



## Caracterización y estabilidad de un extracto rico en antocianinas a partir de corteza de gulupa

### Resumen

La gulupa es una fruta originaria de la región amazónica, cuyo epicarpio es un subproducto con alto potencial en antioxidantes como las antocianinas. Por lo anterior, los objetivos de este estudio fueron realizar una extracción por solvente, a partir del epicarpio, para obtener un extracto rico en antocianinas; caracterizar su capacidad antioxidante y realizar la cinética de degradación de antocianinas monoméricas durante el almacenamiento a tres temperaturas ( $-14 \pm 2$  °C,  $5 \pm 1$  °C y  $21 \pm 0,7$  °C). En consecuencia, se obtuvo un extracto con un contenido de antocianinas de  $165 \pm 9$  mg cianidina-3-O-glucosido/L. La capacidad antioxidante fue de  $464 \pm 19$  y  $366 \pm 7$   $\mu\text{mol Trolox}/100$  g de extracto, según los ensayos FRAP y DPPH respectivamente, y un contenido de vitamina C de  $2,07 \pm 0,04$  mg ácido ascórbico/100 g de extracto. La cinética de degradación se definió por el orden uno con las siguientes constantes:  $2,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $8,6 \cdot 10^{-3}$  y  $2,7 \cdot 10^{-2}$  días<sup>-1</sup> para  $-14 \pm 2$  °C,  $5 \pm 1$  °C y  $21 \pm 0,7$  °C respectivamente, generando una energía de activación de  $46,0 \cdot 10^3$  J/mol. Por consiguiente, se concluyó que es posible obtener, a partir del epicarpio de gulupa, extractos ricos en compuestos de alto valor como las antocianinas, los cuales son afectados por la temperatura de almacenamiento, siendo este un factor para considerar durante su aplicación en matrices alimentarias.

**Palabras clave:** antioxidante; cinética de degradación; subproducto; energía de activación.

## Characterization and stability of an extract rich in anthocyanins from passion purple fruit peel

### Abstract

Purple passion fruit is a fruit from the Amazon region whose epicarp is a by-product with high potential as a source of anthocyanins. The objective of this investigation was to do a solvent extraction from the epicarp to obtain an extract rich in anthocyanins, and then, to characterize its antioxidant capacity, and evaluate the anthocyanin kinetic degradation during storage at three temperatures ( $-14 \pm 2$  °C,  $5 \pm 1$  °C and  $21 \pm 0,7$  °C). In consequence, an extract was obtained with an anthocyanin content of  $165 \pm 9$  mg cyanidin-3-O-glucoside/L, an antioxidant capacity of  $464 \pm 19$  and  $366 \pm 7$   $\mu\text{mol Trolox}/100$  g extract according to FRAP and DPPH assays respectively, and a vitamin C content of  $2.07 \pm 0.04$  mg ascorbic acid/100 g extract. The degradation kinetics was defined by order one with the following degradation constants:  $2,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $8,6 \cdot 10^{-3}$  and  $2,7 \cdot 10^{-2}$  days<sup>-1</sup> for  $-14 \pm 2$  °C,  $5 \pm 1$  °C and  $21 \pm 0,7$  °C, respectively, which corresponds to an activation energy of  $46,0 \cdot 10^3$  J/mol. Therefore, it is concluded that is possible to obtain, from purple passion fruit epicarp, high-value compounds extract rich, such as anthocyanin, that is affected by storage temperature, which is an important factor during its use in food matrices.

**Keywords:** antioxidant; degradation kinetics; by-product; activation energy.

## Caracterização e estabilidade de um extrato rico em antocianinas de corteza de fruta roxa da paixão

### Resumo

O maracujá roxo é uma fruta nativa da região amazônica cujo epicarpo é um subproduto com alto potencial em antioxidantes como as antocianinas. Por conseguinte, o objetivo deste estudo foi a extração por solventes a partir de epicarpo para se obter um extracto rico em antocianinas, caracterizar a sua capacidade antioxidante e executar a cinética de degradação de antocianinas monoméricas durante o armazenamento a três temperaturas ( $-14 \pm 2$  °C,  $5 \pm 1$  °C e  $21 \pm 0,7$  °C). Portanto, obteve-se um extracto contendo antocianina  $165 \pm 9$  mg de cianidina-3-glucósido ou/L, a capacidade antioxidante de  $464 \pm 19$  e  $366 \pm 7$  micromol Trolox/100 g de extrato de acordo com o ensaio de FRAP e DPPH, e vitamina C de  $2,07 \pm 0,04$  mg de ácido ascórbico/100 g de extrato. A cinética de degradação foi definida por ordem um com as seguintes constantes:  $2,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $8,6 \cdot 10^{-3}$  e  $2,7 \cdot 10^{-2}$  dias<sup>-1</sup> para  $-14 \pm 2$  °C,  $5 \pm 1$  °C e  $21 \pm 0,7$  °C respectivamente, gerando uma energia de ativação de  $46,0 \cdot 10^3$  J/mol. Portanto, conclui-se que é possível obter, a partir de gulupa epicarpo, extrai rico em compostos de alto valor, tais como as antocianinas, as quais são afectadas por temperatura de armazenamento, sendo este um factor para ter em conta a sua aplicação em matrizes alimentares.

**Palavras-chave:** antioxidante; cinética de degradação; subproduto; energia de ativação.



## Introducción

La gulupa (*Passiflora edulis f. edulis* Sims) es una fruta originaria de la región amazónica que se adapta muy bien a las montañas de los Andes y crece por encima de los 1500 msnm [1]. En Colombia, entre 2010 y 2015, la producción de gulupa se ha mantenido entre los 6110000 y 8231000 kg anuales, siendo los departamentos de Cundinamarca, Boyacá, Antioquia y Tolima los principales productores. Dichos volúmenes de producción, además de suplir el mercado nacional, también son objeto de exportación; los principales importadores son: Países Bajos, Alemania, Canadá y Reino Unido [2].

Estudios de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación (FAO) [3] muestran que cerca del 40% de las pérdidas de alimentos ocurren en las etapas de postcosecha y procesamiento, en el caso de la gulupa, dicho porcentaje está sobre el 10% [4]. La cosecha de la gulupa está destinada casi exclusivamente al beneficio de la pulpa, la cual, junto con las semillas, componen entre el 34 y 61% (*p/p*) de la masa total del fruto [1]. Por lo anterior, durante la cadena de producción y consumo de esta fruta se da un gran desperdicio del epicarpio, lo que resulta ser poco beneficioso en la medida en que la gulupa tiene compuestos flavonoides y fitoprostano [5,6] caracterizados por un alto potencial de aprovechamiento en la obtención de productos como concentrados de antioxidantes o flavonoides como las antocianinas.

Las antocianinas son pigmentos comúnmente encontrados en flores y frutos de muchas plantas [7]. Estas plantas tienen potencial uso terapéutico en el tratamiento de enfermedades coronarias [8], diabetes tipo 2 [9], e incluso, cáncer metastásico óseo [10]. Por tal razón, se ha despertado un creciente interés en su utilización como colorante natural [11,12]. Sin embargo, dichos compuestos son susceptibles al deterioro por factores como el pH y la temperatura [7], [13,14], los cuales causan que los productos que contengan estos pigmentos sean sometidos a condiciones especiales de procesamiento y almacenamiento, para evitar la degradación del colorante y prolongar su vida de anaquel. Por consiguiente, conocer las condiciones de almacenamiento en las cuales el pigmento es estable, durante un periodo de tiempo, podría abrir las posibilidades de su utilización en productos que tengan un tiempo de vida útil similar.

A pesar de que se ha cuantificado el contenido de antocianinas y antioxidantes en la gulupa [5,6], [15], no hay suficiente información sobre la capacidad antioxidante y la estabilidad térmica de ningún extracto rico en antocianinas, obtenido a partir del epicarpio. Por ello, el objetivo de este estudio fue realizar una extracción por solvente, para determinar la capacidad antioxidante y el contenido de vitamina C de un extracto de epicarpio de gulupa seco. Asimismo, cuantificar la cinética de degradación térmica de los pigmentos durante su almacenamiento a tres temperaturas ( $-14 \pm 2$  °C,  $5 \pm 1$  °C y  $21 \pm 0,7$  °C) y calcular su energía de activación de acuerdo con la expresión de Arrhenius [16]. Lo anterior, se realizó con el fin de valorizar el empleo de los residuos de gulupa como fuente de compuestos bioactivos, como las antocianinas, y determinar el comportamiento del extracto durante el almacenamiento, proporcionando información acerca de la estabilidad del pigmento a diferentes temperaturas.

## Materiales y métodos

### Productos químicos y reactivos

Los reactivos empleados para el desarrollo experimental del estudio fueron mayoritariamente de grado analítico, a excepción del etanol 96% (*v/v*), el cual fue suministrado por Ciacomeq (Bogotá, Colombia), siendo este de grado industrial. El ácido cítrico, ácido clorhídrico 37% (*p/v*), ácido ascórbico, ácido acético glacial, acetato de sodio, acetato de sodio trihidratado, aceite mineral, nitrato de sodio, hidróxido de sodio, cloruro de potasio y cloruro férrico hexahidratado se obtuvieron de Merck S.A. (Bogotá, Colombia).

El Trolox (Ácido-6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico), TPTZ (2,4,6-Tripiridil-s-Triazina), DPPH (2,2-Difenil-1-picrilhidracilo) y 2-nitroanilina fueron proporcionados por Auros Químicos Ltda. (Bogotá, Colombia) y el ácido oxálico por Carlo Erba Reagents S.A. (Sabadell, España).

### Material vegetal

La gulupa estudiada, procedente de la localidad de Aránzazu, Caldas, fue proporcionada por la comercializadora Productos del Campo San Gregorio S.A.S. Las muestras se transportaron hasta el laboratorio de la Universidad Jorge Tadeo Lozano (UJTL) de Bogotá y se mantuvieron a 8 °C por 12 h hasta su debido procesamiento.

### Pretratamiento de la materia prima

Las frutas se lavaron con agua potable y se secaron con papel absorbente. Posteriormente, fueron escogidas aquellas que evidenciaron un estado de madurez entre 5 y 6, según la tabla de color dada por Pinzón *et al.* [17]. Luego, se separó la pulpa, con la cual se determinó un índice de madurez (sólidos solubles totales (°Brix)/acidez titulable (% ácido cítrico)) de  $4,96 \pm 0,23$  ( $n=10$ ). Por otra parte, el epicarpio troceado en secciones de 3 cm2 se congeló ( $-34$  °C por 24 h) y después, se liofilizó (22 °C y 4300 Pa por 7 días) hasta obtener una humedad de  $4,84 \pm 2,23\%$  (*p/p*) (Liofilizador Drycol, Bogotá, Colombia). Finalmente, se molió y tamizó en un molino de impacto de palas (Retsch SK 100, Hann, Alemania) con un tamiz de 0,75 mm. La muestra pulverizada fue empacada al vacío (Multivac chamber machine C200, Bremen, Alemania) y almacenada en un ambiente seco y oscuro a temperatura ambiente ( $20 \pm 2$  °C).

### Extracción de la muestra

Se realizó una extracción por solvente de acuerdo al método usado por Fan, Han, Gu & Chen [18], ajustado a las condiciones del laboratorio. El montaje constó de un matraz de fondo redondo, el cual estaba inmerso en un baño de aceite mineral y ubicado sobre una plancha de calentamiento con agitación a 1150 rpm (Corning PC 420D, Pittsburgh, PA, Estados Unidos). El sistema se conectó a un condensador en espiral con circulación de agua a 15 °C a contracorriente por medio de una bomba con un caudal de 800 L/h (Sunsun HJ-931, Tibet, China), empleando como solvente etanol al 96% (*p/v*) con pH neutro, el cual se acidificó con ácido cítrico. Las condiciones de operación, las cuales fueron determinadas por experimentos previos, fueron: tiempo de extracción de 105 min, pH de 2,0, temperatura de 52 °C y relación solvente-soluto de 25 g de solvente por 1 g de materia prima. Finalmente, se centrifugó la muestra (4000 rpm por 15 min) en una centrífuga (Hettich Rotofix 32 Zentrifugen, Schwerin, Alemania), y se tomó el sobrenadante.

### Caracterización del extracto

#### Cuantificación de antocianinas monoméricas por el método de pH-diferencial

El extracto de antocianinas se caracterizó mediante la cuantificación de antocianinas monoméricas totales por espectrofotometría UV-visible, de acuerdo al método de pH diferencial de Giusti & Wrolstad [19]. Dos alícuotas del mismo volumen de extracto fueron sometidas a los buffers KCl 0,025 M pH 1,0 y acetato de sodio 0,4 M pH 4,5, calculando su absorbancia neta (ecuación 1) Donde  $A_{450}$  y  $A_{700}$  es la lectura de la absorbancia a 450 y 700 nm respectivamente.

Las lecturas de absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro (Evolution 300 Thermo Scientific, Matlock, Inglaterra), usando como blanco agua desionizada y celdas UV de 1,5-3mL de capacidad de material polietileno.

$$A = (A_{450} - A_{700})pH_{1.0} - (A_{450} - A_{700})pH_{4.5} \quad (1)$$

Se determinó el rendimiento de extracción de antocianinas totales monoméricas, el cual se expresó como mg cianidina-3-glucósido/100 g de epicarpio de gulupa seco (ecuación 2). La cuantificación se hizo por triplicado.

$$(CF) = \frac{A \times M \times FD \times 100000 \times V_s}{\epsilon \times M_{MP}} \quad (2)$$

Donde CF corresponde al rendimiento de extracción de antocianinas (mg cianidina-3-glucósido/100 g de epicarpio de gulupa seco), M al peso molecular (449,2 g/mol), FD al factor de dilución (razón entre el volumen total (alícuota y buffer) y el volumen de la alícuota), Vs al volumen de solvente (L),  $\epsilon$  al coeficiente de extinción molar (29600 L/(mol·cm) de cianidina-3-glucósido) y  $M_{MP}$  a la masa de la materia prima seca.

## Determinación de la capacidad reductora de $Fe^{+2}$ , ensayo FRAP

Esta se realizó por triplicado, de acuerdo al método descrito por Benzie & Strain [20]. Para ello, se mezclaron 150  $\mu$ L de extracto con 1350  $\mu$ L de etanol 96% (v/v), de los cuales se tomaron 30  $\mu$ L con 30  $\mu$ L de etanol-agua (80:20) y 940  $\mu$ L de reactivo FRAP (compuesto por buffer acetato de sodio pH 3,6 300 mM, TPTZ 0,01 M y cloruro férrico 20 mM (10:1:1)) en un tubo Eppendorf. Esta disolución se incubó a 37 °C durante 1 h en la oscuridad y luego, se homogenizó en un agitador tipo Vortex. Posteriormente, se midió la absorbancia a 593 nm en el espectrofotómetro (Evolution 300 Thermo Scientific, Matlock, Inglaterra) y se comparó con una curva de calibración de Trolox ( $R^2=0,9997$  entre 0,10–1,05 mM Trolox).

## Determinación de la capacidad reductora, ensayo DPPH

Esta se realizó por triplicado con base en el método descrito por Brand-Williams, Cuvelier & Berset [21]. Para ello, se mezclaron 150  $\mu$ L de extracto con 1350  $\mu$ L de etanol 96% (v/v), de los cuales se tomaron 75  $\mu$ L con 1425  $\mu$ L de reactivo DPPH ( $6,29 \times 10^{-5}$  M en etanol 96% (v/v)) en un tubo Eppendorf. Esta disolución se incubó a 37 °C durante 1 h en la oscuridad y después, se homogenizó en un agitador tipo Vortex. Posteriormente, se midió la absorbancia a 515 nm en el espectrofotómetro (Evolution 300 Thermo Scientific, Matlock, Inglaterra) y se comparó con una curva de calibración de Trolox ( $R^2=0,990$  entre 0,20–0,60 mM Trolox).

## Determinación de ácido ascórbico, método colorimétrico 2-nitroanilina

Esta se efectuó por triplicado siguiendo el método descrito por Bernal de Ramírez [22]. Aquí, se mezclaron 500  $\mu$ L de extracto con 1000  $\mu$ L de solución de ácido oxálico 0,15% (p/v). Por otra parte, en un tubo Eppendorf, se agregaron 10  $\mu$ L de 2-nitroanilina 0,16% (p/v), 20  $\mu$ L de nitrito de sodio 0,08% (p/v), 380  $\mu$ L de etanol 96% (v/v), 50  $\mu$ L de extracto diluido preparado previamente, 50  $\mu$ L de ácido oxálico 0,15% (p/v), 120  $\mu$ L de NaOH 10% (p/v) y 380  $\mu$ L de agua destilada.

Tras ello, se homogenizó la mezcla en un agitador tipo Vortex. Posteriormente, se midió la absorbancia a 540 nm en el espectrofotómetro (Evolution 300 Thermo Scientific, Matlock, Inglaterra) y se comparó con una curva de calibración de ácido ascórbico ( $R^2=0,9985$  entre 1,98–19,80 mg ácido ascórbico/L).

## Cinética de degradación de antocianinas en el extracto

Se almacenaron 78 viales de color ámbar con el extracto a  $-14 \pm 2$  °C,  $5 \pm 1$  °C y  $21 \pm 0,7$  °C (26 por cada temperatura de almacenamiento), durante 29 días en ausencia de luz. A intervalos regulares de tiempo se tomaron dos muestras de cada condición establecida. Para ello, se realizó la toma tres veces a la semana para las temperaturas  $5 \pm 1$  °C (refrigeración) y  $21 \pm 0,7$  °C (ambiente) y una vez por semana para la temperatura  $-14 \pm 2$  °C (congelación), evaluando el efecto de la temperatura sobre el contenido de antocianinas monoméricas totales. Lo anterior, se cuantificó por triplicado, según Giusti & Wrolstad [19].

Se determinó el orden de reacción de la degradación de las antocianinas para las cinéticas de orden cero y uno, con un ANAVA ( $p<0,05$ ), siendo el  $R^2$  el factor determinante para la selección del modelo cinético. Además, se calculó el tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ), el tiempo de vida útil para la degradación del 10% de la concentración de antocianinas ( $t_{10\%}$ ) y el factor de calidad (%). Este último se definió como el porcentaje de la relación entre la concentración en el tiempo (t) y la concentración en el tiempo cero. Así, se generaron los valores de tasa de degradación (K), lo cual permitió calcular, por medio de la expresión de Arrhenius, la energía de activación (Ea) con la constante universal de los gases ( $R=8,314$  J/mol·K). El modelo de Arrhenius se utilizó para describir la dependencia de la tasa de degradación de antocianinas con respecto a la temperatura [16].

## Resultados

### Caracterización del extracto

La Tabla 1 muestra la capacidad antioxidante y el contenido de antocianinas del extracto extraído.

**Tabla 1.** Caracterización del extracto y rendimiento de extracción.

Parámetro	Media $\pm$ Desviación estándar (n=3)
Densidad del extracto (g/L)	874,8 $\pm$ 0,8
Rendimiento de extracción de antocianinas (mg cianidina-3-O-glucósido/100 g materia prima seca)	487 $\pm$ 27
Contenido de antocianinas en extracto (mg cianidina-3-O-glucósido/L)	166 $\pm$ 9
Contenido de Vitamina C (mg ácido ascórbico/100 g extracto)	2,07 $\pm$ 0,04
Capacidad Antioxidante-FRAP ( $\mu$ mol Trolox/100 g extracto)	464 $\pm$ 19
Capacidad Antioxidante-DPPH ( $\mu$ mol Trolox/100 g extracto)	366 $\pm$ 7

## Cinética de degradación

El orden de la cinética de degradación de las antocianinas durante el almacenamiento se definió por la cinética de orden uno (Tabla 2). Para esto, se graficó, en función del tiempo, el logaritmo en base Euler de la razón entre la concentración de antocianinas del tiempo dado y la concentración inicial del extracto (Figura 1A). El ensayo sometido a temperatura de congelación no fue significativo para ningún orden de reacción según ANAVA ( $p < 0,05$ ), lo cual muestra que el extracto bajo tales condiciones de almacenamiento no sufrió cambios durante el tiempo de experimentación.

**Tabla 2.** Cinética de degradación de orden 0 y 1 para las antocianinas contenidas en el extracto de epicarpio de gulupa a diferentes temperaturas de almacenamiento.

Orden de reacción	Condiciones de almacenamiento	K (días <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Orden 0	Congelación (-14 °C)	0,19	0,12
	Refrigeración (5 °C)	1,37	0,86
	Ambiente (21 °C)	3,25	0,89
Orden 1	Congelación (-14 °C)	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,36
	Refrigeración (5 °C)	$8,6 \cdot 10^{-3}$	0,86
	Ambiente (21 °C)	$2,7 \cdot 10^{-2}$	0,92

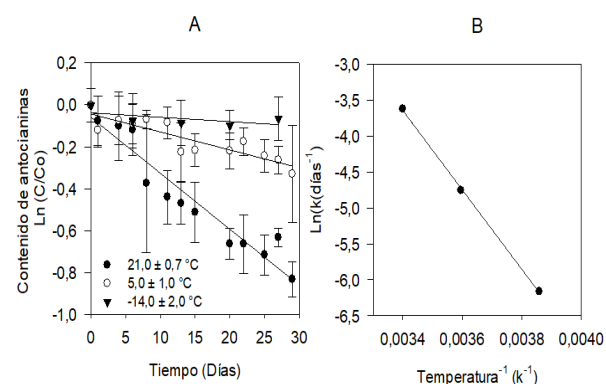
Las antocianinas monoméricas presentes en el extracto se degradaron respecto al tiempo de almacenamiento, presentando la mayor tasa de degradación a altas temperaturas (Tabla 2) (Figura 1 A), siendo mayor a temperatura ambiente, luego, a refrigeración y, por último, a congelación. Loypmimai *et al.* [13] señalan que cuanto menor sea el valor de la tasa de degradación, mejor será la estabilidad de la antocianina. Al respecto, se destaca que el estudio mostró que, a temperatura de congelación, las antocianinas fueron más estables en contraste con las demás condiciones. En consecuencia, a los 29 días de almacenamiento, la degradación de antocianinas, medida por el factor de calidad, estuvo entre 43,61 y 93% (Tabla 3). Asimismo, se determinó el tiempo necesario para que el 10 y 50% de las antocianinas del extracto se degraden, lo cual sirvió para estimar su comportamiento en matrices similares y determinar las condiciones necesarias de almacenamiento según la vida de anaquel del producto.

**Tabla 3.** Parámetros cinéticos de la degradación de las antocianinas contenidas en el epicarpio de gulupa.

Parámetro	Ambiente (21 ± 0,7 °C)	Refrigeración (5 ± 1 °C)	Congelación (-14 ± 2 °C)
$t_{1/2}$ (días)	25,6	80,6	330,1
$t_{10\%}$ (días)	3,9	11,7	50,0
Contenido final (día 29) de antocianinas (mg/L)	76,99	130,2	164,2
Factor de calidad (día 29) (%)	43,61	73,73	93,0

Según Arrhenius (Figura 1B) ( $R^2=0,999$  y ANAVA con  $p < 0,05$ ) serán necesarios  $46,0 \cdot 10^3$  J para que una mol de cianidina-3-*O*-glucosido del extracto pueda empezar el proceso de degradación ( $E_a=46,0 \cdot 10^3$  J/mol) [16].

Lo anterior permite estimar la tasa de degradación de antocianinas del extracto a cualquier temperatura entre -14 y 21 °C, y con ella, parámetros como el tiempo de vida media.



**Figura 1A.** Degradación de antocianinas del extracto de epicarpio de gulupa a 21,0 ± 0,7 °C, 5,0 ± 1,0 °C y -14,0 ± 2,0 °C, **1B.** Linealización de Arrhenius entre la temperatura de almacenamiento y la tasa de degradación del extracto de epicarpio de gulupa.

## Discusión

### Caracterización del extracto

El contenido de antocianinas medido en el extracto supera lo registrado para la batata morada seca (158 mg antocianina/100 g peso [18]), el polvo de arándano microencapsulado (78,49 mg cianidina-3-*O*-glucosido/100g polvo) [23] y la corteza de gulupa (103,70 mg antocianina/100g seco) según Reis *et al.* [24]. Los resultados para la gulupa en estado de madurez dos son similares a lo determinado por Jiménez *et al.* [6] ( $450 \pm 4$  mg cianidina-3-*O*-glucosido/100g de fruta). No obstante, con el uso de otros solventes más afines a las antocianinas, como el metanol, Lee, Park, Choi & Jung [25] lograron extraer cerca del doble de antocianinas a las reportadas en este estudio para la batata morada seca variedad Zamí ( $1190,2 \pm 17,4$  mg antocianina/100 g peso seco), pero solo  $383 \pm 5$  mg antocianina/100 g peso seco para la variedad Mokpo. Lo anterior muestra que el epicarpio de gulupa es buena fuente de antocianinas, las cuales podrían llegar a ser utilizadas en extractos para el enriquecimiento de diversos productos.

El contenido de vitamina C (Tabla 1) cuantificado en el extracto es inferior a lo mencionado para la corteza de limón (129 mg ácido ascórbico/100 g) [26] y el jugo de gulupa (32,4 mg ácido ascórbico/100g) [15]. Las altas temperaturas de extracción [27] y el tiempo de operación pudieron causar la descomposición del ácido ascórbico; sin embargo, esto podría ser un factor favorable para la estabilidad de las antocianinas del extracto, ya que la presencia de vitamina C ha sido relacionada con la degradación de este tipo de pigmentos [28].

La capacidad antioxidante del extracto determinado por los ensayos de DPPH y FRAP (Tabla 1) supera lo establecido en estudios similares realizados para el extracto de aguacate ( $165 \pm 4$   $\mu$ mol Trolox/100 g muestra B.H. por DPPH) [29], los vinos blancos (la mayor concentración fue de  $2,14 \pm 0,01$  mmol Trolox/L y  $1,78 \pm 0,03$  mmol Trolox/L por FRAP y DPPH respectivamente) y el vino tinto Modrý Portugal ( $2,91 \pm 0,01$  mmol Trolox/L con el ensayo DPPH) [30]. Adicionalmente, la capacidad antioxidante, determinada en este estudio, supera lo reportado por Carvajal *et al.* [31] para extractos de frutas del género *Passiflora* tales como badea, cholupa, granadilla y maracuyá, siendo el extracto de gulupa (5 mg Trolox/100 g de extracto seco) el de mayor poder antioxidante en dicho estudio.

Sin embargo, otros datos disponibles para el epicarpio de la manzana (345,32 mg ácido ascórbico equivalente/g muestra B.H. por DPPH [29] indican que este es superior a los aquí informados.

El extracto presentó una alta capacidad antioxidante a comparación de otros productos de extracción. En términos de la materia prima, la capacidad antioxidante del epicarpio de gulupa ( $100 \pm 4$  y  $79,10 \pm 1,45$   $\mu\text{mol Trolox}/100$  g de epicarpio seco) fue inferior a lo determinado para *Passiflora mollissima* Baley (15228 y 2132 mg Trolox/100 g fruta seca según DPPH y FRAP) [32] y para la harina de corteza de *Passiflora edulis* (874,76 mg Trolox/100 g harina por método FRAP) [33]. No obstante, el presente estudio muestra al epicarpio de gulupa como una fuente rica en compuestos con capacidad antioxidante y útil para la producción de extractos ricos en tales componentes.

## Cinética de degradación

El tiempo de vida media para el extracto almacenado en temperatura de refrigeración (Tabla 3) fue similar al del jugo de arándanos (*Vaccinium corymbosum* L. "Snowchaser") sin pasteurizar a 5 °C (75 días) [34], mientras que con jugo y concentrado de agraz (*Vaccinium meridionale* Sw.) a 17 °C se reportó un  $t_{1/2}$  entre 1,8 y 6,4 semanas [35]. Lo anterior responde al carácter termolábil de las antocianinas [36], reflejando tiempos de vida inferiores para temperaturas superiores. La energía de activación determinada en este estudio se asemeja a la señalada por Zapata et al. [34] para el jugo de arándanos (*Vaccinium corymbosum* L. "Snowchaser") (44,66·103 J/mol) y a lo manifestado por Hillmann, Burin & Bordignon-Luiz [37] para el jugo de uva (*Vitis labrusca*) de 45 °Brix (54,78·103 J/mol). Sin embargo, Martínez et al. [35] evidenciaron una mayor energía de activación a pH 3 en concentrado de agraz (*Vaccinium meridionale* Sw.) (76,43·103 J/mol).

## Conclusiones

A partir del epicarpio liofilizado de gulupa, es posible obtener un extracto rico de antocianinas, el cual presenta una alta capacidad antioxidante conforme con los ensayos FRAP y DPPH, pero un bajo contenido de vitamina C. Adicionalmente, el extracto es afectado por la temperatura de almacenamiento, siendo la condición de congelación la que no presentó deterioro de antocianinas; pese a ello, la energía de activación es capaz de determinar la tasa de degradación de las antocianinas del pigmento durante el almacenamiento a una temperatura dada, así como otros parámetros como el tiempo de vida media. Por consiguiente, lo anterior abre la posibilidad de la utilización del epicarpio de gulupa para la obtención de extractos con capacidad antioxidante, así como antocianinas, agregando valor a un subproducto que actualmente se desecha.

## Agradecimientos

Agradecemos a la Universidad Jorge Tadeo Lozano por proporcionarnos los espacios y las herramientas necesarias para el desarrollo de la investigación.

## Referencias

- [1] J. Ocampo and G. Morales, "Aspectos generales de la Gulupa," de Tecnología para el cultivo de la Gulupa en Colombia (*Passiflora edulis f. edulis Sims*), J. Ocampo y K. Wyckhuys, Edits: Bogotá, UJTL, 2012, pp. 7–13.
- [2] Minagricultura, "Agronet Red de información y Comunicación del Sector Agropecuario Colombiano," 2018. [En línea]. Available: <http://www.agronet.gov.co/>. [Último acceso: 30 11 2018].
- [3] FAO, "Alcance de las pérdidas y el desperdicio de alimentos," de *Pérdidas y desperdicio de alimentos en el mundo-Alcance, causas y prevención.*, FAO Ed., Roma, 2012, pp. 4–10.
- [4] J. Ocampo, C. Marín, P. Posada, N. López, and R. Solano, "Establecimiento y zonas productoras del cultivo de la Gulupa," de *Tecnología para el cultivo de la Gulupa en Colombia Passiflora edulis f. edulis Sims*, J. Ocampo and K. Wyckhuys, Edits., Bogotá: UJTL, 2012, pp. 33–38.
- [5] S. Medina, J. et al., "Quantification of phytoprostanes – bioactive oxylipins – and phenolic compounds of *Passiflora edulis Sims* shell using UHPLC-QqQ-MS/MS and LC-IT-DAD-MS/MS," *Food Chem.* vol. 299, pp. 1–8, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.049>.
- [6] A. M. Jiménez, C. A. Sierra, F. J. Rodríguez-Pulido, M. L. González-Miret, F. J. Heredia, and C. Osorio, "Physicochemical characterisation of gulupa (*Passiflora edulis Sims* fo *edulis*) fruit from Colombia during the ripening," *Food Res. Int.* vol. 44, n° 7, pp. 1912–1918, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.11.007>.
- [7] H. E. Khoo, A. Azlan, S. T. Tang, and S. M. Lim, "Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits" *Food Nutr. Res.* vol. 61, n° 1, pp. 1361–1779, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1080/16546628.2017.1361779>.
- [8] A. Cassidy, M. Bertoia, S. Chiuve, A. Flint, J. Forman and E. B. Rimm, "Habitual intake of anthocyanins and flavanones and risk of cardiovascular disease in men" *Am. J. Clin. Nutr.* vol. 104, n° 3, pp. 587–594, 2016. DOI: <https://doi.org/10.3945/ajcn.116.133132>.
- [9] M. H. Johnson and E. De Mejia, "Phenolic Compounds from fermented berry beverages modulated gene and protein expression to increase insulin secretion from pancreatic  $\beta$ -Cells *in vitro*" *J. Agric. Food Chem.* vol. 64, n° 12, pp. 2569–2581, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b00239>.
- [10] L. J. Burton, et al., "Muscadine grape skin extract can antagonize Snail-cathepsin L-mediated invasion, migration and osteoclastogenesis in prostate and breast cancer cells" *Carcinogenesis* vol. 36, n° 9, pp. 1019–1027, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1093/carcin/bgv084>.
- [11] T. C. S. P. Pires, M. I. Dias, L. Barros, J. C. M. Barreira, C. Santos-Buelga, and I. C. F. R. Ferreira, "Incorporation of natural colorants obtained from edible flowers in yogurts" *LWT - Food Sci. Technol.* vol. 97, pp. 668–675, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.08.013>.
- [12] M. Buchweitz, J. Brauch, R. Carle, and D. R. Kammerer, "Application of ferric anthocyanin chelates as natural blue food colorants in polysaccharide and gelatin based gels" *Food Res. Int.*, vol. 51, n° 1, pp. 274–282, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.11.030>.
- [13] P. Loypimai, A. Moongngarm, and P. Chottanom, "Thermal and pH degradation kinetics of anthocyanins in natural food colorant prepared from black rice bran" *J. Food Sci. Technol.* vol. 53, n° 1, pp. 461–470, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13197-015-2002-1>.
- [14] L. Jie, et al., "Identification and thermal stability of purple-fleshed sweet potato anthocyanins in aqueous solutions with various pH values and fruit juices" *Food Chem.* vol. 136, n° 3–4, pp. 1429–1434, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.054>.

- [15] G. Franco, J. R. Cartagena V., G. Correa L., B. Rojano, and A. M. Piedrahita C., "Antioxidant activity of *Passiflora edulis* Sims (purple passion fruit) juice in the postharvest period" *Rev. Cuba. Plantas Med.* vol. 19, n° 1, pp. 154–166, 2014.
- [16] H. Fogler, "Laws of speed and stoichiometry" *Elements of Chemical Reactions Engineering.*, B. M. Goodwin, Ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1999, pp. 68–75.
- [17] I. Pinzón, G. Fischer, and G. Corredor, "Determination of the maturity stages of the purple passion fruit (*Passiflora edulis* Sims)" *Agron. Colomb.* vol. 25, n° 1, pp. 83–95, 2007.
- [18] G. Fan, Y. Han, Z. Gu, and D. Chen, "Optimizing conditions for anthocyanins extraction from purple sweet potato using response surface methodology (RSM)" *LWT - Food Sci. Technol.* vol. 41, n° 1, pp. 155–160, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.01.019>.
- [19] M. M. Giusti and R. E. Wrolstad, "Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy" de *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, 2001, p. F:F1:F1.2. DOI: <https://doi.org/10.1002/0471142913.faf0102s00>.
- [20] I. F. F. Benzie and J. J. Strain, "The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of "Antioxidant Power": The FRAP Assay" *Anal. Biochem.* vol. 239, n° 1, pp. 70–76, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1006/abio.1996.0292>.
- [21] W. Brand-Williams, M. E. Cuvelier and C. Berset, "Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity" *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 28, n° 1, pp. 25–30, Jan. 1995. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5).
- [22] I. Bernal de Ramírez, "Frutas y vegetales y sus productos," de *Análisis de alimentos*, I. Bernal de Ramírez, Ed.; Bogotá: Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 1998, pp. 114–116.
- [23] A. Arteaga and H. Arteaga, "Optimization of the antioxidant capacity, anthocyanins and rehydration in powder of cranberry (*Vaccinium corymbosum*) microencapsulated with mixtures of hydrocolloids" *Sci. Agropecu.*, vol. 7, n° 1, pp. 191–200, 2016. DOI: <https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2016.03.05>.
- [24] L. C. R. dos Reis, E. M. P. Facco, M. Salvador, S. H. Flôres, and A. R. de Oliveira, "Antioxidant potential and physicochemical characterization of yellow, purple and orange passion fruit" *J. Food Sci. Technol.*, vol. 55, n° 7, pp. 2679–2691, Jul. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3190-2>.
- [25] M. J. Lee, J. S. Park, D. S. Choi, and M. Y. Jung, "Characterization and Quantitation of Anthocyanins in Purple-Fleshed Sweet Potatoes Cultivated in Korea by HPLC-DAD and HPLC-ESI-QTOF-MS/MS" *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, n° 12, pp. 3148–3158, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf3055455>.
- [26] USDA, "Agricultural Research Service, Food Composition Databases," 2018. [En línea]. Available: <https://ndb.nal.usda.gov/ndb/nutrients/index>. [Último acceso: 30 11 2018].
- [27] K. A. Athmaselvi, C. Kumar and P. Poojitha, "Influence of temperature, voltage gradient and electrode on ascorbic acid degradation kinetics during ohmic heating of tropical fruit pulp," *J. Food Meas. Charact.*, vol. 11, n° 1, pp. 144–155, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11694-016-9381-5>.
- [28] J. A. Hernández-Herrero and M. J. Frutos, "Influence of rutin and ascorbic acid in colour, plum anthocyanins and antioxidant capacity stability in model juices," *Food Chem.*, vol. 173, pp. 495–500, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.059>.
- [29] M. P. Tarazona-Díaz, and E. Aguayo, "Assessment of by-products from fresh-cut products for reuse as bioactive compounds" *Food Sci. Technol. Int.*, vol. 19, n° 5, pp. 439–446, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1177/1082013212455346>.
- [30] P. Stratil, V. Kubaň and J. Fojtová, "Comparison of the phenolic content and total antioxidant activity in wines as determined by spectrophotometric methods" *Czech J. Food Sci.*, vol. 26, n° 4, pp. 242–253, 2008. DOI: <https://doi.org/10.17221/1119-cjfs>.
- [31] L. M. Carvajal, et al., "Some *Passiflora* species and their antioxidant capacity" *Rev. Cuba. Plantas Med.*, vol. 16, n° 4, pp. 354–363, 2011.
- [32] D. C. Chaparro-Rojas, M. E. Maldonado, M. C. Franco-Londoño, and L. A. Urango-Marchena, "Características nutricionales y antioxidantes de la fruta curuba larga (*Passiflora mollissima* Baley)" *Perspect. en Nutr. humana*, vol. 16, n° 2, pp. 203–212, 2014. DOI: <https://doi.org/10.17533/udea.penh.v16n2a07>.
- [33] C. B. B. Cazarin, J. K. da Silva, T. C. Colomeu, R. de L. Zollner, and M. R. Maróstica "Antioxidant capacity and chemical composition of passion fruit peel (*Passiflora edulis*)" *Ciência Rural*, vol. 44, n° 9, pp. 1699–1704, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20131437>.
- [34] L. M. Zapata, J. M. Castagnini, C. F. Quinteros, E. Carlier, M. Jimenez-Veuthy and C. Cabrera, "Anthocyanins stability during storage of blueberries juice" *VITAE*, vol. 23, n° 3, pp. 173–183, 2016. DOI: <http://doi.org/10.17533/udea.vitae.v23n3a03>.
- [35] J. J. Martínez, H. A. Rojas, G. Borda, A. N. Hastamorir and M. F. Medina, "Stability of anthocyanins in juice and concentrate of agraz (*Vaccinium meridionale* Sw.)" *Rev. Fac. Nal. Agr. Medellín*, vol. 64, n° 1, pp. 6015–6022, 2011.
- [36] A. Patras, N. P. Brunton, C. O'Donnell, and B. K. Tiwari, "Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation" *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 21, n° 1, pp. 3–11, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2009.07.004>.
- [37] M. C. R. Hillmann, V. M. Burin and M. T. Bordignon-Luiz, "Thermal degradation kinetics of anthocyanins in grape juice and concentrate" *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 46, n° 9, pp. 1997–2000, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2011.02694.x>.

**Article citation:**

N. Meneses-Marentes, E. Herrera-Ramírez, M. Tarazona-Díaz. "Caracterización y estabilidad de un extracto rico en antocianinas a partir de corteza de gulupa" *Rev. Colomb. Quim.*, vol. 48, no. 2, pp. 27-42, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v48n2.76682>.