



CAROTENOIDES ESTERIFICADOS

Dámaso Hornero Méndez. Instituto de la Grasa (IG-CSIC), Sevilla.

¿Sabías que muchos carotenoides se acumulan en los frutos gracias a su esterificación con ácidos grasos?

Los carotenoides se sintetizan y acumulan en los cloroplastos de los tejidos vegetales verdes (junto con las clorofilas) y en los cromoplastos de otros tejidos, como frutos, semillas, tubérculos y pétalos de flores, siendo responsables de sus vivos colores. En los cromoplastos, los carotenoides que tienen al menos un grupo hidroxilo en su estructura (también conocidos como hidroxi-xantofilas o hidroxi-carotenoides) pueden encontrarse en su forma libre o esterificados con diferentes ácidos grasos. La esterificación de las xantofilas tiene lugar durante la maduración de la mayoría de los frutos y la senescencia de las hojas, coincidiendo con la transformación de los cloroplastos en cromoplastos. En la mayoría de las frutas maduras, la forma nativa en la que encontramos a las xantofilas hidroxiladas (luteína, zeaxantina, β -criptoxantina, violaxantina, neoxantina, etc.) es como ésteres de ácidos grasos. De hecho, se piensa que el proceso de esterificación de las xantofilas *in vivo* es una parte esencial del metabolismo de carotenogénesis, facilitando la acumulación de estos pigmentos en las células vegetales. Esto es especialmente importante, y evidente, en flores y frutos, ya que contribuye a realzar su color externo y, en consecuencia, ejerce un papel vital en la atracción de animales para que actúen como polinizadores y vehículos de dispersión de semillas. Por esta misma razón también contribuyen a que frutas y verduras resulten más atractivas para el consumo humano. Algunos estudios han indicado una estrecha correlación positiva entre el contenido de carotenoides y la cantidad de xantofilas esterificadas, lo que refuerza la idea de que el proceso de esterificación es clave para facilitar la síntesis y acumulación de estos compuestos lipofílicos dentro de los cromoplastos. Además, la esterificación de las xantofilas con ácidos grasos mejora la estabilidad de los carotenoides frente a los procesos termo-oxidativos, y aumenta su biodisponibilidad mediante una mejor solubilización y bioaccesibilidad durante la digestión de los alimentos.





Por todo lo comentado anteriormente, la caracterización bioquímica y genética de este proceso ubicuo resulta de especial interés. Sin embargo, la presencia de ésteres de carotenoides ha sido a menudo pasada por alto en muchos estudios, debido principalmente al extendido uso de la saponificación como paso rutinario en el análisis de carotenoides. Mediante la saponificación se eliminan lípidos y clorofilas, pero además hidroliza los ésteres de xantofilas, simplificando enormemente el análisis cromatográfico. Como consecuencia, en muchos estudios no se ha considerado de manera correcta el estado nativo en el que se encuentran las xantofilas a la hora de analizar los resultados obtenidos y establecer conclusiones.

Cada xantofila hidroxilada puede esterificarse con una amplia gama de ácidos grasos (los más comunes: ácido láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico y linoleico), dando lugar a monoésteres y diésteres, incluyendo éstos últimos la formación tanto de homodíesteres (mismo ácido graso en ambos grupos -OH) como de heterodíesteres (ácidos grasos diferentes en cada grupo -OH), e incluso de regioisómeros posicionales en el caso de xantofilas asimétricas (por ejemplo, luteína). Todo ello explica la elevada complejidad, desde el punto de vista analítico, de la composición carotenoides nativa de muchos frutos, dificultando la correcta identificación de las formas esterificadas. En consecuencia, la información relativa a la presencia de ésteres de carotenoides en la naturaleza, incluyendo los alimentos de origen vegetal (frutas, verduras y flores) y animal, es muy reducida en comparación con la enorme cantidad de datos disponibles sobre los carotenoides en su forma libre (es decir, no esterificada). Afortunadamente, la continua evolución y desarrollo de las técnicas cromatográficas modernas (HPLC y UPLC) durante las dos últimas décadas, junto con el uso más extendido de la espectrometría de masas (EM) en el campo de los carotenoides, han proporcionado un potente conjunto de herramientas analíticas para la identificación y asignación estructural de los ésteres de carotenoides, incluida la elucidación de los grupos acilo. Como resultado, se ha despertado un renovado interés por los ésteres de carotenoides, y se está avanzando en la caracterización bioquímica y molecular del proceso, habiendo sido identificados algunos genes que codifican por las enzimas responsables de la reacción de esterificación, las “acilo transferasas de xantofilas” (en inglés, xanthophyll acyltransferases, XAT).

Octubre 2024