianidina; Pg, pelargonidina; Mv, malvidina; Pt, petunidina; Pn, peonidina; Dp, delfinidina

Adaptado de Horbowicz *et al.* (2008)

a nivel mundial en el año 2005 (Alimentariaonline, 2005). En la uva, a diferencia de la mayoría de las frutas, la antocianina mayoritaria es la malvidina (Rein, 2005) (Tabla II). Y puesto que la uva es la materia prima para la elaboración del vino, las antocianinas también se encuentran presentes en este producto -sus antocianinas son extraídas durante el aplastamiento, prensado y fermentación- (Mazza *et al.*, 1999). Éstas junto con otros flavonoides, juegan un papel muy importante en la calidad del vino, pues contribuyen a las características sensoriales, particularmente al color y astringencia. Además, las interacciones de las antocianinas con otros compuestos fenólicos incoloros, contribuyen al sabor y a otras características químicas.

En el caso de los vinos, la concentración y composición fenólica depende de la especie, variedad y estación de la uva, así como de un amplio rango de factores ambientales (Mazza *et al.*, 1999). La malvidina también es la antocianina más abundante en los vinos, aunque existen vinos en los que predominan otras antocianinas (Jackson, 2008). Casterallin y DiGasparo (2007) afirman que la malvidina es la antocianina más abundante en vinos preparados con variedades donde prevalezcan antocianinas tri-hidroxiladas, mientras que para las variedades en las que dominen las antocianinas di-hidroxiladas, la antocianina predominante será la peonidina.

Las antocianinas se utilizan comercialmente como aditivos en forma de antocianidinas, las cuales se extraen de fuentes como col morada,

fresas, cáscara de uva, mora azul o frambuesa, y pueden adquirirse en forma individual bajo los códigos:

Cianidina	CAS#528-58-5
Delfinidina	CAS#528-53-0
Malvidina	CAS#643-84-5
Peonidina	CAS#134-01-0
Petunidina	CAS#1429-30-7
Pelargonidina	CAS#134-04.3 E163

Aunque también los extractos ricos en antocininas provenientes de frutas y vegetales pueden ser usados como colorantes. Hasta ahora, el bagazo de uva ha constituido el recurso principal de los colorantes basados en antocianinas, producidos comercialmente en Italia desde 1879, con una producción anual de ~65 millones de toneladas. El bagazo de uva constituye una fuente de antocianinas de bajo costo y abundante. Otras frutas como el

saúco, el casis o la aronia, también han sido utilizadas como colorantes rojos en alimentos y en bebidas ácidas (Malien-Aubert *et al.*, 2001).

## 2. Estructura y reactividad de las antocianinas

Estructuralmente, las antocianinas (Fig. 1) son sistemas aromáticos conjugados, derivados hidroxilados o metoxilados del fenil-2-benzopirilio o sales de flavilo. Ya que cada antocianidina puede ser glicosilada y acetilada por varios azúcares y ácidos orgánicos en diferentes posiciones, es posible un gran número de combinaciones (Horbowicz *et al.*, 2008). Sin embargo, la mayoría de las variaciones se deben a la sustitución glicosídica en las posiciones 3 y 5. Así pues, mientras que son seis las antocianidinas comunes, existen más de 540 antocianinas (Wrolstad *et al.*, 2005).

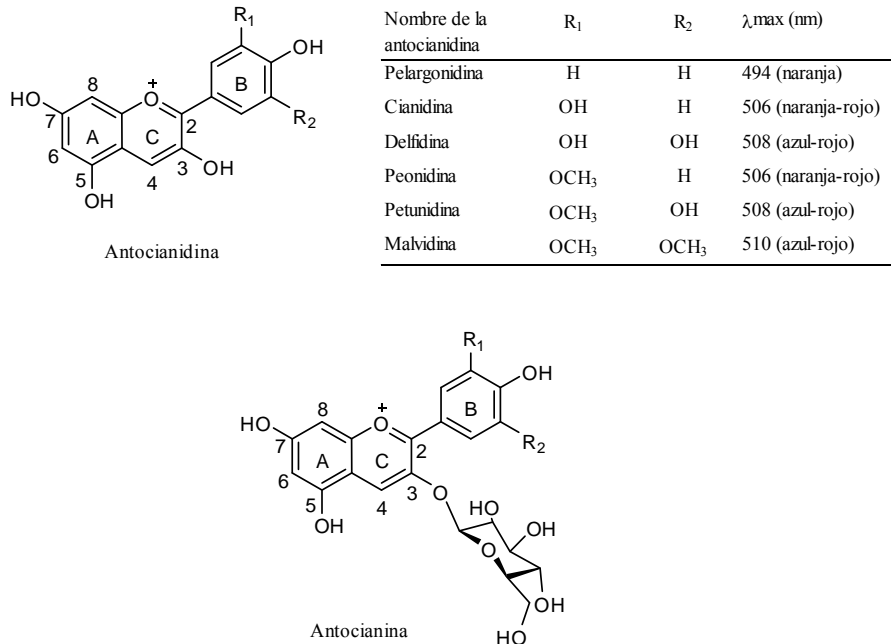
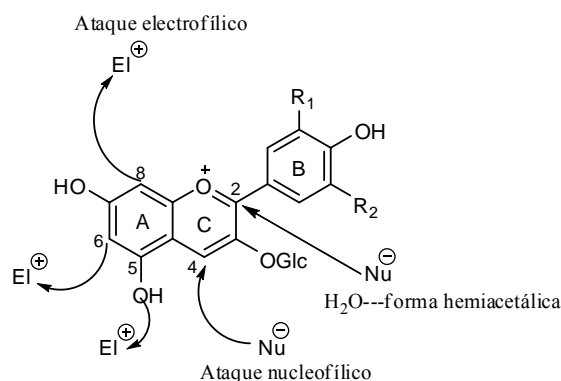


Fig. 1. Estructura general de las antocianidinas y de las antocianinas (Astrid-Garzón, 2008).

En cuanto a la reactividad de éstas, se sabe que los anillos aromáticos de los flavonoides tienen cierta densidad electrónica en sitios específicos, debido a los efectos mesoméricos de los sustituyentes electrodonadores (como los grupos hidroxilos) (Jordheim *et al.*, 2007a). Estas características dan lugar a que puedan sufrir un ataque nucleofílico en las posiciones cargadas positivamente en C-2 y C-4 del anillo C. Además, son capaces de reaccionar con compuestos electrofílicos a través de C-6 y C-8 del anillo A. La existencia del grupo 5-OH es muy importante para la reactividad de estos pigmentos con otros compuestos (Fig. 2).



**Fig. 2.** Sitios reactivos de la antocianina (Rentzsch *et al.*, 2007).

Las antocianinas absorben en el rango visible, por lo que cada una de ellas puede ser representada a través de su color único (Jaldappagari *et al.*, 2008). Las características crómicas de las antocianinas están afectadas de manera significativa por la sustitución en el anillo B. Por ejemplo, el incremento de grupos hidroxilo resulta en un desplazamiento batocrómico. Otros factores importantes son la naturaleza del azúcar, si se encuentra acilado o no, y la posición en la aglicona (DeFreitas y Mateus, 2006).

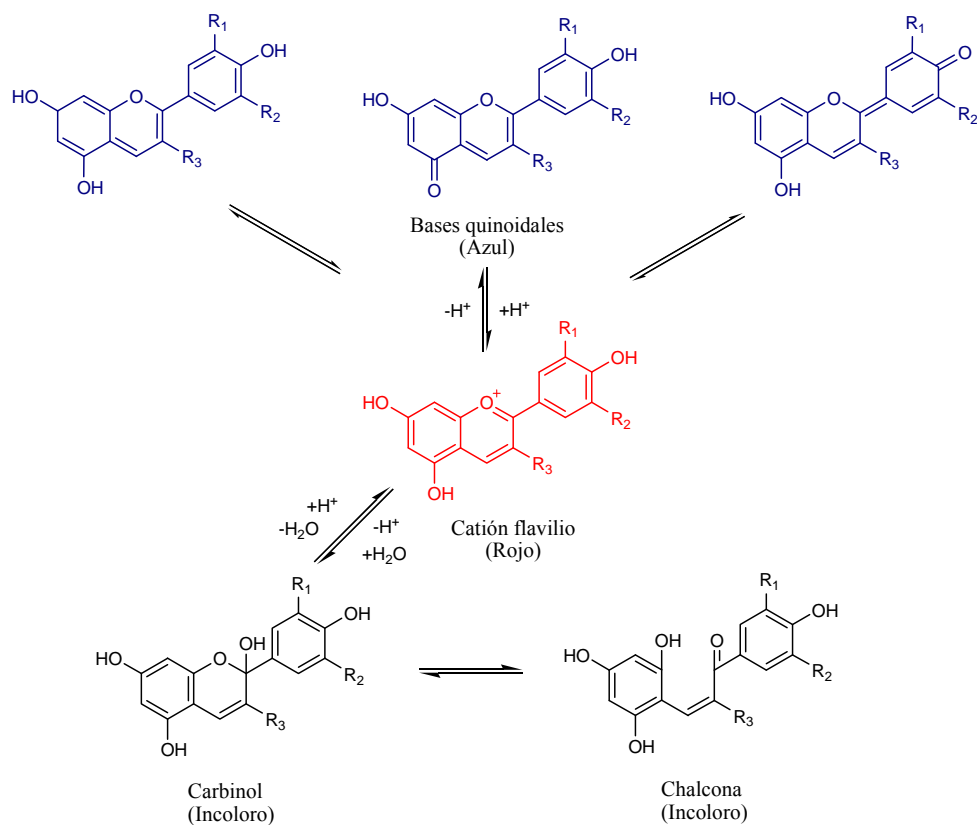
Las antocianinas se degradan durante el procesamiento y almacenamiento de los alimentos, lo cual puede tener un impacto grave en la calidad del color y en las propiedades nutricionales (Wrolstad *et al.*, 2005). Cabe mencionar que la estabilidad depende de la estructura de la antocianina que se trate; la estabilidad se incrementa con el número de grupos metoxilos en el anillo B y decrece al aumentar los grupos hidroxilos. Así, la antocianina más estable es la malvidina, seguida de la peonidina, petunidina, cianidina y delphinina (Li y Jiang, 2007). A continuación se presentan algunos factores externos que afectan la estabilidad.

### 2.1. pH

En solución acuosa, las antocianinas existen en cuatro diferentes formas en equilibrio (Fig. 3): la base quinoidal (A), el catión flavilio ( $AH^+$ ), el carbinol o pseudobase (B) y la chalcona (C). En soluciones muy ácidas ( $pH < 1$ ) el equilibrio se desplaza hacia el catión flavilio, existiendo sólo esta forma. Al incrementar el pH se reduce la intensidad del color debido a la disminución de concentración de este catión, el cual se convierte en su forma incolora de hemiacetal a través del ataque nucleofílico del agua. Cabe mencionar que las antocianinas pierden cerca del 80% de la intensidad de su color en un intervalo de pH de 1 a 5 como resultado de la formación de la base carbinol (Rentzsch *et al.*, 2007).

### 2.2. Temperatura

La temperatura induce una destrucción lenta de los pigmentos; cuando ésta se incrementa, las antocianinas pueden transformarse en chalcona, estructura inestable que se degrada en compuestos de color café (Horbowicz *et al.*, 2008). También es posible que las unidades glicosídicas se pierdan por hidrólisis del enlace glicosídico al aumentar la temperatura en un intervalo de pH de 2 a 4, por lo cual las antocianinas pierden el color, ya que las



**Fig. 3.** Equilibrio de las estructuras de la antocianina en solución acuosa (Horbowicz *et al.*, 2008).

agliconas son más estables que sus formas glicosídicas originales (Rein, 2005).

### 2.3. Otros factores

a) Oxígeno. El efecto de deterioro que tiene en las antocianinas ocurre a través de mecanismos de oxidación directa y/o indirecta, en los que los compuestos oxidados del medio reaccionan con las antocianinas, para dar compuestos incoloros o cafés. Las antocianinas también son reactivas a radicales de oxígeno. En estas reacciones las antocianinas se comportan como antioxidantes (Rein, 2005).

b) Agua oxigenada. Es el agente de esterilización de empaques más común, y aunque el procedimiento está diseñado para eliminar totalmente el agua oxigenada, pueden quedar residuos o vapores. Su presencia causa degradación de antocianinas, la cual se potencializa si hay ácido ascórbico presente. Sin embargo, a concentraciones bajas, el ácido ascórbico es capaz de proteger la antocianina de la degradación por agua oxigenada (Ozkan, 2002).

c) Luz. Afecta a las antocianinas de dos formas, ya que, por una parte, la luz es esencial para la biosíntesis de estos compuestos, pero por otro lado, también

acelera su degradación (Rein, 2005), pues se sugiere que la luz incrementa la conversión hacia el catión flavilio y que en ausencia de luz, la cantidad de chalcona es mayor que la del catión flavilio. Un estudio en cuatro especies de *Malus* demostró que los pigmentos expuestos a la luz durante 135 días a 20 °C mostraban el 50% de sus pigmentos destruidos, mientras que las muestras que se mantuvieron en la oscuridad presentaban el 30% de destrucción (Bakhshyeshi *et al.*, 2006).

d) Ácido ascórbico. Éste puede propiciar la polimerización de las antocianinas, lo cual las hace incoloras. Aunque también existe la posibilidad de que el ácido reaccione directamente con las antocianinas, con lo cual seguirá un mecanismo de degradación (Rein, 2005).

e) Azúcares. Los azúcares y sus productos de degradación disminuyen la estabilidad de las antocianinas. Es sabido que sacarosa, fructosa, glucosa y xilosa degradan de la misma forma, generando pigmentos poliméricos cafés (Rein, 2005). No obstante, añadir sacarosa protege a las antocianinas de la degradación en el almacenamiento en congelación, y previene el oscurecimiento y la formación pigmentos poliméricos, lo cual es probablemente debido a que inhibe reacciones enzimáticas y hace más lentas a las reacciones de condensación. El efecto del azúcar añadido en la estabilidad de las antocianinas depende de la estructura, concentración y tipo de azúcar (Nikkhah *et al.*, 2007).

f) Dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>). Es usado ampliamente en la elaboración moderna del vino como antioxidante e inhibidor del crecimiento microbiano indeseable. Aunque también es conocido como blanqueador y aclarante del color del vino debido a la formación de antocianin-4-bisulfito, un compuesto incoloro. Es necesario mencionar que una pequeña cantidad de SO<sub>2</sub> puede

decolorar grandes cantidades de antocianinas. Es posible hacer un buen vino sin el uso de sulfitos, pero tendrían menos consistencia y estabilidad biológica (Nikkhah *et al.*, 2008).

g) Enzimas. Se han reportado diversos sistemas enzimáticos que afectan la estabilidad de las antocianinas, produciendo colores cafés, entre ellos, la fenolasa, la peroxidasa (POD) y polifenol-oxidasa (PPO) (Calderon *et al.*, 1992). Las últimas dos han sido implicadas en el oscurecimiento enzimático de los tejidos en frutas, aunque la PPO parece ser la enzima principal (Kader *et al.*, 2002).

Se ha sugerido que la PPO no degrada directamente a las antocianinas, sino que son las quinonas formadas durante la oxidación de otros compuestos fenólicos (Calderon *et al.*, 1992). Posteriormente, las quinonas polimerizan a las antocianinas, formando pigmento cafés (Kader *et al.*, 1997). Mientras tanto, el mecanismo de la degradación por la POD permanece aún desconocido (Kader *et al.*, 2002).

### 3. Modificaciones estructurales

#### 3.1. Importancia de las modificaciones estructurales a las antocianinas

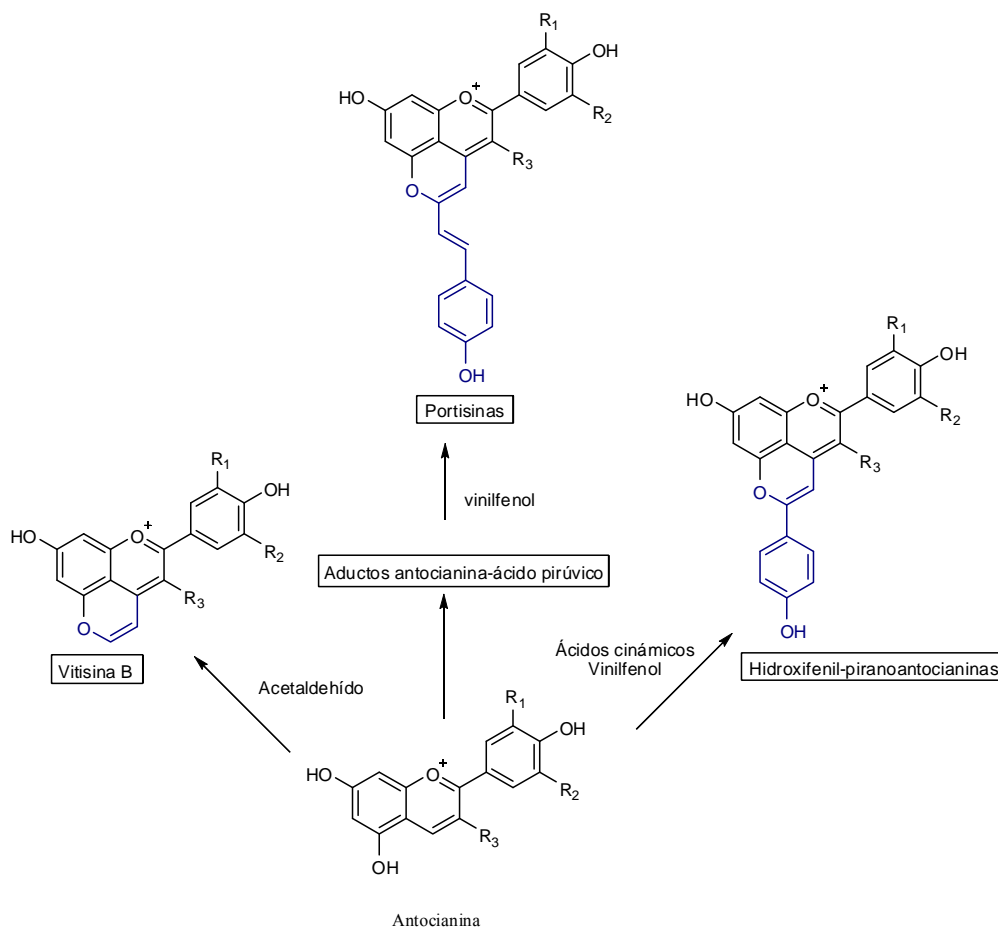
Los cambios de color que sufren las antocianinas representan una desventaja para su uso como colorantes en alimentos en los cuales existan condiciones de pH neutras o que difieran en las expresiones de color. Por ello, diversos grupos de investigación dedicados a la industria alimentaria, se han dado a la tarea de buscar nuevos pigmentos naturales con mayor estabilidad, no sólo frente al pH, sino a factores como el SO<sub>2</sub> y la temperatura (Oliveira *et al.*, 2006). De esta forma, el desarrollo de colorantes naturales basados en antocianinas que tengan mejor color y estabilidad es un área de gran interés en la investigación (Wrolstad *et al.*, 2005).

### 3.2. Piranoantocianinas

Las características del vino dependen de su añejamiento. Se ha establecido que el cambio más importante en el color ocurre durante el primer año de maduración, durante el cual es almacenado a granel. Esta fase es considerada distinta a las “etapas de añejado” posteriores, en las que el vino está embotellado y protegido de cualquier contacto con el aire. El cambio de color durante la maduración del vino es atribuido a la formación de nuevos pigmentos, entre ellos las piranoantocianinas resultantes de la reacción entre antocianinas y otros compuestos fenólicos, (Mateus *et al.*, 2001).

Las piranoantocianinas son derivados de las antocianinas en las cuales el grupo hidroxilo se une a diferentes sustratos formando un anillo pirano. En la literatura, algunos autores suelen agrupar a todas las antocianinas con el anillo del pirano bajo el nombre genérico de piranoantocianinas (Jordheim *et al.*, 2006). Sin embargo, existen diversas clases (Fig. 4): hidroxifenil-piranoantocianinas, vitisinas y portisinas (Rentzsch *et al.*, 2007).

En general, se puede afirmar que las piranoantocianinas difieren de las antocianinas en algunos aspectos analíticos, especialmente en el color. En comparación con las



**Fig. 4.** Algunas clases derivadas de antocianinas.



antocianinas originales, las piranoantocianinas poseen un desplazamiento hipsocrómico de la absorción máxima, la cual resulta en un color más naranja comparado con el rojo-morado original. Es interesante destacar que debido al nuevo anillo pirano, el color de la piranoantocianina no cambia su intensidad ante cambios de pH. Esto sucede por el efecto protector del nuevo anillo hacia el ataque nucleofílico del agua (Rentzsch *et al.*, 2007).

Otro aspecto que vale la pena enfatizar es que esta clase de pigmentos están ausentes en extractos frescos, y que sus concentraciones aumentan gradualmente con el tiempo, probablemente debido a la reacción de las antocianinas y el ácido *p*-cumárico en los extractos (Jordheim *et al.*, 2006). Así pues, al contrario de las antocianinas que se encuentran en constante degradación, las piranoantocianinas aumentan su concentración a lo largo del tiempo.

En cuanto a reactividad se refiere, se ha determinado que a diferencia de las antocianinas con centros susceptibles a ataques electrofílicos en C-6 y C-8, las piranoantocianinas carecen de esta susceptibilidad en dichos carbonos. Sin embargo, muestran un nuevo centro en C-4 del anillo D (Jordheim *et al.*, 2007a). No obstante, a pesar de las diferencias en reactividad, las piranoantocianinas siguen exhibiendo propiedades antioxidantes comparables y en algunos casos mayores a las antocianinas originales (Jordheim *et al.*, 2007b).

Aunque es posible que las piranoantocianinas tengan actividades biológicas similares y mayor estabilidad que las antocianinas, hasta el momento no se han encontrado reportes sobre la toxicidad de estos compuestos, por lo que aún se desconoce si podrán ser empleados o no. Sin embargo, es probable que la cantidad de piranoantocianinas necesaria para impartir color sea similar a la

que se encuentra en los vinos; si tal es el caso, no serían tóxicas.

### 3.2.1. Hidroxifenil-piranoantocianinas

La historia de las hidroxifenil-piranoantocianinas data desde 1996, cuando una nueva clase de pigmentos fue detectada en vinos tintos por Cameira dos santos *et al.* Dos de estos nuevos pigmentos fueron aislados y poseían características diferentes en el espectro UV/Visible. Un análisis de ESI-LC-MS (Cromatografía líquida acoplada a un espectrómetro de masas de ionización por electrospray) reveló que estos nuevos pigmentos eran el glucósido y *p*-cumaroilglucósido de una aglicona desconocida con una masa molecular superior a la de las antocianinas originales de la uva, por lo que sólo se concluyó que se podía tratar de un derivado de antocianinas. Sin embargo, en el mismo año Fulcrand *et al.* (1996), presentó una estructura con un anillo de pirano adicional entre el C-4 y el grupo hidroxilo de C-5 de un centro de malvidina y un fragmento fenólico. Más tarde, demostró que esos compuestos eran el resultado de la reacción de la malvidina 3-glucósido y el vinilfenol, no obstante se han sintetizado otras piranoantocianinas con otros centros, como se muestra en la Fig. 5.

En general, las hidroxifenil-piranoantocianinas son el producto de adición entre las antocianinas y ácidos cinámicos o compuestos vinilfenólicos, resultando en la formación de un anillo pirano sustituido en C-10 por un fragmento aromático. Recientemente, se han aislado pigmentos análogos de la fresa y la frambuesa después de haber añadido ácidos cinámicos (Jordheim *et al.*, 2006). El mecanismo propuesto para la formación de esta clase de piranoantocianina se muestra en la Fig. 6. El enlace inicial formado entre C-4 de la antocianina y C-2 del ácido, es consistente con la naturaleza fuertemente electrofílica del fragmento

benzopirilio y la nucleofilicidad del carbón  $\alpha$  del ácido. El intermediario se estabiliza mediante los efectos electronadores de los grupos unidos al anillo aromático del ácido. Cualquiera de los intermediarios puede sufrir una reacción intramolecular con el grupo hidroxilo y finalmente el producto se forma por oxidación seguida de una descarboxilación (Schwarz y Winterhalter, 2003).

### 3.2.2. *Vitisinas*

Un grupo importante de las piranoantocianinas, fue descrito por primera vez en 1997 por Bakker y Timberlake, quienes aislaron el compuesto llamado vitisina A. Ellos asumieron que ésta es el producto de la reacción entre la malvidina 3-glucósido y una molécula desconocida, la cual está ausente en las uvas frescas pero presente en los vinos añejados (Rentzsch *et al.*, 2007).

En cuanto a su color se refiere, tanto la vitisina A como la vitisina B, presentan desplazamientos hipsocrómicos: vitisina A, 18-19 nm y vitisina B, 36-39 nm, dependiendo del disolvente. Esto puede deberse a la carga positiva en el anillo C, la cual puede deslocalizarse por resonancia pasando al anillo D (Fig. 7). También presentan una banda de absorción inusual, la cual es atribuida a la sustitución presente en C-4 (Bakker y Timberlake, 1997).

En los últimos años, derivados de la malvidina sustituidos en C-4 han sido descubiertos en pequeñas cantidades en vinos, en bagazo de uva y en la fresa (*Fragaria ananassa*) (Andersen *et al.*, 2004).

### 3.2.3. *Portisinas*

En el caso de las portisinas, las propiedades espectroscópicas son diferentes a las clases anteriores de piranoantocianinas. Están conformadas por una antocianina unida a un flavanol a través de un puente vinílico (Mateus

*et al.*, 2004). Éstas poseen un desplazamiento batocrómico con una absorción en el visible cercana a 580 nm, por lo que presentan colores azulados (Rentzsch *et al.*, 2007), lo cual puede deberse a que la conjugación de los electrones  $\pi$  se extiende en las estructuras formadas (Oliveira *et al.*, 2007).

Las portisinas fueron aisladas del vino de Oporto, y en cuanto a su formación, pueden deberse a la reacción entre aductos de antocianina-ácido pirúvico y otros compuestos como los flavanoles, floroglucinol en presencia de acetaldehído, o bien, de la reacción directa con vinilfenol (Mateus *et al.*, 2004). Recientemente, se aislaron de un vino tinto donde se forman a través de una reacción entre el 5-carboxipiranomalvidina-3-glucósido (vitisina A) y el vinilfenol (Mateus *et al.*, 2006). Sin embargo, estos pigmentos han sido sintetizados por el grupo de investigación de Mateus, quienes establecieron un protocolo para la obtención de estos compuestos, el cual comienza por la obtención de las antocianinas, que puede ser de cualquier recurso natural, seguida de su reacción con ácido pirúvico. Al aducto formado se le hace reaccionar con (+)-catequina, en presencia de acetaldehído (Fig. 8).

Estos pigmentos, al ser de color azul, pueden ser prometedores en la industria alimentaria, ya que a pesar de la gran gama de colores que existe en la naturaleza, los pigmentos azules son escasos.

## Conclusiones

Las antocianinas son compuestos que tienen muchas ventajas, sin embargo, su inestabilidad ha propiciado la búsqueda de nuevos pigmentos. Es ahí donde las piranoantocianinas se presentan como una opción para sustituir tanto a los pigmentos sintéticos como a las mismas antocianinas. Sin

embargo, las piranoantocianinas no han sido totalmente exploradas, hasta el momento el conocimiento prácticamente se ha limitado a aislarlas y caracterizarlas, por tanto, su síntesis y su uso como aditivo no ha sido estudiado extensamente.

## Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Universidad de las Américas Puebla (UDLAP) por el apoyo para la realización de este trabajo.

## Referencias

- Alimentariaonline. 2005. Servicio de Delta Enfoque de [http://www.alimentariaonline.com/desplegar\\_nota.asp?did=945](http://www.alimentariaonline.com/desplegar_nota.asp?did=945) accesada el 15/04/10.
- Andersen, O. M., Fossen, T., Torkangerpoll, K., Fossen, A. y Hauge, U. 2004. Anthocyanin from strawberry (*Fragaria ananassa*) with the novel aglycone, 5-carboxypyranopelargonidin. *Phytochemistry* 65: 405-410.
- Bakhshyeshi, M. A., Khayami, M., Heidari, R. y Jamei, R. 2006. The effects of light, storage temperature, pH and variety on stability of anthocyanin pigments in four *Malus* varieties. *Pakistan Journal of Biological Sciences* 9: 428-433.
- Bakker, J. y Timberlake, C. F. 1997. Isolation, identification and characterization of new color-stable anthocyanins occurring in some red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 35-43.
- Calderon, A. A., Carcía-Florenciano, E., Muñoz, R. y RosBarcelo, A. 1992. Gamay grapevine peroxidase: its role in vacuolar anthocyanidin degradation. *Vitis* 31: 139-147.
- Cameira dos Santos, P. J., Brillouet, J. M., Cheynier, V. y Moutounet, M. 1996. Detection and partial characterization of new anthocyanin-derived pigments in wine. *Journal of Science and Food and Agriculture* 70: 204-208.
- Casterallin, S. D. y DiGaspero, G. 2007. Transcriptional control of anthocyanin biosynthetic genes in extreme phenotypes for berry pigmentation of naturally occurring grapevines. *MBMC Plant Biology* 7: 46-55.
- DeFreitas, V. y Mateus, N. 2006. Chemical transformations of anthocyanins of colours. *Environmental Chemistry Letters* 4: 175-183.
- Fulcrand, H., Cameira dos Santos, P. J., Sarni-Manchado, P., Cheynier, P. y Favre-Bonvin, J. 1996. Structure of new anthocyanin-derived wine pigments. *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 1*: 735-739.
- Hendry, G. A. y Houghton, J. D. 1996. "Natural Food Colorants". Gran Bretaña, Chapman & Hall.
- Hillebrand, S., Schwarz, M. y Winterhalter, P. 2004. Characterization of anthocyanins and pyranoanthocyanins from blood orange [*Citrus sinensis* (L.) Osbeck] juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 7331-7338.
- Horbowicz, M., Kosson, R., Grzesiuk, A. y Debski, H. 2008. Anthocyanins of fruits and vegetables -their occurrence, analysis and role in human nutrition *Vegetable Crops Research Bulletin* 68: 5-22.
- Hou, D., Tong, X., Terahara, N., Lou, D. y Fuji, M. 2005. Delphinidin 3-sambubioside, a Hibiscus anthocyanin, induces apoptosis in human leukemia cells through reactive oxygen species-mediated mitochondrial pathway. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 440: 101-109.
- Jackson, R. S. 2008. "Wine Science. Principles and applications". San Diego, California, EE.UU., Elsevier.
- Jaldappagari, S., Motohashi, N., Gangeenahalli, M. P. y Naismith, J. H. 2008. Topics in heterocyclic chemistry. Berlin, Springer: 49-54.
- Jordheim, M., Fossen, T. y Andersen, O. M. 2006. Preparative Isolation and NMR characterization of carboxypyrananthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54: 3572-3577.
- Jordheim, M., Aaby, K., Fossen, T., Skrede, G. y Andersen, O. M. 2007a. Molar absorptivities and reducing capacity of pyranoanthocyanins and other anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55: 10591-10596.
- Jordheim, M., Fossen, T., Songstad, J. y Andersen, O. M. 2007b. Reactivity of anthocyanins and pyranoanthocyanins. Studies on aromatic hydrogen-

- deuterium exchange reactions in methanol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55: 8261-8268.
- Kader, F., Rovel, B., Girardin, M. y Metche, M. 1997. Mechanism of browning in fresh highbush blueberry fruit (*Vaccinium corymbosum* L). Role of blueberry polyphenol oxidase, chlorogenic acid and anthocyanins. *Journal of Science and Food and Agriculture* 74: 31-34.
- Kader, F., Irmouli, M., Nicolas, J. P. y Metche, M. 2002. Involvement of blueberry peroxidase in the mechanisms of anthocyanin degradation in blueberry juice. *Journal of Food Science* 67: 910-915.
- Li, J. y Jiang, Y. 2007. Litchi flavonoids: isolation, identification and biological activity. *Molecules* 12:(745-758).
- Malien-Aubert, C., Dangles, O. y Amiot, M. J. 2001. Color stability of commercial anthocyanin-based extracts in relation to the phenolic composition. Protective effects by intra and intermolecular copigmentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49: 170-176.
- Mateus, N., Oliveira, J. y Pissarra, J. 2006. A new vinylpyranoanthocyanin catechin pigment (a portisin). *Tetrahedron Letters* 45: 3455-3457.
- Mateus, N., Oliveira, J., Haettich-Motta, M. y DeFreitas, V. 2004. New family of bluish pyranoanthocyanins. *Journal of Biomedicine and Biotechnology* 299-305.
- Mateus, N., Silva, A. M. S., Vercauteren, J. y DeFreitas, V. 2001. Occurrence of anthocyanin-derived pigments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49: 4836-4840.
- Mazza, G. 2007. Anthocyanins and heart health. *Ann Ist Super Sanità* 43: 369-374.
- Mazza, G., Cacace, J. E. y Kay, C. D. 2004. Methods of analysis for anthocyanins in plants and biological fluids. *Journal of AOAC International* 87: 129-145.
- Mazza, G., Fujimoto, L., Delaquis, P. y Ewer, B. G. B. 1999. Anthocyanins, phenolics and color of cabernet franc, merlot and pinot noir wines from british columbia. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47: 4009-4017.
- Nikkhah, E., Khayamy, M., Heidari, R. y Bernousi, I. 2008. Effect of SO<sub>2</sub> treatment stability of anthocyanin pigments in berries. *Reserch Journal of Biological Sciences* 3: 80-84.
- Nikkhah, E., Khayamy, M., Heidari, R. y Jamee, R. 2007. Effect of sugar treatment on stability of anthocyanin pigments in berries. *Journal of Biological Sciences* 7: 1412-1417.
- Oliveira, J., DeFreitas, V., Silva, A. M. S. y Mateus, N. 2007. Reaction between hidroxylcinnamic acids an anthocyanin-pyruvic acid adducts yielding new portisins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55: 6349-6356.
- Oliveira, J., Fernandes, V., Miranda, C., Santos-Buelga, C., Silva, A., DeFreitas, V. y Mateus, N. 2006. Color properties of four cyanidin-pyruvic acid adducts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54: 6894-6903.
- Ozkan, M. 2002. Degradation of anthocyanins in sour cherry and pomegranate juices by hydrogen peroxide in the presence of added ascorbic acid. *Food Chemistry* 78: 499-504.
- Rein, M. 2005. Copigmentation reaction and color stability of berry anthocyanins. *Department of applied chemistry and microbiology*. Helsinki. University of Hensinki.
- Rentzsch, M., Schwarz, M. y Winterhalter, P. 2007. Pyranoanthocyanins- an overview on structures, occurrence, and pathways of formation. *Trends in Food Science & Technology* 18: 526-534.
- Rodriguez-Saona, L. E., Giusti, M. M. y Wrolstad, R. E. 1998. Anthocyanin pigment composition of red-fleshed potatoes. *Journal of Food Science* 63: 458-465.
- Schwarz, M. y Winterhalter, P. 2003. A novel synthetic route to substituted pyranoanthocyanins with unique colour properties. *Tetrahedron Letters* 44: 7583-7587.
- Wang, L. y Stoner, G. D. 2008. Anthocyanins and thier role in cancer prevention. *Cancer Letters* 269: 281-290.
- Wrolstad, R., Durst, R. W. y Lee, J. 2005. Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. *Trends in Food Science & Technology* 16: 423-428.
- Yoshida, K., Mori, M. y Kondo, T. 2009. Blue flower color development by anthocyanins: from chemical structure to cell physiology. *Natural Products Reports* 26: 884-915.