

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE FARMACIA
Departamento de Nutrición y Bromatología II
(Bromatología)



TESIS DOCTORAL

Frutos silvestres de uso tradicional en la alimentación: evaluación de su valor nutricional, compuestos bioactivos y capacidad antioxidante

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Brígida María Ruiz Rodríguez

Directores

María de Cortes Sánchez Mata
Virginia Fernández Ruiz

Madrid, 2014

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE FARMACIA



TESIS DOCTORAL

**FRUTOS SILVESTRES DE USO TRADICIONAL EN LA
ALIMENTACIÓN.**

**EVALUACIÓN DE SU VALOR NUTRICIONAL,
COMPUESTOS BIOACTIVOS Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE**

Brígida María Ruiz Rodríguez

Madrid, 2014

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE FARMACIA

Departamento de Nutrición y Bromatología II. Bromatología.



TESIS DOCTORAL

**FRUTOS SILVESTRES DE USO TRADICIONAL EN LA
ALIMENTACIÓN.**

**EVALUACIÓN DE SU VALOR NUTRICIONAL,
COMPUESTOS BIOACTIVOS Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE**

Brígida María Ruiz Rodríguez

Directoras:

Dra. María de Cortes Sánchez Mata

Dra. Virginia Fernández Ruiz

Madrid, 2014



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE FARMACIA

DEPARTAMENTO DE NUTRICION Y BROMATOLOGIA II
Bromatología

M^a DOLORES TENORIO SANZ, PROFESORA TITULAR DEL ÁREA DE NUTRICIÓN Y BROMATOLOGÍA Y DIRECTORA DEL DEPARTAMENTO DE NUTRICIÓN Y BROMATOLOGÍA II: BROMATOLOGÍA, DE LA FACULTAD DE FARMACIA, DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID,

CERTIFICA QUE:

El presente trabajo de investigación titulado **“Frutos silvestres de uso tradicional en la alimentación. Evaluación de su valor nutricional, compuestos bioactivos y capacidad antioxidante”** se ha realizado en este Departamento bajo la dirección de las doctoras M^a de Cortes Sánchez Mata y Virginia Fernández Ruiz, y constituye la Memoria que presenta la licenciada Dña. Brígida María Ruiz Rodríguez para optar al Grado de Doctor.

Y para que conste, a los efectos oportunos, firmo el presente certificado en Madrid a catorce de febrero de dos mil catorce.

DEPARTAMENTO
BROMATOLOGIA



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE FARMACIA

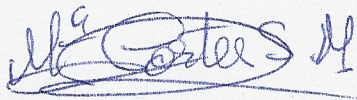
DEPARTAMENTO DE NUTRICION Y BROMATOLOGIA II
Bromatología

M^a DE CORTES SÁNCHEZ MATA y VIRGINIA FERNÁNDEZ RUIZ,
PROFESORAS DEL ÁREA DE NUTRICIÓN Y BROMATOLOGÍA, EN EL
DEPARTAMENTO DE NUTRICIÓN Y BROMATOLOGÍA II:
BROMATOLOGÍA, DE LA FACULTAD DE FARMACIA, DE LA
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID,

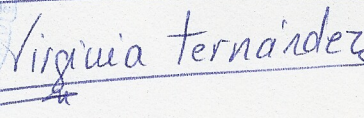
CERTIFICAN QUE:

Dña. Brígida María Ruiz Rodríguez, ha realizado bajo su dirección y en este Departamento el trabajo que lleva por título **“Frutos silvestres de uso tradicional en la alimentación. Evaluación de su valor nutricional, compuestos bioactivos y capacidad antioxidante”** y que constituye su Memoria de Tesis Doctoral. Dicho trabajo reúne las condiciones necesarias para su presentación y defensa para optar al grado de Doctor.

Y para que conste, a los efectos oportunos, firmamos el presente certificado en Madrid a catorce de febrero de dos mil catorce.







DEPARTAMENTO
BROMATOLOGIA

A mi familia

A mis padres

Empiezo este capítulo guiada por sentimientos y emociones, y sólo me viene a la mente una palabra, GRACIAS.

Es como el despertar de un sueño, *pero a diferencia de El Quijote*, hecho realidad, no me puedo creer que esté poniendo fin a esta etapa satisfactoria e ilusionante de mi vida.

La elaboración de esta Tesis Doctoral ha sido posible gracias a la inestimable e imprescindible colaboración de las personas que de una forma u otra me han prestado su aliento y ayuda.

El factor suerte es fundamental para que un proyecto tenga un final feliz, esa suerte es la que yo he tenido, y por tanto, motivo de estar muy agradecida con las directoras que han dirigido esta TESIS: Dra. María de Cortes Sánchez Mata y Dra. Virginia Fernández Ruiz, por su ayuda generosa, por toda su dedicación, por su entrega y apoyo, por enseñarme sus valiosos conocimientos, tanto humanos como científicos, así como los valores del trabajo y el esfuerzo. Muchísimas gracias.

Gracias, a la Dra. Montaña Cámara Hurtado, directora del grupo de investigación ALIMNOVA, por su contribución y permanente disposición.

Gracias, a la Dra. Dolores Tenorio Sanz, actual directora del Departamento de Nutrición y Bromatología II. Bromatología, y a la Dra. Carmen Díez Marqués, anterior directora del Departamento en los comienzos de esta Tesis, por su asistencia generosa siempre que las he necesitado.

Gracias, a la Dra. M^a Esperanza Torija Isasa y a la Dra. M^a Cruz Matallana González, por su amabilidad y colaboración.

Gracias, a todo el Departamento, profesores -Amparo, Araceli, Inma, Maite, Marisa, M^a Aurora, M^a José, Mercedes-, personal que forma parte del mismo -Fernando, Javier, Rosi-, compañeras -Carolina, Delia, Esther, Lula, Patricia García, Patricia Morales, Rebeca, Silvia- y tantos otros que han compartido conmigo día a día en el laboratorio, por su amable acogida durante estos cinco años, por su amistad y ayuda tanto a nivel profesional, como personal.

Gracias, al Dr. Javier Tardío Pato, del Instituto Madrileño de Investigación y Desarrollo Rural, Agrario y Alimentario (IMIDRA), investigador principal del proyecto “Valoración productiva y nutricional de plantas silvestres comestibles de uso tradicional en España” (CGL 2006-09546/BOS), del que esta Tesis forma parte. También, dar las

gracias a todos los miembros que forman parte de este proyecto, investigadores del Real Jardín Botánico de Madrid -Dr. Ramón Morales-, de la Universidad Autónoma de Madrid -Dr. Manuel Pardo de Santayana- y del IMIDRA -María Molina-. Gracias, por habernos facilitado las muestras, imprescindibles para haber podido desarrollar esta Tesis, por la ayuda técnica en el proceso de disposición de las mismas y por todas sus enseñanzas en el campo de la etnobotánica.

Gracias, a la Dra. Concepción Sánchez-Moreno González y a la Dra. Begoña de Ancos Sigüero, por haberme brindado la oportunidad de realizar una estancia predoctoral en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos y Nutrición (ICTAN) de la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), por compartir conmigo sus conocimientos sobre los ensayos realizados en el mismo, y por toda su generosidad. También, a todos los compañeros que me ayudaron durante el tiempo que duró la misma.

Gracias, a Dios, por darme fuerza en los momentos de flaqueza.

Gracias, por el apoyo, confianza y palabras de ánimo que siempre me han transmitido mi familia, amigos, compañeras de piso y de Oficina de Farmacia, con los que he compartido la vida social, académica y laboral, los años que ha durado este Proyecto.

Gracias, a las personas que dan luz a mi camino, que me quieren y *que yo también quiero*, por estar a mi lado y brindarme todo su amor y apoyo constante.

Quiero también tener un recuerdo especial para mi prima Ana Brígida, mi tía Concha y mis abuelos, con la completa seguridad de que se sentirían orgullosos de que yo hubiese finalizado este Proyecto.

Gracias, a mi hermano por escucharme siempre, por sus palabras de aliento y su cariño.

Y, gracias, a mis padres, a ellos les debo todo en mi vida. Por su amor, cariño y apoyo incondicional. Por su vida abnegada en favor de mi formación durante toda la vida. Por haber estado siempre a mi lado. Por guiarme, con su ejemplo, para elegir el buen camino en todos los aspectos de la vida. Por su confianza y dedicación tan plena.

Resumen/Abstract	1
I. INTRODUCCIÓN	3
1. Importancia de los frutos silvestres en la alimentación	5
2. Frutos silvestres más utilizados en la zona mediterránea	9
2.1. <i>Artubus unedo</i> L. (madroño)	11
2.2. <i>Crataegus monogyna</i> Jacq. (majuelo o espino blanco)	14
2.3. <i>Prunus spinosa</i> L. (endrino)	17
2.4. <i>Rubus ulmifolius</i> Schott (zarzamora)	20
3. Interés nutricional de los frutos comestibles	23
II. OBJETIVOS	45
4. Objetivos	47
III. MATERIALES Y MÉTODOS	49
5. Muestreo	51
6. Preparación y almacenamiento de las muestras	53
7. Metodología analítica	55
7.1. Humedad	56
7.2. Hidratos de carbono disponibles totales	56
7.3. Azúcares solubles	58
7.4. Fibra total, soluble e insoluble	60
7.5. Proteínas	61
7.6. Grasa	63
7.7. Valor calórico	64
7.8. Cenizas	64
7.9. Elementos minerales	65
7.10. Vitamina C	67
7.11. Carotenoides	70

7.12. Compuestos fenólicos: ácidos fenólicos, flavonoles y antocianinas	73
7.13. Capacidad antioxidante <i>in vitro</i>	77
7.13.1. Folin-Ciocalteu	78
7.13.2. ABTS ^{•+}	79
7.13.3. DPPH [•]	80
7.13.4. FRAP	81
7.14. Análisis estadístico	82
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	85
8. Caracterización química, valor nutritivo y capacidad antioxidante de los frutos de <i>Artubus unedo</i> L. (madroños)	87
9. Caracterización química, valor nutritivo y capacidad antioxidante de los frutos de <i>Crataegus monogyna</i> Jacq. (majuelas)	117
10. Caracterización química, valor nutritivo y capacidad antioxidante de los frutos de <i>Prunus spinosa</i> L. (endrinas)	143
11. Caracterización química, valor nutritivo y capacidad antioxidante de los frutos de <i>Rubus ulmifolius</i> Schott (zarzamoras)	167
12. Estudio comparativo de los frutos estudiados	195
12.1. Estudio de componentes principales	219
12.2. Estudio “Cluster”	223
V. CONCLUSIONES	227
VI. BIBLIGRAFÍA	233
VII. ANEXO. PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A CONGRESOS	
DERIVADAS DE ESTA TESIS DOCTORAL	255

Resumen/Abstract

This Doctoral Thesis, entitled "Wild fruits of traditional food use. Evaluation of nutritional value, bioactive compounds and antioxidant capacity" is part of the multidisciplinary research project entitled "Nutritional assessment and production of edible wild plants traditionally used in Spain" (CGL 2006-09546/BOS National Plan I + D + I (2004-2007)), involving researchers from IMIDRA, Royal Botanical Garden of Madrid (RJB-CSIC), Universidad Autónoma de Madrid (UAM) and Universidad Complutense de Madrid (UCM).

The main objective has been: to determine the nutritional value of four species selected from the wild edible fruits with the highest frequency of food uses in Spain, in order to be incorporated into Food Composition Tables, and enhance their use, in either the traditional way, and also as potential sources of functional ingredients. The following fruits have been collected from their natural habitats: *Arbutus unedo* L. (strawberry-tree), *Crataegus monogyna* Jacq. (hawthorn), *Prunus spinosa* L. (blackthorn) and *Rubus ulmifolius* Schott (blackberry), in two different locations and for three consecutive seasons (2007, 2008, 2009), in order to have a representative sample of the natural variability that could be expected in the chemical composition of plant tissues. The following analyses have been performed: proximal composition (moisture, available total carbohydrates, including soluble sugar fraction, total, soluble and insoluble fiber fractions, proteins, lipids and ashes) and mineral analysis (K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, Zn). We have also carried out the analysis of some bioactive compounds such as vitamin C (ascorbic and dehydroascorbic acids), carotenoids and phenolic compounds such as phenolic acids, flavonols and anthocyanins in these fruits, as well as the evaluation of their antioxidant capacity using different *in vitro* assays. For this purpose, official methods of analysis of foods, as well as other methodologies previously optimized and validated for these type of matrices have been applied, which include UV-Visible spectrophotometry, HPLC-UV, HPLC-IR and Atomic Absorption Spectroscopy, among others.

All fruits studied, especially the strawberry-tree, can be considered as very good sources of fiber (mostly insoluble) for the human diet. Blackberries and hawthorn presented higher Mg content than most conventional fruits, and the latter had very high Ca content. Regarding microelements, Fe was the major one. The high content of bioactive compounds in the wild fruits analyzed (especially in blackthorn and

strawberry-tree, with 1431 mg/100 g of anthocyanins and 288 mg/100 g of vitamin C respectively) means that their antioxidant capacity (measured by four different methods) is comparable and sometimes even higher than those of other fruits considered as potent antioxidants.

The obtained data complete the limited scientific information about nutrient composition of the analyzed wild fruits, making possible their inclusion in Food Composition Tables. These fruits can be considered as excellent sources of nutrients and bioactive compounds, in either their traditional food use (fresh), or as ingredients for functional foods or dietary supplements. Furthermore, extracts of these fruits could be used to extend the shelf life of other foods, to improve its beneficial health properties, or as sources of colors and flavors in the food industry. This would contribute to preserve and revalorize their use as traditional foods.

I. INTRODUCCIÓN

1. Importancia de los frutos silvestres en la alimentación

La dieta ha sido uno de los factores evolutivos más determinantes en la historia del hombre. Su evolución se remonta a unos siete millones de años, y a lo largo de todo el proceso la alimentación ha experimentado múltiples transformaciones (Arroyo, 2008). Desde la Prehistoria, los seres humanos han obtenido los recursos alimenticios para su subsistencia a través de la caza, la pesca y la recolección. De este modo, su supervivencia ha dependido de la existencia de plantas silvestres comestibles, junto con la de otros productos alimenticios obtenidos a partir insectos, aves, peces y mamíferos (Turner y col., 2011).

Durante el Paleolítico, el ser humano fue recolector y cazador. Su dieta era sencilla y muy variada, incluyendo peces, mariscos, animales pequeños y vegetales; los métodos que utilizaba para cocinar eran muy sencillos y rudimentarios (Arroyo, 2008). En el Paleolítico Superior, los pobladores de la tierra machacaban o trituraban los granos, y vivían en campamentos al aire libre, en la boca de las cuevas y en los abrigos rupestres (Harlan, 1992; Ladizinsky, 1998; Cubero y col., 2006). Así, durante toda la prehistoria y hasta que comienza la agricultura, los frutos silvestres han sido fundamentales para la subsistencia de las civilizaciones, y todavía se siguen consumiendo en los pueblos cazadores-recolectores que aun persisten, e incluso en las sociedades agrícolas en tiempos de malas cosechas (Cubero y col., 2006; Tardío y col., 2006). El uso culinario de frutos silvestres y de hierbas de los campos de cultivo evolucionó asociado al proceso de neolitización, que ofreció los nichos ecológicos necesarios para el desarrollo de estas especies, enriqueciendo y afianzando las dietas de los primeros agricultores europeos (Leonti y col., 2006).

Hace sólo unos 10.000 años que el hombre empezó a producir alimentos como agricultor, de ahí la relevancia que han tenido los alimentos silvestres de origen vegetal en la historia de la humanidad. Esto trajo consigo la “domesticación” de las especies, como respuesta a la necesidad de alimentar a una población creciente a través de la manipulación de los cultivos para obtener un mayor rendimiento de los recursos de los mismos. Ya en el Neolítico, la domesticación de los cultivos coincidió con el comienzo del sedentarismo, inicialmente de forma complementaria a la recolección y la caza, en gran parte por el aumento de los grupos poblacionales. Las especies vegetales que han sido sometidas a este proceso de domesticación han ido sufriendo progresivamente procesos evolutivos, lo que ha provocado en ellas una serie de cambios morfológicos,

fisiológicos y genéticos tan profundos que en muchos casos resulta muy difícil reconocer su progenitor silvestre (Tardío y col., 2002; Arroyo, 2008).

Actualmente, aunque el uso de los alimentos procedentes de plantas silvestres ha descendido en favor de las plantas cultivadas, en los ambientes rurales se ha mantenido por diversos motivos. En primer lugar, la inseguridad de las cosechas ha ocasionado periodos de escasez de alimentos debido tanto a las condiciones meteorológicas adversas como a las guerras, consustanciales con la humanidad. En segundo lugar, la estacionalidad de las producciones hacía que las plantas silvestres supusieran un buen complemento y un importante aporte nutritivo adicional en determinadas épocas del año. Los grandes avances en la agricultura, especialmente en los últimos cincuenta años, han resuelto en gran parte estos dos problemas, pero por contrapartida, se ha abandonado en gran medida el uso de alimentos silvestres y, por lo tanto, se están perdiendo muy rápidamente los conocimientos populares sobre muchas de las especies silvestres que han usado nuestros antepasados (Tardío y col., 2002; Botella y col., 2007).

Sin embargo, las plantas silvestres como alimentos, además de aportar nutrientes son una fuente de identidad cultural para muchas personas y grupos étnicos, lo que refleja un profundo e importante conjunto de conocimientos sobre el medio ambiente, la supervivencia y la vida sostenible, ampliamente conocido como conocimiento ecológico tradicional (Turner y col., 2011). Hoy en día, en toda Europa se ha renovado el interés y ha aumentado el consumo de las plantas silvestres, en muchos casos, por el simple placer de la recolección silvestre, recreando las prácticas tradicionales y disfrutando de los sabores característicos del campo en otros casos, por el interés de los consumidores por el consumo de alimentos que aporten beneficios para la salud. En nuestros días la recuperación del uso de estos recursos silvestres es muy relevante en la conservación de la biodiversidad y sus vínculos con la nutrición y la salud humana (Domínguez y col., 2001; Tardío y col., 2006).

El consumo de plantas silvestres, si bien es inherente a la mayoría de las civilizaciones, se ha mantenido con diferente intensidad en las diferentes culturas. La cantidad y la calidad de los conocimientos tradicionales varían entre las diferentes áreas de estudio y está estrechamente relacionado con las tradiciones, el medio ambiente y el patrimonio cultural de cada país. Así, las plantas silvestres tienen un papel importante en la vida de los pueblos indígenas de todo el mundo (Hadjichambis y col., 2008), y han sido particularmente importante en épocas de hambruna o conflictos cuando los

mecanismos normales de suministro de alimentos se interrumpen y las poblaciones locales o desplazadas han visto limitado el acceso a otro tipo de alimentos (Turner y col. 2011). Sin embargo, en condiciones normales, las plantas silvestres han desempeñado un papel importante complementando los alimentos básicos para proporcionar una dieta equilibrada en muchas poblaciones, tal y como pueden volver a hacerlo en el futuro (Tardío y col., 2006).

En este sentido, la **Cuenca Mediterránea** tiene una larga y polifacética historia cultural que alberga una extraordinaria biodiversidad. Diversos estudios epidemiológicos han atraído la atención sobre algunas dietas mediterráneas tradicionales (Spiller, 1991; Tur, 2004; Alonso y col., 2011). Sin embargo, las plantas silvestres comestibles tradicionalmente recolectadas en dicha zona, son un elemento importante de estas dietas que tiende a desaparecer, y que han sido hasta ahora casi olvidadas en los estudios científicos.

Las frutas, las verduras y el aceite de oliva son esenciales en el concepto de Dieta Mediterránea, y muchos componentes asociados con estos alimentos podrían contribuir a sus efectos beneficiosos para la salud (Spiller, 1991; Trichopoulou y col., 2000; Tur, 2004; Alonso y col., 2011; Boskou, 2012). Por ello, actualmente la Dieta Mediterránea se encuentra reconocida como Patrimonio Cultural Inmaterial de la Humanidad ya que según la UNESCO “es un conjunto de competencias, conocimientos, prácticas y tradiciones relacionadas con la alimentación humana, que van desde la tierra a la mesa, abarcando los cultivos, las cosechas y la pesca, así como la conservación, transformación y preparación de los alimentos y, en particular, su consumo” (Fundación Dieta Mediterránea, 2013). En general, el término **Dieta Mediterránea** implica, inevitablemente, un sistema común de la dieta consumida por los países de la cuenca del Mediterráneo. Sin embargo, las dietas de las poblaciones de la Costa Mediterránea presentan grandes divergencias. De hecho, las diferencias en los hábitos alimentarios son evidentes en algunas partes de Italia, Grecia, Francia, Portugal, España, África del Norte y Oriente Medio (Manios y col., 2006). Este polimorfismo en la dieta refleja parcialmente las diferencias religiosas y culturales. Aunque no existe una Dieta Mediterránea única, se considera que sus principales características son las siguientes (Estruch y col., 2010):

- Un elevado consumo de cereales no refinados, fruta, verdura, legumbres y frutos secos.

-Un alto consumo de grasas, pero principalmente en forma de aceite de oliva (más del 20% de la energía total), tanto para cocinar como para aderezar los platos.

-Un consumo moderado-alto de pescado.

-Un consumo moderado-bajo de carne blanca (aves y conejo), y productos lácteos, principalmente en forma de yogurt o queso fresco.

-Un bajo consumo de carne roja y productos derivados de la carne.

-Un consumo moderado de vino o cerveza con las comidas.

Los tejidos vegetales, especialmente los de las frutas y hortalizas, contienen diferentes nutrientes y compuestos bioactivos con importantes beneficios para el organismo, que hacen que estos productos sean hoy reconocidos por su papel en la prevención de diversas enfermedades crónicas. Además, junto con otros grupos de alimentos mencionados anteriormente, constituyen la esencia de lo que entendemos por Dieta Mediterránea y cuya promoción debe ser siempre apoyada en todas las etapas de la vida (Tucker, 2001; Tur, 2004; Juárez y col., 2005; Guerrero y col., 2010; Alonso y col., 2011; Boskou, 2012).

El elevado consumo de frutas, intrínseco en la Dieta Mediterránea, puede llevarse a cabo a través del consumo de las frutas convencionales existentes en el mercado, así como a través de la ingesta de frutas silvestres disponibles en la zona. El incremento del conocimiento de la composición de los frutos silvestres puede ayudar a diversificar la oferta de frutas en la dieta, a conservar las tradiciones, y contribuir a un desarrollo sostenible de las sociedades rurales que habitan en dicha zona geográfica.

2. Frutos silvestres más utilizados en la zona mediterránea

La Real Academia Española (2013) establece las siguientes definiciones:

-fruta: “frutos comestibles de ciertas plantas cultivadas; por ejemplo, la pera, la guinda, la fresa, etc.”.

-fruto: “producto del desarrollo del ovario de una flor después de la fecundación. En él quedan contenidas las semillas. Con frecuencia cooperan a la formación del fruto tanto el cáliz como el receptáculo floral y otros órganos”.

Por su parte, el Código Alimentario Español (Deleuze, 2006) define:

-fruta: “el fruto, infrutescencia (agrupación de frutos), semilla, partes carnosas de órganos florales que hayan alcanzado la madurez para el consumo”.

Por otro lado, entendemos como “**variedades silvestres**”, a aquellos materiales que constan de cierta integridad genética, reconocibles morfológicamente (tradicional y etnobotánicamente conocidas por multitud de nombres diferentes en función de la zona geográfica) y que difieren de las cultivadas en su adaptación al tipo de suelo, fecha de siembra y maduración, altura, valor nutritivo, uso y otras propiedades (FAO, 1996; Nuez, 2010). Gracias a estas características de adaptación, estas variedades han formado sistemas homeostáticos en los que algunos individuos han mantenido niveles aceptables de producción ante cualquier agresión del medio, como plagas, enfermedades o accidentes climatológicos (FAO, 1996).

La diversidad en la flora y las diferentes formas en las que los habitantes de un determinado territorio se han aprovechado de los recursos naturales disponibles en ese momento han generado un conocimiento popular muy rico en cuanto a la utilización de las plantas se refiere. La alimentación es un aspecto muy conservador de la cultura, pero el deterioro del uso y conocimiento de las plantas silvestres comestibles ha sido mayor que el observado en las plantas comestibles cultivadas. Aunque la dieta básica tradicional española está basada en productos agrícolas y ganaderos, muchas plantas silvestres han sido también usadas. La mayoría de las frutas silvestres, así como los bulbos y flores han sido consumidos por los niños o pastores como aperitivos, para la diversión del camino a la escuela, o cuidando el ganado. Actualmente el conocimiento de las alimentos silvestres se está perdiendo, y en la mayoría de los casos, sólo sobrevive en personas de edad avanzada, aunque todavía hoy en día algunas personas recogen los frutos en los paseos

por el campo para revivir los sabores de su infancia (Domínguez y col., 2001; Tardío y col., 2005).

En la actualidad, en la zona Mediterránea distintos frutos silvestres y hierbas se utilizan todavía para hacer mermeladas caseras (por ejemplo, *Sambucus nigra*, *Rubus ulmifolius* y *Vaccinium myrtillus*), postres y bebidas espirituosas (por ejemplo, *Prunus spinosa*, *Sideritis hyssopifolia*) para consumo y venta de productos locales (Pardo de Santayana y col., 2007). El cuadro 1 recoge aquellos frutos silvestres que cuentan con un mayor número de citas de uso en la Península, según la base de datos elaborada previamente por los investigadores que forman parte de este proyecto.

Cuadro 1. Frutos silvestres utilizados en la alimentación humana (Tardío y col., 2002)

Frutos silvestres	Nombre vulgar	Familia	Recolección	Uso alimentario
<i>Arbutus unedo</i> L.	Madroño	Ericáceas	Otoño	Frutos crudos, licores, otras bebidas
<i>Crataegus monogyna</i> Jacq.	Majuela	Rosáceas	Otoño	Frutos crudos
<i>Fragaria vesca</i> L.	Fresa silvestre	Rosáceas	Verano	Frutos crudos
<i>Malus sylvestris</i> Miller	Maíllo	Rosáceas	Otoño	Frutos almacenados, frutos crudos, licores, otras bebidas
<i>Prunus avium</i> L.	Morrino	Rosáceas	Verano	Frutos crudos, licores, otras bebidas
<i>Prunus cerasus</i>	Guinda	Rosáceas	Verano	Frutos crudos, licores, otras bebidas
<i>Prunus dulcis</i> (Miller) D.A. Webb	Almendra	Rosáceas	Verano	Frutos almacenados
<i>Prunus insititia</i> L.	Ciruela silvestre	Rosáceas	Verano	Frutos crudos
<i>Prunus spinosa</i> L.	Endrina	Rosáceas	Otoño	Frutos almacenados, frutos crudos, licores, otras bebidas
<i>Ribes uva-crispa</i> L.	Uva de espino	Grosulariáceas	Verano	Frutos crudos
<i>Rosa</i> sp. pl.	Escaramujo	Rosáceas	Otoño	Frutos crudos, licores, otras bebidas
<i>Rubus idaeus</i> L.	Frambueso	Rosáceas	Verano	Frutos crudos
<i>Rubus ulmifolius</i> L. y otras zarzas	Zarza, moras	Rosáceas	Verano/Otoño	Frutos almacenados, frutos crudos
<i>Sorbus aria</i> (L.) Crantz	Mostazo	Rosáceas	Otoño	Frutos crudos, licores, otras bebidas

Según distintos datos etnobotánicos (Tardío y col., 2006; Pardo de Santayana y col., 2007), algunos de los frutos silvestres más consumidos en España son los de *Rubus ulmifolius*, una especie de amplia distribución en la Península Ibérica. También se utilizan *R. caesius*, *R. castellarnau* y *R. lainzii*, aunque con una distribución más restringida. En España y Portugal, la familia Rosaceae es la más importante, con 17

especies consumidas principalmente como bayas maduras o para hacer licores (Pardo de Santayana y col., 2007).

La segunda especie más citada son los frutos de *Arbutus unedo*, que se produce en áreas del Mediterráneo y en algunas partes del norte de España donde se consumen crudos como postre, en licores, etc. Otras especies muy citadas cuyos frutos también se consumen en cierta medida son los frutos de *Prunus spinosa* y *Crataegus monogyna*, especies que hoy día han caído un poco en desuso, pero que han sido ampliamente consumidas en el pasado, y muy especialmente en tiempos de escasez, junto con otras especies, como son *Sorbus aria*, *Rosa* spp. y *Arctostaphylos uva-ursi* (Tardío y col., 2006).

Para la realización de este trabajo se han seleccionado los cuatro frutos silvestres comestibles que han registrado en los estudios anteriormente mencionados un mayor número de citas de usos alimentarios: frutos de madroño (Ericaceae), majuelo, endrino y zarzamoras (todos ellos pertenecientes a la familia Rosaceae).

2.1. *Arbutus unedo* L. (madroño)

Pertenece a la familia de las Ericáceas, que abarca alrededor de 1500 especies, en su mayoría matas y arbustos verdes todo el año, de las cuales una tercera parte pertenece al género *Erica*, que da nombre a la familia y comprende fundamentalmente los brezos (Font Quer, 1995).

Es un arbusto o arbolillo de hoja perenne de 4 ó 5 metros de altura, pudiendo llegar hasta los 7 metros sobre todo si hay tierra substanciosa y agua abundante. Las ramas son grisáceas; las ramillas abundantemente foliosas, pardo-rojizas, muchas veces piloso-glandulosas. Las hojas son coriáceas con el borde levemente dentado o aserrado, de un verde brillante por el haz, sin brillo por el envés, con peciolo corto de hasta 7-8 mm, pudiendo llegar hasta 15 mm. Las flores son blanquecinas, tirando a verdoso o un poco sonrosado, pentámeras, colgantes, como pequeñas campanillas, formando grupos. Dentro de la corola se hallan diez estambres, con filamentos pilosos, ensanchados en su base, con anteras apendiculadas, rojizas y con dos cuernecitos en cada una. El fruto (madroño) es una baya, globoso, tuberculado, con 5 lóculos polispermos, de 7 a 10 mm, pudiendo llegar a los 20 mm, que permanece largo tiempo en el árbol, de color rojo en la madurez, cubierto de pequeñas veruguitas o púas, con la carne amarillenta (figura 1 y

figura 2). Las semillas son pequeñas, pardas y angulosas (Flora iberica 4, 1993; Font Quer, 1995; Tardío y col., 2002).

Florece a finales de verano principio de otoño y fructifica un año después, cuando la planta vuelve a florecer, por lo que en esa época conviven flores y frutos maduros (Tardío y col., 2002).



Figura 1. Rama y fruto de *Arbutus unedo* L. (Fotografía: J. Tardío)

Estos arbustos habitan en encinares o alcornoques, en sus matorrales de sustitución, bosques mixtos de barrancos y desfiladeros fluviales, sin desdeñar los terrenos rocosos. Viven preferentemente sobre suelos silíceos pero pueden encontrarse también sobre sustratos calcáreos. Se distribuye por casi toda la Península Ibérica y Baleares, de preferencia en las provincias del litoral, en tierra baja y en las montañas poco elevadas. También en la España atlántica, suroeste de Francia, en algunas localidades del oeste de Irlanda, norte de África (excepto Egipto y Libia), Palestina y Macaronesia (región que comprende cinco archipiélagos del Atlántico Norte: Azores, Canarias, Cabo Verde, Madeira e Islas Salvajes) (Flora iberica 4, 1993; Tardío y col., 2002).

Los frutos, que se pueden consumir crudos, son muy dulces, y son más sabrosos los que ya pasada la madurez fermentan en superficie, con producción de hasta 0,50% de alcohol. Se pueden alterar fácilmente por tener una consistencia muy delicada para el transporte. Estos frutos se usan también en la elaboración de licores, bien por destilación o bien por maceración, y en la elaboración de confituras y mermeladas, debido a su contenido de pectinas (Font Quer, 1995; Tardío y col., 2002).

Esta planta fue llamada a principios del siglo pasado “árbol del azúcar” debido a que en Galicia se desarrolló un método para obtener azúcar a partir de sus frutos. Por otro lado, es una importante especie melífera; su miel característica puede amargar debido a los heterósidos (como el unedósido) que contiene toda la planta. En la provincia de Córdoba se usan los tallos (mejor cuanto más viejos) en cocimiento, para darle color y algo de sabor al licor casero que elaboran denominado resoli, arresoli y resolí (Tardío y col., 2002). Además los tallos y hojas de esta especie se usan para sazonar las aceitunas, junto a *Pistacia lentiscus* y *Ceratonia silicua* (Tardío y col., 2006).

En fitoterapia sus hojas, su corteza y raíz, son muy apreciadas por las propiedades astringentes (debidas a la presencia de taninos) para preparar infusiones o decocciones. También se utilizan para mitigar la inflamación de la vejiga urinaria, como antiséptica del aparato urinario, contra los cólicos nefríticos, la incontinencia urinaria, como diurética e hipotensora, como anticatarral y contra la ronquera, como desinfectante de heridas y contra el eczema, para el tratamiento de patologías cardiovasculares como la aterosclerosis y la trombosis (González-Tejero, 1990; Font Quer, 1995; Torija Isasa y col., 1999; Tardío y col., 2002; Ziyat y col., 2002). Sus frutos también han mostrado actividad antimicrobiana (Kivçak y col., 2001)

Otros usos incluyen, la utilización de la madera, que es pesada, homogénea, dura y fácil de trabajar, por lo que es muy apreciada en ebanistería y marquetería, para la elaboración de utensilios de cocina, bolillos para encaje y para fabricar figurillas (Torija Isasa y col., 1999; Tardío y col., 2002). Además, el madroño, es muy estimado y empleado como árbol ornamental en la ciudad de Madrid (de cuyo escudo forma parte), plantándose actualmente de forma abundante, aunque son escasos en estado silvestre.

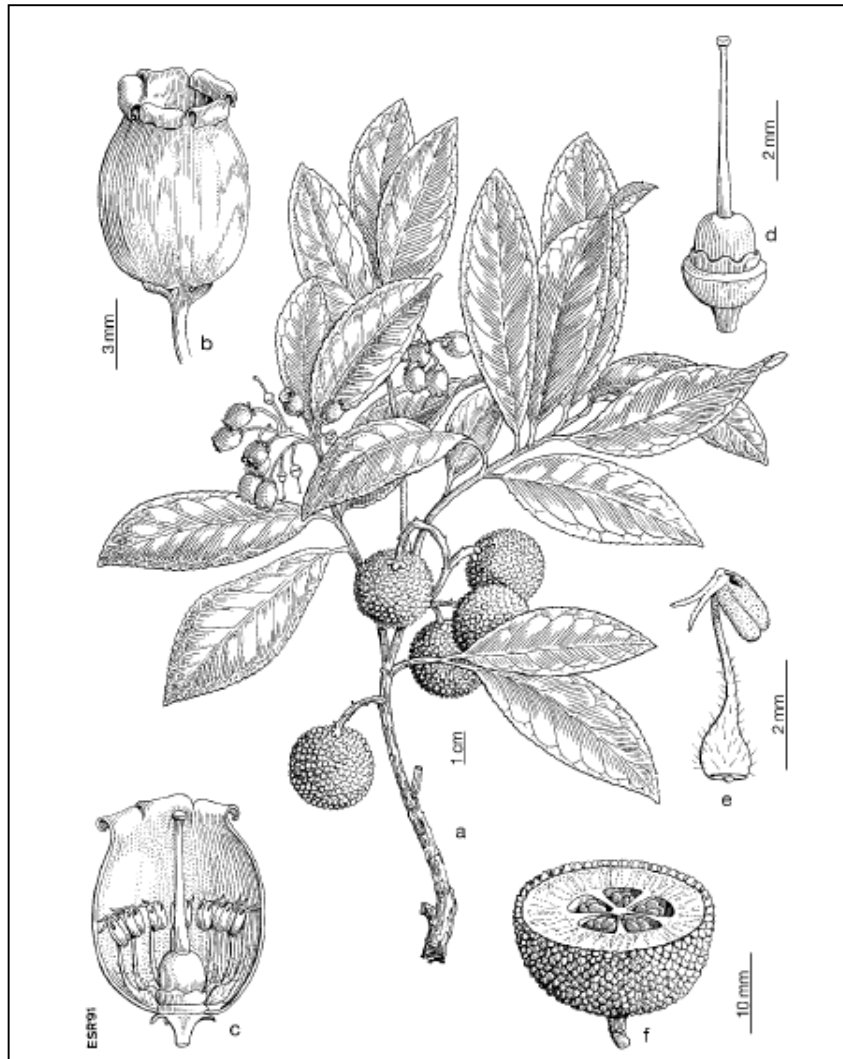


Figura 2. *Arbutus unedo* L. a) rama florida y fructificada; b) flor; c) sección longitudinal de una flor; d) gineceo; e) estambre; f) sección transversal del fruto maduro (Flora iberica 4, 1993)

2.2. *Crataegus monogyna* Jacq. (majuelo o espinillo blanco)

Es un arbusto o arbolillo que pertenece a la familia de las Rosáceas, la cual abarca unas dos mil especies de muy variado aspecto (Font Quer, 1995).

En general su altura no suele pasar los 2 metros, aunque puede llegar a los 5 metros, en parte gracias al manejo que hace de él el hombre, raras veces por sí mismo. Es espinoso, tiene ramitas aguzadas y convertidas en espinas (figura 3 y figura 4). Es una planta muy variable, especialmente por lo que hace al tamaño, forma e indumento de las hojas. Éstas son caducas, de hasta 3 cm, divididas arriba en tres, cinco o siete gajos profundos, atenuadas o cuneadas, con peciolo glabro o viloso, pecioladas, raramente redondeadas en la base, a veces coriáceas, de glabras a densamente vilosas por el haz y por el envés. Sus flores se disponen en forma de corimbo, formando ramilletes en grupos

de 4 a 11, llegando todas a la misma altura, sostenidas por cabillos desiguales, que arrancan de diversos niveles. Tienen 5 pétalos de 4 a 7 mm, blancos, muy rara vez rojos, de olor agradable, que se caen pronto al cortarlas. Tienen numerosos estambres, de 15 a 20, con antera rosado-purpúrea, y un solo estilo, muy raramente y solo en alguna flor hasta 3. El fruto es un pomo, subgloboso o cilíndrico, coronado por el cáliz o lo que queda de él, de color rojo, de 1 cm aproximadamente (figura 3 y figura 4), con un solo hueso en el interior que contiene en general una semilla (Font Quer, 1995; Flora ibérica 6, 1998; Tardío y col., 2002).

El majuelo florece en abril y mayo, y a veces hasta junio en las montañas. Las flores se recolectan en primavera, cuando están a punto de abrirse. Los frutos maduran en otoño, en septiembre y octubre, que es cuando se recolectan (Font Quer, 1995; Tardío y col., 2002).



Figura 3. Rama y fruto de *Crataegus monogyna* Jacq. (Fotografía: J. Tardío)

Esta especie es la más frecuente de los espinos peninsulares de este género, siendo en la mayoría de las regiones el único que existe. Muy frecuentemente ha sido confundido con *Crataegus oxycantha*, que se distingue por tener sus hojas menos divididas profundamente, con 2 o 3 estilos, y varios huesecillos en el fruto, en lugar de sólo uno (Font Quer, 1995).

El majuelo habita en orlas de bosques, claros, lindes, zarzales, setos, espinares, en formaciones espinosas, en los torrentes y las laderas de las montañas y como planta residual en los ribazos, y lo hace en cualquier tipo de sustrato. Se distribuye por toda la Península Ibérica -hacia el sur, sólo en las montañas-, la región mediterránea incluyendo

Mallorca y Menorca, por toda Europa y el oeste de Asia, norte de América, Argentina, Nueva Zelanda (Font Quer, 1995; Flora iberica 6, 1998; Tardío y col., 2002).

Las sumidades floridas son ricas en compuestos polifenólicos (flavonoides y leucoantocianos) y derivados triterpénicos (ácidos crataególico, ursólico y oleanólico). En la actualidad se usan mucho en fitoterapia, por sus propiedades sedantes y antiespasmódicas; actúan en los trastornos del ritmo cardíaco y la arterioesclerosis; son vasodilatadoras y en consecuencia hipotensoras, por ello se usa para regular la presión sanguínea y también para combatir la tos (Flora iberica 6, 1998; Tardío y col., 2002).



Figura 4. Árbol de *Crataegus monogyna* Jacq. (Fotografía: J. Tardío)

La parte comestible son las majuelas o majoletas, que se suelen comer crudos en el campo, sin ninguna preparación. Las flores y las hojas se pueden cocer y tomar en infusión para calmar los nervios, conociéndose como “tila de espino” en algunos lugares de Aragón y Extremadura, así como para bajar la tensión y tonificar el cuerpo. El uso medicinal del majuelo está más extendido por el resto de España que en la Comunidad de Madrid, aunque ha sido introducido hace algunos años en algunos pueblos como

Buitrago o San Martín de Valdeiglesias. Tanto los frutos como las flores de espino son bien conocidos en la fitoterapia popular como tónico cardíaco. También se les atribuyen propiedades laxantes (Tardío y col., 2002).

Los frutos de *C. monogyna* son conocidos por su uso medicinal, especialmente contra las enfermedades cardiovasculares, y también se han utilizado en la medicina popular como un remedio contra el estrés, nerviosismo, trastornos del sueño, dolor de estómago y dolor de garganta. *C. monogyna* se combina con ginkgo (*Ginkgo biloba*) para mejorar la mala memoria, mejorando el suministro de sangre al cerebro. Los frutos también son antiespasmódicos, diuréticos, sedantes (Chang y col., 2002). Algunas constituyentes como la epicatequina, hiperósido y ácido clorogénico de las flores y de los frutos son responsables de la captación de radicales libres (Özcan y col., 2005).

Uno de los usos de esta planta es ornamental, por el aroma de sus flores, cuyo olor es agradable y se percibe a mucha distancia, en parte por pequeñas cantidades de una esencia que contienen, trimetilamina (Font Quer, 1995; Tardío y col., 2002).

2.3. *Prunus spinosa* L. (endrino)

Es un arbusto que pertenece a la familia de las Rosáceas. Puede lograr el desarrollo de 2 metros de altura. Generalmente es espinoso, ramoso y caducifolio. La corteza de las ramas es pardo-grisácea (figura 5). Las ramillas laterales son grises y pubescentes en su juventud para luego pasar a pardo-oscuros y glabras, rematadas en una espina rígida. La tez de sus ramas viejas es de color grisáceo más o menos oscura. Las hojas son de 1,5 a 3,5 mm, caducas, casi elípticas, con bordes aserrados, de haz glabrescente o pubescente, sobre todo en el nervio medio y en los márgenes, con el envés más pálido y más o menos pubescente, sobre todo en los nervios y hacia la base. Tienen peciolo pubescente, de 1,5 cm de diámetro. Las flores son solitarias o en fascículos de 2-3, coetáneas respecto a las hojas nuevas o que las preceden. Tienen cinco pétalos de 4 a 8 mm, glabros, blancos, con unos quince estambres de cabecita amarillenta. El cáliz tiene cinco sépalos con forma aovada (figura 6). El fruto es de 10-15 mm, subgloboso u ovoide, azul oscuro o negro violáceo, pruinoso, con mesocarpo estrecho, de sabor ácido y áspero, y con endocarpo liso o algo rugoso, aquillado (figura 5 y figura 6) (Font Quer, 1995; Flora iberica 6, 1998; Tardío y col., 2002).

En endrino florece en marzo y abril, antes que le nazcan las hojas, pudiéndose prolongar hasta mayo en las montañas. Las flores se recolectan en primavera. Los frutos (endrinas) maduran en verano, recolectándose a finales de éste o al comenzar el otoño, a ser posible después de las primeras heladas, porque así el hielo los ha macerado y están más blandos (figura 5 y figura 6) (Font Quer, 1995; Tardío y col., 2002).



Figura 5. Rama y fruto de *Prunus spinosa* L. (Fotografía: J. Tardío)

Estos arbustos habitan en espinares, ribazos, setos, orlas y claros de bosque, riberas, bordes de camino, etc., a veces en laderas pedregosas; de preferencia en sustratos calizos, siendo más rara en sustratos silíceos, aunque se encuentra en todo tipo de sustrato. Se distribuye por casi toda la Península Ibérica, aunque es más frecuente en el centro y mitad septentrional, enrareciéndose su presencia hacia el sur. También se distribuye en las Islas Baleares aunque falta en Ibiza. Se extiende por casi toda Europa, noroeste de África y suroeste de Asia, oeste de Siberia, Cáucaso (Flora iberica 6, 1998; Tardío y col., 2002).

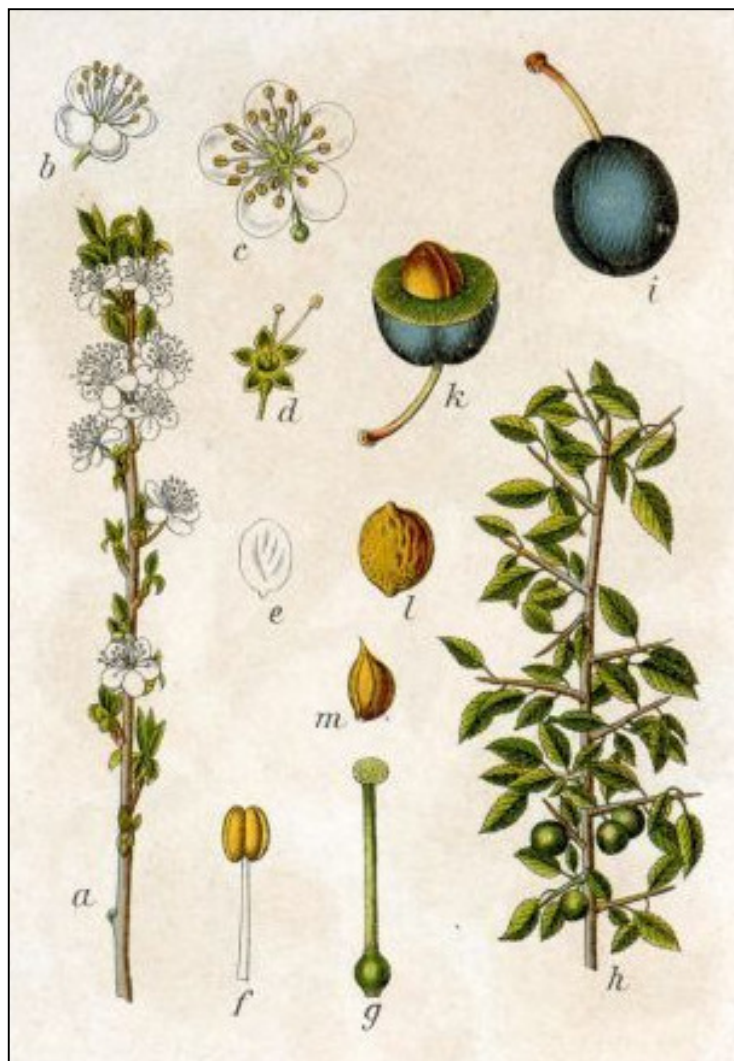


Figura 6. *Prunus spinosa*. Ilustración obtenida de Jacob Sturm, Johann Georg Sturm - Deutschlands Flora in Abbildungen (1796), www.biolib.de

Los frutos (endrinas) se comen crudos recién cogidos en el campo, aunque algunas personas los encuentran muy ácidos y ásperos en la boca, y por ello, son poco agradables, sobre todo si no están bien maduros. También se pueden consumir en conserva o sirven para la elaboración de licores. En la zona de Guadalajara por ejemplo, conservaban las endrinas en salmuera, como si fueran aceitunas, para comerlas posteriormente. Normalmente se consumen procesados, generalmente en mermeladas o maceradas con azúcar, miel, para obtener un licor digestivo utilizado para sus propiedades laxantes, astringentes, diuréticas y depurativas (Tardío y col., 2002; Tardío y col., 2006). Algunos autores (Jabłońska-Ryś y col., 2009) mostraron una capacidad antioxidante moderada en frutos de *P. spinosa* de Polonia, que son muy populares, ya sea crudos o procesados .

La corteza contiene taninos y se usa como febrífuga y para la fabricación de tinta. Las flores son diuréticas y suavemente laxantes, por eso se utilizan en la elaboración de tisanas (Flora iberica 6, 1998). Los frutos también se utilizan, sobre todo en Navarra, para preparar por maceración una bebida alcohólica anisada, el pacharán, que es tónico intestinal y más o menos astringente según el grado de madurez de los frutos. El pacharán es uno de los licores más populares en España, tanto el casero como producido comercialmente (Tardío y col., 2006).

También el endrino se usa como portainjerto de frutales de hueso, como ciruelos, albaricoqueros o melocotoneros (Tardío y col., 2002).

2.4. *Rubus ulmifolius* Schott (zarzamora)

Es un arbusto sarmentoso intrincado con tallos espinosos arqueados hacia abajo que pertenece a la familia de las Rosáceas. Las hojas son compuestas, generalmente tienen cinco folíolos, pero también podemos encontrar hojas con tres folíolos. Son digitadas, aserradas, pecioladas, de haz glabra, a veces pelosa (hasta 40 pelos por cm²), y envés blanco-tomentoso, y sin pelos simples (solo en las formas de umbría y en los híbridos es frecuente el envés heterótrico (distintas formas), e incluso glabro en las hojas jóvenes primaverales). El peciolo tiene de 6 a 10 acúleos (aguijones), que pueden variar de rectos y patentes a falciformes pero siempre tienen pelos estrellados y la base muy ancha. El folíolo terminal es obovado, oval u ovado cuyo tamaño es muy variable (en lugares muy secos y cálidos el tamaño de las hojas es mucho menor). La profundidad de la aserradura es de 1,5-2,5 mm. Las flores son de color rosado más o menos intenso, a veces blancas, en racimos. Los sépalos son blanco-tomentosos, inermes (sin espinas). Las anteras son de ordinario glabras, pero también pueden ser pelosas y el carpelo es peloso. El fruto es una pluridrupa, conocida como mora de zarza o zarzamora, formado por granitos, rojizos o negros, con jugos azucarados y con una única semilla cada uno (figura 7 y figura 8) (Flora iberica 6, 1998; Tardío y col., 2002).

Florece desde finales de mayo hasta el mes de agosto, en primavera y verano. La parte aprovechable son los brotes tiernos que se recolectan en primavera, y los frutos que maduran en verano, y se recolectan en verano y otoño (Tardío y col., 2002).



Figura 7. Fruto de *Rubus ulmifolius* Schott (Fotografía: J. Tardío)

Las zarzas habitan en claros y orlas de bosque (pinares, encinares, robledales, hayedos, etc.), bordes de camino, de arroyo, barrancos, linderos, etc. En general, en suelo más o menos húmedo, tanto silíceo como calizo, preferentemente en zonas más o menos cálidas y secas, a no demasiada altitud, en general a menos de 1500 metros de altitud. Es desplazada por otras especies conforme aumentan la altitud y la humedad y disminuye la temperatura. Se distribuye por toda la Península Ibérica y Baleares, escasea o falta en las regiones más secas del interior y del sureste. También habita en Italia, el noroeste de África y Macaronesia (Azores, Canarias y Madeira), y está siendo introducida en el norte y sur de América, Sudáfrica y Australia (Flora iberica 6, 1998; González-Barroso, 2000; Tardío y col., 2002).

Es una especie extremadamente poliforma de la que se han descrito numerosos taxones que se diferencian por la forma del foliolo terminal, por el color de los pétalos, por la presencia o no, de pelos simples en el eje floral, etc. Algunos autores enumeran hasta 102 taxones incluidos en esta especie, sin contar las formas híbridas. Dicha variabilidad puede ser debida a las condiciones ambientales y a la capacidad de esta especie de generar híbridos poco estables. Se han descrito numerosas sinonimias, entre ellas *R. fruticosus* (Flora iberica 6, 1998).

Los brotes tiernos se cortan a unos 15-20 cm del extremo, desde donde está tierno y se puede cortar bien; se pelan, y se suelen tomar crudos en el campo, pero tienen un sabor un poco ácido y, a veces, algo amargo, por ello, según algunas personas se comen cocidos al igual que los otros espárragos, en tortilla o con un huevo escalfado. De sus semillas se puede extraer un aceite rico en ácidos grasos linoleico y oleico cuya composición ha sido estudiada por Masson (2012). Las semillas Estos frutos tienen como

característica principal su especial fragilidad y carácter perecedero durante su recolección, manipulación y conservación en fresco (Coque y col., 1993). Las zarzamoras se comen como fruta silvestre, bien solas, con vino y azúcar, o sólo con azúcar. En algunos lugares, también se emplean para hacer mermelada (Tardío y col., 2002).

La presencia de compuestos bioactivos, como los compuestos fenólicos en las frutas de bayas silvestres, puede estar relacionada con sus actividades biológicas (Puupponen-Pimiä y col., 2005; Guerrero y col., 2010). Aunque esta fruta silvestre es de consumo popular en los lugares de origen, hoy en día, se está ampliando las zonas geográficas de consumo y se está diversificando su utilización, como fruto fresco y derivados, debido a sus múltiples aplicaciones en la industria alimentaria y pastelera, para la obtención de jarabes concentrados, congelados, conservas, esencias, confituras, salsas, compotas, mermeladas, gelatinas, néctares, licores, como base para producir vinos, brandy y otros (Roger, 1995).

Chessi (1994) indica que la zarzamora combate el dolor de garganta y la diarrea, mientras que Roger (1995) habla también de la utilidad de esta planta frente a la gastroenteritis, colitis, estados febriles, heridas y úlceras de la piel, siendo su frutos astringentes, depurativos y tónicos (Schnitzer, 1986).



Figura 8. Rama de *Rubus ulmifolius* Schott (Fotografía: J. Tardío)

3. Interés nutricional de los frutos comestibles

En la composición química general de las frutas, cabe destacar su elevado contenido acuoso y su casi inapreciable contenido graso, así como el hecho de ser buenas fuentes de vitaminas y elementos minerales. Su contenido de proteínas es bajo y dentro de su fracción hidrocarbonada hay que señalar el aporte de fibra alimentaria. Todo ello hace que su consumo sea imprescindible para conseguir una alimentación sana y equilibrada.

El **agua** es el componente mayoritario de las frutas frescas y su contenido depende de la disponibilidad de la misma por parte del tejido vegetal en el momento de efectuarse la recolección, de modo, que su contenido acuoso puede verse afectado por las oscilaciones diarias de temperatura, condiciones del suelo, etc. En cualquier caso se trata de contenidos elevados, que oscilan entre el 50% y 90% del peso total del fruto, lo que dificulta la conservación de estos alimentos durante un largo tiempo, haciéndolos un sustrato susceptible de contaminación fúngica.

Hidratos de carbono

Los carbohidratos constituyen más del 90% de la materia seca de los vegetales, siendo el grupo de componentes mayoritario de los frutos. Poseen muchas estructuras moleculares diferentes, tamaños y formas, y exhiben una gran variedad de propiedades físicas y químicas. Por otra parte, son susceptibles de modificaciones químicas y bioquímicas de gran interés para mejorar sus propiedades y para ampliar su uso.

En las frutas, esta fracción está formada por almidón, azúcares libres y fibra alimentaria. Nutricionalmente se pueden clasificar en disponibles (almidón y azúcares, que proporcionan energía para el funcionamiento del organismo) y no disponibles (fibra alimentaria).

Los carbohidratos disponibles más importantes de las frutas son los azúcares libres, alrededor de 12,4 g/100 g en la piña, 15,2 g/100 g en la uva, 20 g/100 g en el plátano. Estos contenidos incluyen fructosa, glucosa y sacarosa, más abundantes que en las hortalizas, y cuyo contenido aumenta con la maduración de los frutos (Lunn y Buttriss, 2007).

Según Requejo y Ortega (2000), el 50-60% de la energía obtenida a partir de la ingesta de alimentos debería provenir de los hidratos de carbono, y de ellos, menos del

10% debería corresponder a los hidratos de carbono sencillos (mono y disacáridos). Por otro lado, las ingestas recomendadas ó *Recommended Dietary Allowances* (RDAs), publicadas por el *Food and Nutrition Board* (FNB) del *Institute of Medicine* (*The National Academies*, EE.UU.) establece 130 g de carbohidratos al día como nivel de ingesta adecuada para adultos.

El Reglamento (UE) N° 1169/2011 del Parlamento Europeo y del Consejo de 25 de octubre de 2011 sobre la información alimentaria facilitada al consumidor indica los valores de referencia que deben emplearse en el etiquetado nutricional estableciendo como ingesta de referencia de hidratos de carbono para una dieta de adultos de 8400 KJ (2000 Kcal) de 260 g al día.

Respecto a los carbohidratos no disponibles, es importante destacar la presencia de **fibra**. El concepto de fibra alimentaria ha cambiado considerablemente en los últimos años. El término fibra alimentaria fue definido originariamente desde un punto de vista fisiológico-botánico por Hipsley en 1953 como el material no digerible, proveniente de las paredes celulares de los vegetales empleados como alimentos, que alcanza el colon con su estructura intacta constituyendo la mayor parte de las heces (Gray, 2006). No fue hasta 1972 en que diferentes investigadores enriquecieron esta definición con aspectos relacionados con la salud (Burkitt y col., 1972; Trowell, 1972). Así Trowell (1976) definió la fibra alimentaria como la suma de los polisacáridos y la lignina de los alimentos que son resistentes a la hidrólisis por las enzimas digestivas del hombre (Englyst y Cummings, 1986). Sin embargo, y partir de entonces, esta definición ha sufrido modificaciones debido a los diferentes enfoques y hallazgos de los efectos relacionados con la salud (De Vries, 2004; Lunn y Buttriss, 2007).

Buscando una definición más fisiológica la *American Association of Cereal Chemists* (AACC, 2001), define la fibra como “la parte comestible de los alimentos de procedencia vegetal o los hidratos de carbono análogos que son resistentes a la digestión y la absorción en el intestino delgado humano, con fermentación completa o parcial en el intestino grueso y capaz de promover efectos beneficiosos. Químicamente, la fibra dietética incluye polisacáridos, oligosacáridos, lignina y sustancias asociadas de las plantas. Fisiológicamente, la fibra dietética promueve efectos beneficiosos como el efecto laxante y/o la disminución de los niveles de colesterol y de glucosa de la sangre”. El Real Decreto 1669/2009, de 6 de noviembre, por el que se modifica la norma de etiquetado sobre propiedades nutritivas de los productos alimenticios, y el Reglamento

(UE) N° 1169/2011 define la fibra alimentaria como “los polímeros de hidratos de carbono comestibles con tres o más unidades monoméricas, que no son digeridos ni absorbidos en el intestino delgado humano; pueden estar presentes de modo natural en los alimentos tal como se consumen, o que se hayan obtenido a partir de materia prima alimenticia por medios físicos, enzimáticos o químicos y que tienen un efecto fisiológico beneficioso demostrado mediante pruebas científicas generalmente aceptadas, o sintéticos, siempre y cuando se demuestre que tienen un efecto fisiológico beneficioso”. Esta definición de fibra alimentaria ha tenido en cuenta el trabajo del *Codex Alimentarius* y la declaración relativa a la fibra alimentaria que realizó el 6 de julio de 2007 la Comisión técnica científica de productos dietéticos, nutrición y alergias (Comisión NDA) de la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA).

Dentro de este conjunto heterogéneo de moléculas, que conforman la fibra alimentaria, nos encontramos con las siguientes fracciones (Gray, 2006):

-Polisacáridos no almidón

-Celulosa: polisacárido lineal no ramificado formado por unidades de glucosa unidas por enlaces glucosídicos β -D-(1 \rightarrow 4), cuya función en los frutos es fundamentalmente estructural además de ser el mayoritario de la pared celular.

-Hemicelulosa: heteropolisacáridos con estructuras complejas que pueden contener glucosa, xilosa, monosa, galactosa, arabinosa, fucosa, ácido glucorónico y ácido galacturónico, en función de las distintas fuentes. Son el segundo grupo de biopolímeros más abundante en el reino vegetal, después de la celulosa.

-Polisacáridos pécticos: polímeros complejos del ácido α -(1 \rightarrow 4)-D-galacturónico (poliuronidos), unidos mediante enlace α -(1 \rightarrow 4), con un grupo carboxílico parcialmente metilado, y con posibles ramificaciones de galactosa, arabinosa y fucosa.

-Gomas o mucílagos: polisacáridos no almidón, pero a diferencia de la celulosa, hemicelulosa y sustancias pécticas, son polímeros no estructurales que están presentes en los alimentos vegetales, que no se disponen en la pared celular si no en el citoplasma celular.

-Oligosacáridos resistentes: no son digeribles por parte de las enzimas endógenas que hay en el tracto digestivo humano.

-Carbohidratos análogos: a este grupo pertenecen sustancias como almidón resistente a hidrólisis por amilasa, dextrinas indigeribles, carbohidratos sintéticos, etc.

-Lignina: No es un polisacárido, sino un polímero complejo formado por unidades de fenilpropano como los alcoholes coniferílico, p-cumarílico y sinapílico.

-Otras sustancias asociadas: glicoproteínas, ceras, cutina, suberina y compuestos fenólicos.

Los polisacáridos que constituyen la fibra alimentaria tienen gran importancia, tanto desde el punto de vista organoléptico (por contribuir a dar textura a los alimentos), como nutricional. Su ingesta en cantidades adecuadas produce efectos muy beneficiosos sobre el tracto digestivo, en la regulación del tránsito intestinal y como preventivo del cáncer de colon. Además, la fibra soluble (sustancias pécticas principalmente) influye sobre la lipidemia y la aterosclerosis en el hombre y animales y su presencia se ha asociado con una disminución del colesterol plasmático. También se ha visto que pueden contribuir a la prevención de trastornos intestinales como estreñimiento, diverticulitis y cánceres intestinales (Martínez y col., 1993; Flamm y col., 2001; Gray, 2006).

En el Real Decreto 1669/2009 y en el Reglamento (UE) N° 1169/2011 se especifica el valor energético medio para la fibra alimentaria en 8 KJ/g (2 Kcal/g). En dicho Real Decreto se hace alusión al informe de un taller técnico de la FAO titulado “Energía de los alimentos, métodos de análisis y factores de conversión” en el cual se indica que se considera fermentable el 70 por ciento de la fibra alimentaria de los alimentos tradicionales. A partir de dicha fermentación se pueden obtener algunas moléculas (como algunos ácidos) aprovechables como fuentes energéticas por algunas células del organismo.

Existen diferencias considerables entre las recomendaciones para el consumo de fibra dietética en todo el mundo. Hay una escasez de datos sobre los efectos de la fibra dietética en los niños y sólo unos pocos países han establecido recomendaciones de ingesta en la infancia. Con la excepción del Reino Unido, Países Bajos y los EE.UU., la

mayoría de los países no han hecho recomendaciones sobre la ingesta de fibra en la dieta durante la infancia (Gray, 2006).

El consumo medio del total de fibra dietética entre los países, es de 12 a 29 g por día (Gray, 2006). Las diferencias en estos valores pueden ser debidas a las diferentes formas en las que se obtiene la ingesta diaria de referencia, a los diferentes métodos analíticos utilizados y a la distinta utilización del concepto de fibra dietética en los diferentes países.

Pese a la gran evidencia de los beneficios de la fibra para nuestro cuerpo, la población española tiene déficit de fibra, siendo el consumo más alto en las comunidades del norte de España, en comparación con las del sur, el este y las Islas Baleares. Esta tendencia normalmente comienza en la infancia y continúa durante la vida adulta. En España, la ingesta media de fibra según el estudio EnKid es de 18,5 g/día y 7,8 g/1.000 Kcal en hombres de 18 a 24 años, y de 15,5 g/día y 8,3 g/1.000 Kcal en mujeres de la misma edad. La mayor parte procede de cereales (43%), verduras y hortalizas (33%), frutas frescas (19%), legumbres (4%) y frutos secos (1%). Desde 1964, cuando la ingesta era muy satisfactoria (27,5 g/día), estos valores han ido disminuyendo lenta y progresivamente. Datos recientes de consumo de fibra en nuestro país muestran una ingesta muy inferior a la recomendada, en el año 2009 era de 19,2 g/día (Ruiz-Roso y Pérez-Olleros, 2010).

La EFSA estableció en el año 2010 valores dietéticos de referencia para el consumo de nutrientes. En relación a la fibra estableció que un consumo diario de 25 g es adecuado en adultos (mayores de 18 años). Ruiz-Roso, (2012) establece que el papel de la fibra dietética en la función intestinal es el criterio que se ha utilizado para establecer las recomendaciones. Se ha considerado que una ingesta de 25-30 g/día de fibra (10-14 g/1.000 Kcal) de diferentes fuentes es la cantidad necesaria para una función intestinal adecuada en adultos, asociándose con un peso de heces de >150 g/día (70% de humedad), un tiempo de tránsito de dos a tres días y una frecuencia de defecación de una vez al día.

Según el FNB, las RDAs de fibra en EE.UU. son de 38 g/día para hombres y 25 g/día para mujeres de 19 a 50 años (Trumbo y col., 2002).

Las frutas presentan niveles de fibra que oscilan entre 1,6 g/100 g (naranja y pomelo), 2,02 g/100 g (manzana), 2,12 g/100 g (kiwi), 4,68 g/100 g (frambuesa), 4,9 g/100 g (arándano), 6,78 g/100 g (grosella negra) y 23,7 g/100 g los frutos de *Rosa*

canina L., por lo que en muchos casos podrían ser consideradas como buenas fuentes de fibra en la dieta (Souci y col., 2008).

Proteínas

Los aminoácidos, péptidos y proteínas son componentes importantes de los alimentos. Constituyen el principal componente estructural de las células y tejidos del organismo y son indispensables para su adecuado funcionamiento. La diversidad funcional de las proteínas se debe fundamentalmente a su composición química, siendo polímeros muy complejos formados por hasta 20 aminoácidos distintos. Nueve de ellos deben aportarse por la dieta (no pueden ser sintetizados por el ser humano) y son llamados esenciales. Por un lado, proporcionan los elementos necesarios para la síntesis proteica. Por otro, los aminoácidos y péptidos contribuyen directamente al sabor de los alimentos y son precursores de los componentes aromáticos y las sustancias coloreadas que se forman mediante reacciones térmicas y/o enzimáticas que ocurren durante la obtención, preparación y almacenamiento de los mismos. Las propiedades funcionales de las proteínas (capacidad para formar o estabilizar geles, espumas, masas, emulsiones y estructuras fibrilares) en los alimentos están relacionadas con sus características estructurales y físico-químicas (Belitz y Grosch, 1997; Aranda y Aparicio, 2013).

La cantidad de proteína de las frutas es baja, oscilan entre 0,34 g/100 g (manzana), 0,6 g/100 g (pomelo), 0,68 g/100 g (uva), 0,9 g/100 g (guinda y cereza dulce), 1,13 g/100 g (grosella roja) y 1,30 g/100 g (frambuesa) (Souci y col., 2008). La mayor parte de ellas desempeñan papeles funcionales y no de reserva como ocurre en los cereales y los frutos secos; además muchas son enzimas (Wills y col., 1999).

El Reglamento (UE) N° 1169/2011 indica como ingesta de referencia de proteínas para una dieta de adultos de 8400 KJ (2000 Kcal) de 50 g/día. Además indica que el valor energético medio para las proteínas es de 17 KJ/g (4 Kcal/g), que puede ser utilizado en ciertas circunstancias fisiológicas (alto desgaste energético) o patológicas (desnutrición) (Trumbo y col., 2002; Oliveira y Gonzalo, 2007).

Grasa

Los lípidos constituyen un grupo diverso de compuestos, generalmente solubles en disolventes orgánicos pero con escasa solubilidad en agua. Son los componentes

principales del tejido adiposo y, junto con los carbohidratos y proteínas, constituyen los principales componentes estructurales de las células vivas, formados en su mayoría por ésteres de glicerol y ácidos grasos. Los lípidos de los alimentos suelen designarse como grasas o aceites, en función de su estado físico, sólido o líquido a temperatura ambiente, aunque ambos términos son frecuentemente intercambiables.

Los lípidos de los alimentos exhiben propiedades físicas y químicas singulares. Su composición, estructura cristalina, sus propiedades de fusión y su capacidad de asociación con el agua y otras moléculas no lipídicas ofrecen especial importancia en relación con sus propiedades funcionales en numerosos alimentos. Durante el procesado, el almacenamiento y la manipulación de los alimentos, los lípidos sufren complejos cambios químicos y reaccionan con otros constituyentes, produciendo numerosos compuestos unos favorables y otros desfavorables para la calidad del alimento. Los lípidos de la dieta juegan un papel importante en la nutrición. Suministran calorías y ácidos grasos esenciales, vehiculan vitaminas y mejoran la sensación bucal de los alimentos, pero durante décadas han venido siendo objeto de controversia con respecto a su toxicidad, su contribución a la obesidad y al riesgo de sufrir ciertas enfermedades (Nawar, 2000).

Según el Reglamento (UE) N° 1169/2011 las grasas son una fuente concentrada de energía, algo más de dos veces superior al de las proteínas y carbohidratos, 37 KJ/g (9 Kcal/g). Además, ese mismo Reglamento (UE) N° 1169/2011 indica como ingesta de referencia de grasa total para adultos de 8400 KJ (2000 Kcal), 70 g/día, de los cuales los ácidos grasos saturados deberían ser como máximo de 20 g/día.

Una dieta sin exceso de grasa y con predominio de las grasas de origen vegetal se considera un factor positivo en la lucha contra las enfermedades coronarias; siendo ésta es una de las razones por las que se recomienda incluir las frutas y hortalizas en la dieta (Wills y col., 1999).

De acuerdo con estas menciones, la mayoría de las frutas podrían utilizar la denominación bajo contenido de grasa y sin grasa puesto que muchas no superan los 3 g por 100 g del alimento y en algunos casos no superan el 0,5 g de grasa por 100 g (Souci y col., 2008). También hay que tener en cuenta que las semillas tienen un mayor contenido de grasa que los frutos, por los lípidos que se acumulan en el embrión. Por ello, el contenido graso de los frutos que contienen pequeñas semillas comestibles, puede ser más elevado.

En algunos frutos encontramos valores que oscilan entre 0,18 g/100 g (plátano), 0,2 g/100 g (naranja), 0,28 g/100 g (uva), 0,30 g/100 g (frambuesa), 0,4 g/100 g (fresa), 0,58 g/100 g (manzana) y 1 g/100 g (zarzamora) (Souci y col., 2008).

Elementos minerales

Los minerales son micronutrientes (se necesitan en bajas cantidades) que desempeñan funciones estructurales y/o metabólicas esenciales y específicas. La dieta debe aportarlos en cantidades suficientes, pero no excesivas, para cubrir sus requerimientos y en forma disponible para que las necesidades puedan ser satisfechas; es decir, en una forma utilizable y acompañados de otros componentes que permitan su absorción y correcta metabolización y función. Por otra parte, deben evitarse cantidades excesivas, superiores a los límites tolerables, porque los mecanismos fisiológicos para eliminarlos son limitados y además pueden interferir entre sí, por lo que es importante mantener un equilibrio entre la ingesta de minerales en la dieta.

Los elementos químicos principales o macroelementos que se llaman así por estar en mayor concentración en los alimentos (con respecto a otros minerales) incluyen el calcio, el magnesio, el sodio y el potasio. Los elementos químicos traza o microelementos que se llaman así por estar en menor concentración en los alimentos, e incluyen el hierro, cobre, manganeso y zinc. Estos elementos minerales mayores y elementos traza están involucrados en diversos procesos fisiológicos y bioquímicos que son importantes en los seres humanos al afectar el agua y el equilibrio electrolítico, catálisis metabólicas, la unión del oxígeno, y funciones de las hormonas y son factores importantes para la formación de hueso y la membrana (Nile y Park, 2014).

Los requerimientos humanos de minerales esenciales oscilan entre unos pocos microgramos diarios y 1 g/día, según las RDAs. Si la ingesta es baja durante un cierto tiempo, aparecerían los signos de carencia e inversamente, si la ingesta es demasiado elevada puede producirse toxicidad. Así, la falta de calcio en la dieta está directamente relacionada con la aparición de osteoporosis; el magnesio es un micronutriente antioxidante necesario para la actividad de la enzima superoxidodismutasa; el hierro previene anemias causadas por malnutrición y mala absorción del mismo; y el zinc como estimulador de la respuesta inmune. Afortunadamente, en la mayoría de los minerales, el intervalo de ingesta segura es bastante amplio, de manera que tanto las carencias como la toxicidad son relativamente raras, suponiendo que se consuma una dieta variada.

Las frutas aportan minerales que son importantes para la salud, en especial el calcio, magnesio y hierro. Además, algunos elementos minerales que forman parte de las frutas, tales como el hierro, cobre, zinc y selenio funcionan como cofactores enzimáticos (Clark y col., 1996; Lampe 1999; Martínez y col., 2001^a). Hay que tener en cuenta que la absorción de estos minerales está influida por diversas sustancias orgánicas. La absorción del calcio se ve favorecida por la vitamina D, y la del hierro por la vitamina C, aunque también hay que tener en cuenta que estos contenidos de minerales no se corresponden a las cantidades que posteriormente serán absorbidas en el tracto digestivo humano, ya que la presencia de fitatos, oxalatos, así como la fracción de fibra alimentaria presentes en algunos frutos y hortalizas puede reducir su absorción (Claye y col., 1998).

La cantidad de elementos minerales en las frutas silvestres comestibles es muy variable, ya que depende de numerosos factores, como pueden ser la especie, tipo de suelo, forma de cultivo, condiciones climatológicas, etc. Muchos frutos son ricos en potasio, calcio, magnesio, fósforo, aluminio, hierro, cobre, manganeso. De los elementos minerales, hay que destacar, tanto en los frutos silvestres como en los convencionales, el alto contenido de potasio que suele ser más elevado que el de sodio, y el contenido de calcio, mayor que el de magnesio, aunque estos dos últimos, en algunos casos, se encuentran en proporción similar como es el caso de la piña o la manzana (Souci y col., 2008). Del contenido de microelementos en los frutos silvestres y convencionales, en general, el más abundante es el hierro, aunque en algunos casos, como en la zarzamora y arándano, se ve superado por el manganeso (Souci y col., 2008; DTU Food, 2009).

Vitaminas

El término vitaminas engloba una serie de compuestos orgánicos responsables de diversas actividades biológicas en el organismo. El organismo humano no las sintetiza (o lo hace en cantidades insuficientes) y por lo tanto, depende de la alimentación para obtenerlas. En pequeñas cantidades, actúan en las células como cofactores enzimáticos, o como coenzimas, donde son necesarias para desarrollar la función catalítica correspondiente. Por esta vía, los sistemas enzimáticos desarrollan las reacciones metabólicas específicas, necesarias para el funcionamiento normal.

Tradicionalmente, las vitaminas se clasifican, atendiendo a su solubilidad, en liposolubles (vitaminas A, D, E, K) e hidrosolubles (vitamina C y vitaminas del grupo B (B₁, B₂, niacina, ácido pantoténico, biotina, B₆, B₁₂ y fólico)). Las vitaminas, junto con

algunos minerales, son micronutrientes y se caracterizan por las pequeñas cantidades en que se encuentran en la dieta, pero que sin embargo, son clave para un óptimo metabolismo de los macronutrientes, y por el papel interdependiente que muchos de ellos presentan en el metabolismo y funciones del organismo. El consumo deficiente, que conduce en su forma ligera a hipovitaminosis y en su forma grave a avitaminosis, puede deberse a un aporte deficiente en los alimentos o también a una alteración de la absorción, a situaciones de estrés o enfermedad.

Las frutas contienen una gran cantidad de vitaminas A, C y E, y vitaminas del complejo B. Estas vitaminas ayudan a potenciar el sistema inmunológico y reducir la inflamación. También se consideran antioxidantes, que ayudan a combatir los efectos del estrés oxidativo que conducen a las enfermedades crónicas tales como enfermedad cardíaca, diabetes y ciertos cánceres (Olmedilla y Granado, 2013).

La **vitamina C** es probablemente la vitamina más abundante en las frutas frescas. Se trata de una vitamina hidrosoluble que no se almacena en el cuerpo durante un largo periodo de tiempo, sino que se elimina en pequeñas cantidades a través de la orina. Por ello, es importante ingerirla diariamente puesto que es más fácil que se agoten sus reservas. La vitamina C representa un sistema redox en los alimentos que consiste en 2 isómeros: el ácido ascórbico (AA) en el estado reducido y el ácido dehidroascórbico (ADHA) en el estado oxidado (figura 9). Ambas formas son interconvertibles entre sí, siendo la forma reducida la que se presenta principalmente en las frutas y hortalizas. El ADHA puede hidrolizarse irreversiblemente a ácido diceto-2,3-gulónico, sin actividad vitamínica (Gregory, 2000; Nyssonen, 2000). El AA es muy sensible a la oxidación debido a su agrupamiento en diol, especialmente cuando la reacción está catalizada por iones metálicos, como Cu^{+2} y Fe^{+3} . El calor, la luz, así como otros factores (pH alcalino, concentración de oxígeno y actividad del agua) influyen poderosamente en la velocidad de reacción, acelerando el proceso.

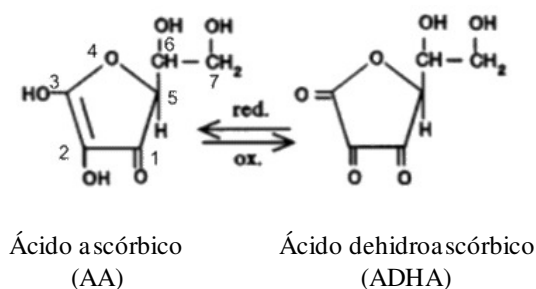


Figura 9. Estructuras químicas de la vitamina

El AA es altamente biodisponible y un importante antioxidante hidrosoluble, que evita la alteración de estructuras celulares. Además, estimula la función inmune, ya que es transportada en los linfocitos y neutrófilos y aumenta la actividad de enzimas detoxificadoras de hepatocitos (Halliwell, 2001; Martínez y col., 2001^a; Martínez y col., 2001^b; Schlueter y Johnston, 2010). El consumo elevado de vitamina C se ha asociado con una disminución del riesgo de ciertos tipos de cáncer, particularmente de la faringe, cavidad oral, esófago, pulmón y estómago (Schlueter y Johnston, 2010). Las propiedades antioxidantes se deben sólo a su forma reducida que puede ser destruida durante el procesado (Khaw y col., 2001). La actividad antioxidante del ácido ascórbico es superior a la de la vitamina E y el β -caroteno, por lo que podría contribuir a la prevención de ciertos tipos de cáncer y enfermedades cardiovasculares. También participa en la formación del colágeno del tejido conectivo, por lo que es esencial para el correcto desarrollo de ligamentos, tendones, piel, huesos, etc. y favorece la absorción de hierro (Halliwell, 2001; Blanco-Rojo, 2011; Vaquero y Navarro, 2013).

Las RDAs de vitamina C están en torno a 75-90 mg/día para mujeres u hombres adultos respectivamente (Trumbo y col., 2002).

El contenido de vitamina C en los frutos es muy variable, dependiendo de la estación del año, fertilidad del suelo, del tiempo y de las condiciones en que se realiza su almacenamiento tras su recolección. Las frutas son una importante fuente de AA con contenidos de 10-200 mg/100 g, muy influenciados por varios factores, entre ellos, la especie, la variedad, el cultivo, el clima, las condiciones meteorológicas, la madurez, la región, el tiempo de almacenamiento y las condiciones (Souci y col., 2008).

Carotenoides

Los carotenoides son los pigmentos de los vegetales, que les dan colores rojo, anaranjado o amarillo. Pueden dividirse en carotenos (α -caroteno, β -caroteno y licopeno) que tienen estructura hidrocarbonada y en xantofilas (luteína, zeaxantina y criptoxantina) cuya estructura contiene grupos hidroxilo, metoxi, carboxi, ceto o epoxi. Tras su absorción y metabolización β -caroteno y α -caroteno, entre otros, se transforman en retinoides (retinol, retinal y ácido retinoico), que tienen acción sobre la visión, por lo que se conocen como carotenoides con actividad pro-vitamina A. El β -caroteno posee la mayor actividad pro-vitamina A debido a sus dos anillos β -ionona (Gross, 1991; Tur Mari, 2013), y en el organismo se puede metabolizar formando retinol. Así, los Equivalentes de

Actividad de Retinol (EAR) permiten estimar la actividad pro-vitamina A de los carotenoides, mediante la equivalencia de 12 μg de β -caroteno o 24 μg de otros carotenoides con 1 μg de retinol (Mahan y Escott-Stump, 2009).

La mayoría de los carotenoides se encuentran en la naturaleza con todos sus dobles enlaces en configuración *trans*, aunque también pueden encontrarse como isómeros *cis* en pequeña cantidad. En las plantas superiores, los carotenoides de los cloroplastos están a menudo enmascarados por los pigmentos de clorofila más dominantes. En el otoño, cuando los cloroplastos se descomponen durante la senescencia de las plantas, se hace evidente el color amarillo-naranja de los carotenoides. Desde hace varias décadas se sabe que los carotenoides juegan funciones importantes en la fotosíntesis y fotoprotección de los tejidos vegetales. El papel fotoprotector de los carotenoides se debe a su capacidad para fijar e inactivar las especies reactivas del oxígeno formadas por exposición a la luz y al aire (Gross, 1991).

Se estima que los carotenoides pro-vitamina A presentes en frutas y hortalizas proporcionan el 30-100% de las necesidades de vitamina A de las poblaciones humanas. El carotenoide hallado más frecuentemente en los tejidos vegetales es el β -caroteno, que a bajas dosis y combinado con vitaminas C y E, ha mostrado una cierta protección frente a procesos neoplásicos en fumadores (Tur Mari, 2013). Este carotenoide también se utiliza como colorante de los alimentos. Tanto las formas naturales como las sintéticas se pueden añadir a los productos alimenticios como aditivo alimentario.

Son muchos los factores que influyen en el contenido de carotenoides de las plantas. En algunas frutas, la maduración puede ocasionar cambios drásticos de los carotenoides. La luz estimula la biosíntesis de carotenoides, por lo que el aumento a la exposición solar aumenta su concentración. Otros factores que alteran la presencia y cantidad de carotenoides son el clima y las condiciones de cultivo (Goodwin, 1971).

En cuanto a las recomendaciones, la Organización Mundial de la Salud (OMS) actualmente recomienda de 4-6 mg/día de β -caroteno (Williamson, 1996), mientras que el FNB recomienda una ingesta diaria de 0,7-0,9 mg EAR/día, para mujeres u hombres adultos respectivamente, que pueden ser obtenidos a partir de β -caroteno, entre otros carotenoides (Trumbo y col., 2002).

Compuestos fenólicos

Los compuestos polifenólicos engloban a un amplio grupo de compuestos bioactivos, producto del metabolismo secundario de las plantas (Manach y col., 2004; Cheynier, 2012). Se caracterizan por poseer anillos aromáticos y dobles enlaces conjugados a partir de los cuales ejercen su acción antioxidante. Están generalmente involucrados en la defensa contra la radiación ultravioleta o agresión de agentes patógenos (Manach y col., 2004).

También pueden aparecer en formas conjugadas (glicólidos) con uno o varios restos de azúcares unidos a grupos hidroxilo o directamente al anillo aromático, y también pueden encontrarse asociados a otros compuestos (Manach y Donovan, 2004).

En función del número de anillos fenólicos que contienen y de los elementos estructurales que se unen a estos anillos podemos diferenciar dos grupos principales de polifenoles (Scalbert y Williamson, 2000):

-No flavonoides: fenoles simples, taninos hidrolizables, ácidos benzoicos, acetofenonas y ácidos fenilacéticos, ácidos cinámicos, cumarinas, benzofenonas, xantonas, estilbenos, chalconas, ligninas y secoiridoides.

-Flavonoides: están formados por dos anillos aromáticos que están unidos entre sí por tres átomos de carbono que forman un anillo heterocíclico oxigenado. Estos compuestos se diferencian según el número y localización de los grupos hidroxilos, la acilación y/o glucosilación de estos grupos, el grado de insaturación, la existencia de esteroisómeros, etc. A su vez están divididos en subclases: flavonas, flavanonas, isoflavonas, flavonoles, flavanoles (catequinas y proantocianidinas) y antocianidinas.

Otra clasificación de los compuestos fenólicos atiende a su solubilidad y capacidad de extracción (Saura-Calixto y col., 2007; Arranz y col., 2010):

-Los **polifenoles extractables** pueden dividirse según su estructura química en moléculas simples como son los ácidos fenólicos, que a su vez pueden encontrarse libres o esterificados, en flavonoides y en otras estructuras más complejas que a su vez se subdividen en proantocianidinas de bajo peso molecular (oligómeros de catequina y epicatequina) y taninos hidrolizables. Son de peso molecular bajo o medio (de monómeros a decámeros).

-Los **polifenoles no extractables** son proantocianidinas de alto peso molecular o también llamados taninos condensados. También incluyen taninos hidrolizables, que

pueden dividirse a su vez en galotaninos si la unidad monomérica es el ácido gálico o su dímero de condensación, el ácido hexahidroxidifénico (dímero del ácido gálico), y en elagitaninos si es el ácido elágico y polifenoles hidrolizables (ácidos benzoicos y ácidos cinámicos) que se unen a estructuras más complejas mediante enlaces glicosídicos. Los polifenoles no extraíbles son compuestos con un peso molecular elevado o polifenoles de bajo peso molecular asociados a los componentes de la matriz de la fibra dietética y compuestos indigeribles de la dieta o que permanecen en los residuos de la extracción empleada. También pueden quedar atrapados en la matriz del vegetal sin que puedan acceder los disolventes.

Las principales fuentes de compuestos polifenólicos son frutas y bebidas, como el vino y el té y en menor proporción verduras, cereales y leguminosas. Algunos compuestos fenólicos están muy extendidos, mientras que otros son específicos de ciertas familias de plantas o se encuentran sólo en ciertos órganos de las mismas o en ciertas etapas de desarrollo. La diversidad de las estructuras está relacionada con una variedad de propiedades, asociada a roles específicos en las plantas, y por lo tanto, su distribución específica. Por ejemplo, las antocianinas son pigmentos de los órganos de la planta azul y rojo y se encuentran en flores y frutas maduras y juegan un papel en la atracción de procesos involucrados en la polinización y en la difusión de la semilla. También son muy comunes en las hojas jóvenes en los que podrían ejercer un efecto disuasorio contra insectos herbívoros. Los flavonoides protegen tejidos de las plantas contra la radiación ultravioleta, mientras que los taninos condensados y los taninos hidrolizables pueden participar en defensa de las plantas contra los herbívoros, hongos y virus, presumiblemente, debido a sus propiedades curtientes de proteínas, y se encuentran en la mayoría de los tejidos de las plantas antes de las fases de desarrollo (Cheynier, 2012).

En el cuadro 2 podemos destacar algunos de los compuestos fenólicos más importantes presentes en las frutas, y la figura 10 ilustra las estructuras químicas de algunas familias de compuestos fenólicos como son los ácidos fenólicos, flavonoles y antocianidinas.

Cuadro 2. Compuestos fenólicos en frutos y sus fuentes dietéticas (Cámara y col., 2011)

Fenoles	Ejemplos	Fuentes dietéticas
Ácidos benzoicos	Ácido elágico Ácido gálico	Fresas Grosellas Granada
Ácidos hidroxicinámicos	Ácido cafeico Ácido clorogénico S-sinapil-L-cisteína	Tomate Piña
Flavonoles	Quercetina Rutina Miricetina	Pera Manzana Uva Tomate
Flavonas	Apigenina Luteolina	Dátiles Naranja
Flavanonas	Eriocitrina Naringenina Hesperidina Narirutina	Frutas cítricas Limón Naranja Pomelo
Flavanoles	Catequina Epicatequina	Albaricoque Kiwi Melocotón Manzana Uvas
Antocianidinas	Cianidina Delfinidina	Frutos rojos Moras Fresas Arándanos

Dentro de los **ácidos fenólicos** se pueden distinguir derivados del ácido benzoico y derivados del ácido cinámico. En general, el contenido de ácidos hidroxibenzoicos en las plantas comestibles es muy bajo, con la excepción de ciertas frutas rojas, rábano negro y cebollas, que pueden tener concentraciones de varias decenas de mg/Kg de peso fresco. El ácido gálico, uno de los más importantes dentro de los ácidos hidroxibenzoicos, es un potente antioxidante que se encuentra en las bayas, té negro y vino tinto (Nile y Park, 2014). El ácido elágico (ácido digálico) es un componente importante de algunas frutas, especialmente frambuesas, fresas y moras, que presentan una concentración de este ácido dos veces mayor que en la mayoría de otras frutas (Daniel y col., 1989; Clifford y Scalbert, 2000). Además, los ácidos hidroxibenzoicos son componentes de estructuras complejas, tales como taninos hidrolizables (galotaninos en mangos y elagitaninos de frutos rojos como las zarzamoras, las frambuesas y las fresas). Debido a que estos ácidos hidroxibenzoicos, libres y esterificados, se encuentran en sólo

unas pocas plantas consumidas por los seres humanos, no han sido ampliamente estudiados.

Los ácidos hidroxicinámicos son más comunes que los ácidos hidroxibenzoicos y consisten principalmente en p-cumárico, cafeico, ferúlico y ácido sinápico. Estos ácidos se encuentran raramente en forma libre, excepto en los alimentos procesados que han sido sometidos a congelación, esterilización o fermentación. Las formas unidas están glicosiladas y son derivados o ésteres del ácido quínico, ácido shikímico y ácido tartárico. El ácido cafeico y el ácido quínico se combinan para formar el ácido clorogénico, que se encuentra en muchos tipos de frutas y en altas concentraciones en el café. El ácido cafeico, libre y esterificado, es generalmente el ácido fenólico más abundante y representa entre el 75 y 100% del contenido total de ácidos hidroxicinámicos de las frutas (Rice-Evans y col., 1997; Manach y col., 2004).

Las frutas que tienen mayor contenido de derivados del ácido hidroxicinámico son los arándanos, kiwis, ciruelas, cerezas y manzanas que contienen entre 0,5-2 g/Kg de peso fresco. Los ácidos hidroxicinámicos se encuentran en todas las partes de la fruta, aunque las concentraciones más altas se observan en las partes exteriores las mismas. Generalmente, disminuyen durante el curso de la maduración, pero las cantidades totales aumentan a medida que la fruta aumenta de tamaño (Manach y col., 2004).

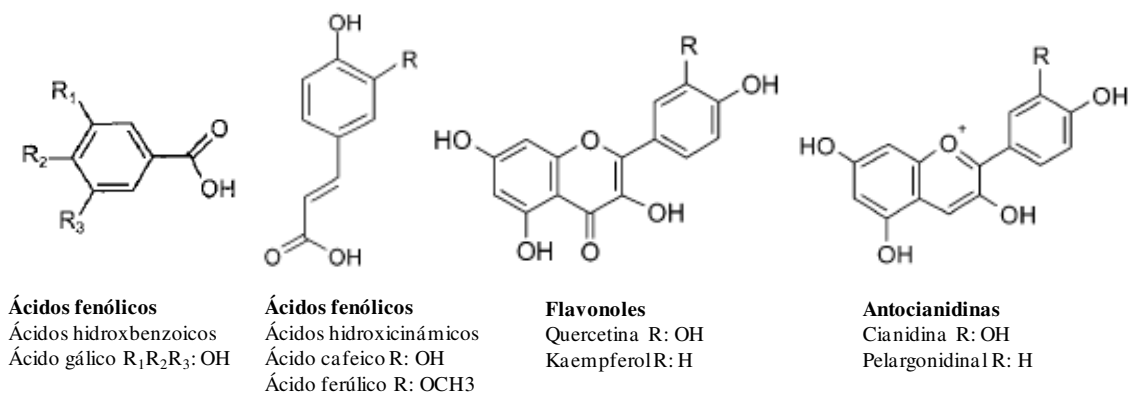


Figura 10. Ejemplos de algunas estructuras químicas de compuestos fenólicos (Manach y col., 2004)

Los **flavonoles** son los flavonoides más ubicuos en los alimentos, siendo los más representativos la quercetina y el kaempferol. Las fuentes más ricas son frutas como los arándanos y verduras como las cebollas, la col rizada, el puerro y el brócoli, así como el

vino tinto y el té. Estos compuestos están presentes en formas glicosiladas, muy a menudo con restos de glucosa o ramnosa, pero otros azúcares también pueden estar implicados como la galactosa, arabinosa, xilosa o el ácido glucurónico. Las frutas a menudo contienen entre 5 y 10 diferentes glucósidos de flavonoles. Éstos se acumulan en el exterior y en tejidos aéreos (piel y hojas), ya que su biosíntesis es estimulada por la luz. Existen marcadas diferencias en la concentración entre piezas de fruta dentro del mismo árbol e incluso entre los diferentes lados de una misma pieza, en función de la exposición a luz solar (Manach y col., 2004). Los flavonoles derivados de la quercetina son abundantes en frutas y verduras, como las frambuesas. Este compuesto ha sido usado en medicina popular como remedio contra la gripe, diurético y antirreumático. Actualmente, se sabe que la quercetina es un potente antioxidante capaz de inhibir la agregación plaquetaria *in vitro*, y con potenciales propiedades anticancerígenas (Nile y Park, 2014).

Las **antocianinas** son un subgrupo de flavonoides que se encuentran comúnmente en la naturaleza. Están ampliamente distribuidos en frutas y verduras, como las moras, frambuesas, arándanos, fresas, grosellas, bayas de saúco, uva, arándanos rojos, repollo, berenjenas, rábanos rojos y espinacas, aunque son más abundantes en frutas. Son pigmentos disueltos en la savia vacuolar de los tejidos epidérmicos de flores y frutas, a los que aportan un color rosa, rojo, azul o color púrpura (Mazza y Maniati, 1993; Määttä-Riihinen y col., 2004). Existen diferentes formas químicas, de estabilidad variable. La cianidina es la antocianidina más común en los alimentos, siendo su contenido generalmente proporcional a la intensidad del color, y pudiendo alcanzar valores de hasta 2-4 g/Kg peso fresco en moras o grosellas negras. Estos valores aumentan a medida que la fruta madura. Las antocianinas se encuentran principalmente en la piel, excepto en ciertos tipos de frutos rojos, en los que también se producen en pulpa y hueso (cerezas y fresas) (Manach y col., 2004). Las antocianinas más comunes en frutas de color rojo o morado son los glicósidos de cianidina, seguidos por los glicósidos de delphinidina (Kähkönen y col., 2001).

Los compuestos fenólicos en una dieta rica en frutas y verduras han atraído la atención de los investigadores debido a sus propiedades protectoras de la salud, que incluyen la disminución del riesgo de enfermedad cardiovascular, cáncer u otras situaciones asociadas con el proceso de envejecimiento (Vasco y col., 2009).

Algunos estudios han demostrado que muchos constituyentes polifenólicos dietéticos derivados de plantas son antioxidantes *in vitro* incluso más eficaces que las vitaminas E o C, y por lo tanto pueden contribuir significativamente a los efectos protectores *in vivo* (Rice-Evans y col., 1997).

Los flavonoides tiene una amplia gama de la diversidad biológica de los efectos *in vitro*, incluyendo la actividad antioxidante como captadores de radicales y su papel beneficioso en la salud humana por sus propiedades antiinflamatorias, antialérgicas, antiulcerosas, propiedades antibióticas y anticancerígenas ampliamente descritas (Bravo, 1998; Scalbert y col., 2002; Mert y col., 2007; Nile y Park, 2014). Una función importante de los flavonoides en las plantas y los seres humanos es la protección contra el estrés oxidativo promovido por radicales libres.

Actividad antioxidante

Los **antioxidantes** ayudan a los organismos a vencer el estrés oxidativo causado por los radicales libres. Los radicales libres son sustancias químicas que contienen uno o más electrones desapareados, muy inestables y altamente reactivas, y que pueden causar daños a otras moléculas por la extracción de electrones para alcanzar la estabilidad (Sharif Ali y col., 2008). Distintos estudios de investigación dedicados a este tema indican que los radicales libres causan daño oxidativo fundamentalmente en los lípidos, proteínas, glúcidos, enzimas y ácidos nucleicos, lo que puede desencadenar algunas enfermedades (Prior y col., 1998; Fang y col., 2002; Cámara y col., 2011). El proceso oxidativo más frecuente en nuestro organismo es el que tiene lugar sobre los ácidos grasos insaturados, constituyentes de la membrana lipoproteica celular; este mismo proceso es también responsable del deterioro progresivo que sufren los alimentos cuando se produce el enranciamiento de las grasas (Fang y col., 2002).

La formación de radicales libres puede deberse a causas endógenas o exógenas (ambientales, nutricionales o farmacológicas) (Halliwell, 1994). Los radicales libres, también llamados especies reactivas del oxígeno (EROS), tales como el anión superóxido, el peróxido de hidrógeno y los radicales hidroxilo se producen continuamente en el cuerpo humano, tanto en condiciones fisiológicas, patológicas como normales. Las EROS están reguladas por la superóxido endógeno dismutasa, el glutatión, la peroxidada y la catalasa, debido a un exceso de producción de especies reactivas, inducida por la exposición a oxidantes externos o a un fallo en los mecanismos de

defensa. Por tanto, en determinadas situaciones, la utilización del oxígeno por las células da lugar a la generación de radicales libres de forma descontrolada, lo que se conoce con el nombre de estrés oxidativo (Cámara y col., 2011). Es por ello, que las células desarrollan una serie de sistemas antioxidantes endógenos, de defensa frente a su acción.

Los antioxidantes, que se encuentran de forma natural en el organismo y en algunos alimentos, son sustancias que tienen la capacidad de inhibir la oxidación causada por los radicales libres, actuando a nivel intracelular y otros en la membrana de las células, siempre en conjunto para proteger a los diferentes órganos y sistemas. Por ello podemos decir que existen dos tipos de antioxidantes:

-Endógenos: son los mecanismos enzimáticos del organismo (catalasa, glutatión peroxidasa, glutatión, superóxidodismutasa y la coenzima Q). Algunas enzimas necesitan cofactores metálicos como cobre, selenio, zinc y magnesio para poder realizar el mecanismo de protección celular.

-Exógenos: son los introducidos por la dieta y deben ser capaces de neutralizar la acción oxidante de la molécula inestable de un radical libre sin perder su propia estabilidad electroquímica. Los antioxidantes exógenos de mayor relevancia presentes en los alimentos son, algunas vitaminas (C o α -tocoferol), carotenoides ó compuestos fenólicos, que previenen la oxidación del colesterol LDL reduciendo el riesgo de alteraciones coronarias, además de tener efecto anticancerígeno al inhibir la formación de sustancias carcinógenas (Strain y Benzie, 1999).

También, se pueden clasificar los compuestos antioxidantes en dos grandes grupos según su mecanismo de acción (Halliwell, 1999):

-Antioxidantes primarios: son capaces de neutralizar las reacciones en cadena, reaccionando con los radicales libres, convirtiéndolos en compuestos termodinámicamente estables.

-Antioxidantes secundarios: son capaces de actuar retardando el inicio de las reacciones en cadenas formadoras de los hidroperóxidos.

Dada la diversidad de mecanismos de acción de los antioxidantes tanto endógenos como exógenos, se hace necesaria la utilización de diferentes métodos de análisis para su medida. La mayoría se basan en cinéticas de reacción en las que se mide el efecto de inhibidor de los compuestos con actividad antioxidante sobre un mecanismo concreto de oxidación. Así, según Huang y col. (2005) estos métodos pueden dividirse en dos

grandes grupos: los que se basan en reacciones de transferencia de hidrógeno, o bien en reacciones de transferencia de electrones; además existen otros métodos basados en el secuestro de EROS. Los primeros emplean un mecanismo de reacción competitivo en el que el antioxidante y el sustrato compiten por captar los radicales peroxilo generados de la descomposición de azo compuestos, e incluyen los ensayos de inhibición de la autooxidación de lipoproteínas LDL, absorbancia del radical oxígeno (ORAC), captación de radicales totales (TRAP), y decoloración de la crocina. Los ensayos de transferencia de electrones miden la capacidad de un antioxidante de reducir a un compuesto oxidante que cambia de color en estado reducido de forma concentración-dependiente, e incluyen el ensayo de Folin-Ciocalteu, capacidad antioxidante equivalente al trolox (TEAC, que generalmente usa el radical denominado ABTS^{•+}), poder reductor del hierro (FRAP), potencial antioxidante total frente a un complejo de Cu II (CUPRAC), y reducción del radical DPPH[•].

Esta gran diversidad de metodología analítica y la forma de expresión de estos resultados permite evaluar la acción antioxidante en una misma muestra mediante distintos mecanismos complementarios, pero a la vez, complica la integración de la información existente. Así, los estudios previos, sobre capacidad antioxidante de frutas, utilizan, en muchos casos, un sólo método de análisis, que no es necesariamente, siempre el mismo, lo que dificulta en gran medida su comparación.

Por otro lado, diversos autores han evaluado la composición antioxidante de la mayoría de las frutas disponibles en el mercado (Nile y Park., 2014) pero no obstante no existen muchos datos que hagan referencia a los frutos silvestres comestibles del área Mediterránea (Pawlowska y col., 2006; Pallauf y col., 2008).

Hasta el momento se han publicado diversos estudios previos etnobotánicos, químicos, bioquímicos y nutricionales de frutos silvestres comestibles que tradicionalmente se consumían y que en la actualidad se siguen consumiendo aunque en menor medida (Tardío y col., 2002; Heinrich y col., 2006; Tardío y col., 2006; Pardo de Santayana y col., 2007; Molina y col., 2011; Ruiz-Rodríguez y col., 2011). Distintos autores en los últimos años han evaluado parte su composición nutritiva (Özcan y col., 2007; Barros y col., 2010; Egea y col., 2010; Ganhão y col., 2010; Barros y col., 2011), otros se han centrado en vitaminas y minerales (Boudraa y col., 2010; Sánchez-Mata y col., 2012), y otros en composición y capacidad antioxidante (Tur, 2004; Botella y col., 2007; Froehlicher y col., 2009; Vanzani y col., 2011; Edwards, 2012). La mayoría de ellos

son estudios parciales, que se centran en uno o varios aspectos de su composición, pero no abordan un estudio de valor nutricional global. Por otro lado, en muchos casos se analiza una única muestra de frutos, con lo que no se tiene en cuenta la variabilidad que se produce en los tejidos vegetales como consecuencia de los factores ambientales, grado de maduración, etc. Por ello, sería de gran interés el poder disponer de datos analíticos que abarquen el estudio de la composición y valor nutricional global de los frutos silvestres más utilizados en España. Este tipo de información sería muy valiosa, ya que los frutos silvestres comestibles tienen actualmente un gran potencial industrial y de consumo por varios motivos.

Por un lado, la tendencia de recuperación de hábitos alimentarios tradicionales, y la especial atención que recibe actualmente el uso de alimentos naturales en relación con la salud, ha aumentado el interés por las plantas y frutos silvestres comestibles como posibles nuevas fuentes de alimento.

Por otro lado, estos frutos silvestres son una fuente importante de nuevos sabores y colores, utilizados como ingredientes en postres, salsas, ensaladas, como guarnición con carnes, en batidos, etc. Los frutos rojos están en cocinas de grandes y pequeños cocineros, además de por su aporte nutricional, para engalanar los platos con aromas y colores. En el mercado los podemos encontrar frescos, congelados y liofilizados. En “alta cocina”, imaginativa o de vanguardia, se están incluyendo frutos silvestres (zarzamora, madroño, etc.) para recrear gustativamente los espacios naturales y transportar al comensal hasta él, gracias a su sabor.

En tercer lugar, más allá de su uso en fresco o como ingrediente de otros alimentos, actualmente existe un considerable interés en este tipo de matrices, como materias primas para la extracción de compuestos bioactivos, para su uso en complementos alimenticios o como ingredientes funcionales. Por ejemplo, la actividad antioxidante de compuestos fenólicos (antocianinas) en los seres humanos debido a sus efectos antioxidantes, entre otras propiedades. Además, estos compuestos también pueden tener interés industrial por su función como colorantes alimentarios de origen natural, para reemplazar a otros colorantes de síntesis que en ocasiones pueden estar implicados en alergias u otro tipo de reacciones adversas, siendo ésta una interesante perspectiva de aplicación en la industria de los alimentos.

Por todo ello, la realización de la investigación básica y aplicada en estos frutos, orientada a obtener información detallada y exhaustiva sobre su potencial de utilización, permitiría su revalorización. Por ello, dada la importancia que tienen estos frutos en la alimentación tradicional española y su potencial nutricional, tanto para su consumo convencional como en forma de ingrediente para la industria alimentaria, se han planteado los objetivos que se detallan a continuación.

II. OBJETIVOS

4. Objetivos

Como se ha comentado, el estudio de los frutos silvestres comestibles permite la conservación de la identidad cultural y gastronómica de cada región; además, contribuye a la revalorización y recuperación de los mismos por su importancia nutricional y aporte de compuestos bioactivos en la dieta. Aunque España cuenta con una importante tradición de uso de frutos silvestres, los estudios científicos sobre la composición y valor nutricional de los más empleados en nuestro país son escasos. Por ello, el **objetivo principal** del presente trabajo de investigación es:

Determinar la **composición y valor nutritivo** de algunos **frutos silvestres comestibles** de uso tradicional en España, con el fin de incorporarlos a las **Tablas de Composición de Alimentos**, potenciar su consumo tradicional en la dieta y valorarlos como posible fuente de ingredientes funcionales.

Dentro de este objetivo general, los **objetivos específicos** son los siguientes:

1. Analizar la **composición y valor nutritivo** en cuanto a: humedad, hidratos de carbono disponibles, azúcares solubles, fibra total, soluble e insoluble, proteínas, grasa, cenizas, macro y microelementos minerales, de las cuatro especies de frutos silvestres comestibles de mayor uso tradicional en España, teniendo en cuenta la posible variabilidad natural.
2. Evaluar el contenido de algunos compuestos bioactivos: vitamina C, carotenoides y compuestos fenólicos en dichos frutos.
3. Valorar la **capacidad antioxidante** de los frutos silvestres objeto de estudio, mediante distintos ensayos *in vitro*.

Este trabajo forma parte del proyecto de investigación titulado “Valoración productiva y nutricional de plantas silvestres comestibles de uso tradicional en España” (CGL 2006-09546/BOS, Plan Nacional, I+D+I (2004-2007)), cuyo investigador principal es el Dr. Javier Tardío Pato del Instituto Madrileño de Investigación y Desarrollo Rural, Agrario y Alimentario (IMIDRA), y en el que participan también investigadores del Real

Jardín Botánico de Madrid (RJB-CSIC) y de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), además de la Universidad Complutense de Madrid (UCM).

Una parte del trabajo experimental fue realizada durante una estancia de investigación en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos y Nutrición (ICTAN) de la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), bajo la supervisión de la Dra. Concepción Sánchez-Moreno González y la Dra. Begoña de Ancos Siguero.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

5. Muestreo

En el presente trabajo han sido estudiados los frutos de 4 especies de entre los de mayor uso tradicional en España: *Arbutus unedo* L. (madroño), *Crataegus monogyna* Jacq. (majuelo), *Prunus spinosa* L. (endrino) y *Rubus ulmifolius* Schott (zarzamora).

La recolección de las muestras se llevó a cabo en sus hábitats naturales. Las zonas de muestreo se localizaron en la zona centro de España y comunidades autónomas cercanas (figura 11), concretamente cinco en la provincia de Madrid y una en la provincia de Cáceres, lo que implica variaciones ambientales, tanto de suelo como de clima. Los frutos se recolectaron durante tres años consecutivos (2007, 2008, 2009) y en dos localidades distintas (localidad A y localidad B) para cada especie con el fin de poder disponer de una muestra más representativa; siempre en el momento óptimo de maduración para cada especie (septiembre, diciembre), tal como se recoge en el cuadro de muestreo (tabla 1).

Las especies fueron identificadas por investigadores del Instituto Madrileño de Investigación y Desarrollo Rural, Agrario y Alimentario (IMIDRA), del Real Jardín Botánico de Madrid (RJB-CSIC) y de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), expertos en botánica, que recolectaron en cada año y localidad, una muestra representativa de al menos 500 gramos de cada una de ellas.

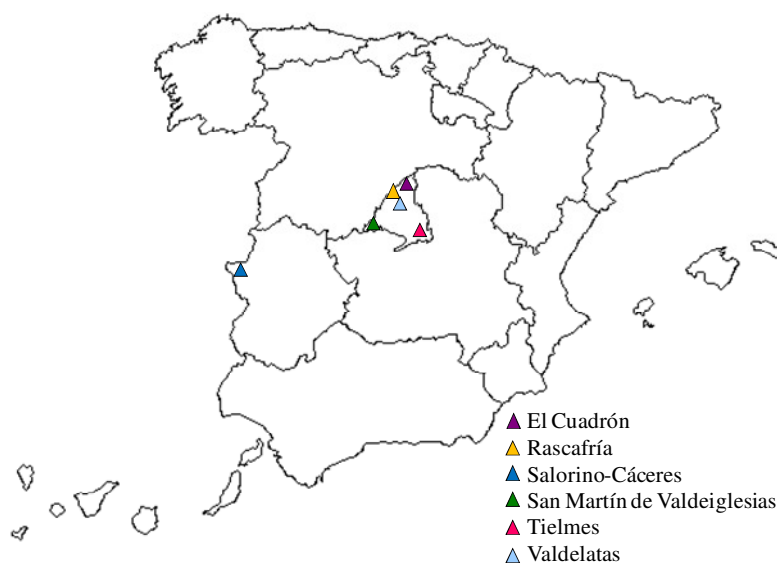


Figura 11. Mapa representativo de la situación geográfica de las localidades empleadas para la recolección de las muestras objeto de estudio

Tabla 1. Cuadro de muestreo

		<i>A. unedo</i> L. (madroños)	<i>C. monogyna</i> Jacq. (majuelas)	<i>P. spinosa</i> L. (endrinas)	<i>R. ulmifolius</i> Schott (zarzamoras)
2007	Localidad A	S.M. de Valdeiglesias Longitud: 4° 19' W Latitud: 40° 23' N Altitud: 681 m Fecha: 24-octubre	Valdelatas UAM Longitud: 3° 41' W Latitud: 40° 32' N Altitud: 690 m Fecha: 19-septiembre	El Cuadrón Longitud: 3° 39' W Latitud: 40° 56' N Altitud: 1120 m Fecha: 8-octubre	Valdelatas UAM Longitud: 3° 41' W Latitud: 40° 32' N Altitud: 690 m Fecha: 19-septiembre
	Localidad B	Salorino-Cáceres Longitud: 7° 01' W Latitud: 39° 25' N Altitud: 320 m Fecha: 28-noviembre	Tielmes Longitud: 3° 18' W Latitud: 40° 14' N Altitud: 594 m Fecha: 24-septiembre	Rascafría Longitud: 3° 54' W Latitud: 40° 52' N Altitud: 1163 m Fecha: 8-octubre	Tielmes Longitud: 3° 18' W Latitud: 40° 14' N Altitud: 594 m Fecha: 24-septiembre
2008	Localidad A	S.M. de Valdeiglesias Longitud: 4° 19' W Latitud: 40° 23' N Altitud: 681 m Fecha: 12-noviembre	Valdelatas UAM Longitud: 3° 41' W Latitud: 40° 32' N Altitud: 690 m Fecha: 24-septiembre	El Cuadrón Longitud: 3° 39' W Latitud: 40° 56' N Altitud: 1120 m Fecha: 8-octubre	Valdelatas UAM Longitud: 3° 41' W Latitud: 40° 32' N Altitud: 690 m Fecha: 24-septiembre
	Localidad B	Salorino-Cáceres Longitud: 7° 01' W Latitud: 39° 25' N Altitud: 320 m Fecha: 18-noviembre	Tielmes Longitud: 3° 18' W Latitud: 40° 14' N Altitud: 594 m Fecha: 1-octubre	Rascafría Longitud: 3° 54' W Latitud: 40° 52' N Altitud: 1163 m Fecha: 8-octubre	Tielmes Longitud: 3° 18' W Latitud: 40° 14' N Altitud: 594 m Fecha: 1-octubre
2009	Localidad A	S.M. de Valdeiglesias Longitud: 4° 19' W Latitud: 40° 23' N Altitud: 681 m Fecha: 30-noviembre	Valdelatas UAM Longitud: 3° 41' W Latitud: 40° 32' N Altitud: 690 m Fecha: 29-septiembre	El Cuadrón Longitud: 3° 39' W Latitud: 40° 56' N Altitud: 1120 m Fecha: 14-octubre	Valdelatas UAM Longitud: 3° 41' W Latitud: 40° 32' N Altitud: 690 m Fecha: 29-septiembre
	Localidad B	Salorino-Cáceres Longitud: 7° 01' W Latitud: 39° 25' N Altitud: 320 m Fecha: 14-diciembre	Tielmes Longitud: 3° 18' W Latitud: 40° 14' N Altitud: 594 m Fecha: 30-septiembre	Rascafría Longitud: 3° 54' W Latitud: 40° 52' N Altitud: 1163 m Fecha: 14-octubre	Tielmes Longitud: 3° 18' W Latitud: 40° 14' N Altitud: 594 m Fecha: 30-septiembre

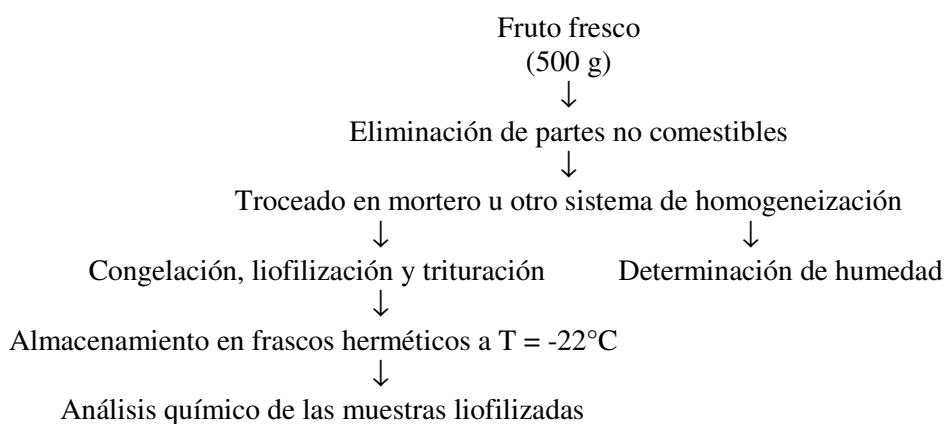
6. Preparación y almacenamiento de las muestras

Una vez recolectados los frutos se transportaron, de forma inmediata, en bolsas de plástico herméticas hasta el laboratorio de investigación, del Departamento de Nutrición y Bromatología II. Bromatología, de la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid, en un tiempo inferior a 24 horas, manteniendo la cadena de frío y evitando así el deterioro de los mismos.

Posteriormente, a su llegada al laboratorio, los frutos fueron preparados según se indica en el esquema 1. Se separó la parte comestible del fruto, se eliminaron huesos, tallos u hojas en su caso. Posteriormente, cada muestra se dividió en dos partes: una se utilizó para analizar su contenido de humedad, y la otra se sometió a congelación -22°C para su posterior liofilización, la cual se llevó a cabo en un liofilizador Telstar S.A. modelo Cryodos a una temperatura de -45°C y presión de 0,1 bar, para facilitar su conservación y manejo hasta llevar a cabo los distintos análisis. Las muestras estuvieron protegidas de la luz durante todo el proceso para evitar el deterioro de las sustancias fotolábiles.

Las muestras una vez liofilizadas se trituraron para obtener un producto homogéneo con un tamaño de partícula inferior a 1 mm y se almacenaron en frascos de polietileno herméticamente cerrados. Finalmente, se almacenaron a una temperatura de -22°C en oscuridad hasta su posterior análisis en el laboratorio.

Esquema 1. Diagrama de flujo de la preparación de los frutos silvestres



7. Metodología analítica

Tal y como se ha indicado, las determinaciones realizadas por triplicado para cada una de las muestras recolectadas han sido:

- Humedad (sobre producto fresco)
- Hidratos de carbono disponibles totales
- Azúcares solubles
- Fibra total, soluble e insoluble
- Proteínas
- Grasa
- Valor calórico
- Cenizas
- Elementos minerales: macroelementos (K, Na, Ca, Mg) y microelementos (Fe, Cu, Mn, Zn)
- Vitamina C: AA y ADHA
- Carotenoides
- Compuestos fenólicos: ácidos fenólicos, flavonoles y antocianinas
- Capacidad antioxidante *in vitro*: Folin-Ciocalteu, ABTS^{•+}, DPPH[•], FRAP
- Análisis estadístico

7.1. Humedad

La humedad de las muestras de frutos frescos homogeneizados fue determinada por pérdida de peso, según el método 925.09 de la AOAC (Latimer, 2012), mediante desecación de una muestra representativa de 5 g en estufa a una temperatura de $100 \pm 2^\circ\text{C}$, hasta pesada constante). El cálculo del contenido de humedad en las muestras se realizó según la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Humedad (g/100 g)} = ((P' - P'') / P) \times 100$$

donde:

P: peso muestra fresca (g)

P': peso de la cápsula + muestra fresca (g)

P'': peso de la cápsula + muestra desecada (g)

7.2. Hidratos de carbono disponibles totales

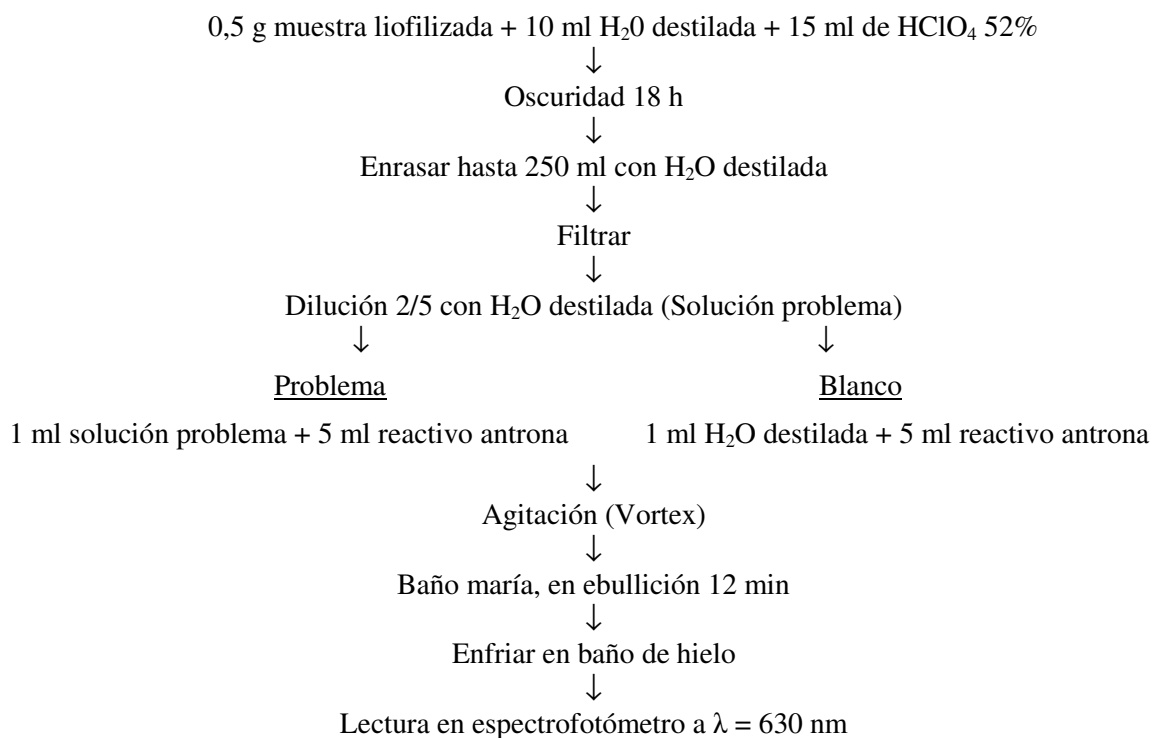
Esta fracción comprende los carbohidratos capaces de ser absorbidos y metabolizados en el organismo humano, entre los que se encuentran los azúcares solubles y el almidón presentes en las muestras.

La cuantificación del contenido total de hidratos de carbono disponibles totales se realizó tras la hidrólisis del almidón por colorimetría mediante el método de la antrona, según lo descrito por Osborne y Voogt (1986). Dicho método se basa en la medida de la intensidad del color verde característico producido al reaccionar el reactivo antrona (9,10-dihidro-9-oxoantraceno) con los productos formados por degradación de los carbohidratos, en presencia de ácido sulfúrico en caliente.

La muestra liofilizada (que contiene hidratos de carbono complejos) fue sometida a una hidrólisis con HClO_4 al 52% manteniéndose durante 18 horas en la oscuridad. Después de ese tiempo se le añadió agua destilada y el extracto fue filtrado y ajustado a un volumen conocido. Tras su dilución, a 1 ml de solución se le agregaron 5 ml de solución de antrona (0,1% en H_2SO_4 al 73%). Para el desarrollo de la reacción colorimétrica se llevó el extracto a ebullición a un baño de agua a 100°C durante 12 minutos, formándose el compuesto de color verde. Tras su enfriamiento en baño de hielo,

la lectura de la absorbancia fue medida en un espectrofotómetro UV/visible Perkin Elmer Lambda EZ210, a una longitud de onda de 630 nm (esquema 2).

Esquema 2. Método de determinación de carbohidratos disponibles totales



El contenido total de hidratos de carbono disponibles totales presentes en las muestras se obtuvo por extrapolación de la absorbancia obtenida de la medida espectrofotométrica en una recta de calibrado, preparada a partir de concentraciones conocidas de un patrón de glucosa. Los resultados del contenido total de carbohidratos disponibles de las muestras se expresan, como gramos de glucosa en 100 g de fruto fresco.

Con el fin de realizar el análisis de forma exacta se realizó cada día, una recta de calibrado. A partir de un patrón de glucosa (Merck) de concentración 100 mg/ml se prepararon las diluciones correspondientes hasta concentraciones finales comprendidas entre 20-100 μ g/ml, sometiéndose a la misma reacción de color que las muestras. Se obtuvo una recta lineal en el intervalo de concentraciones que se indica en la figura 12.

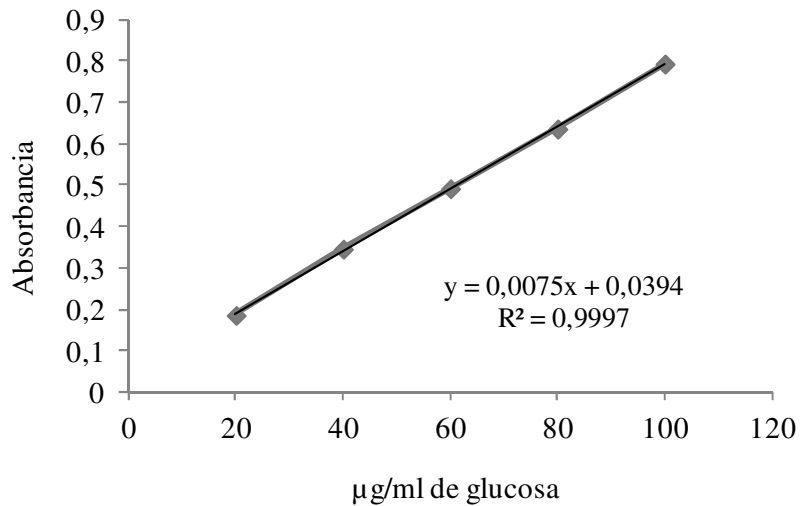
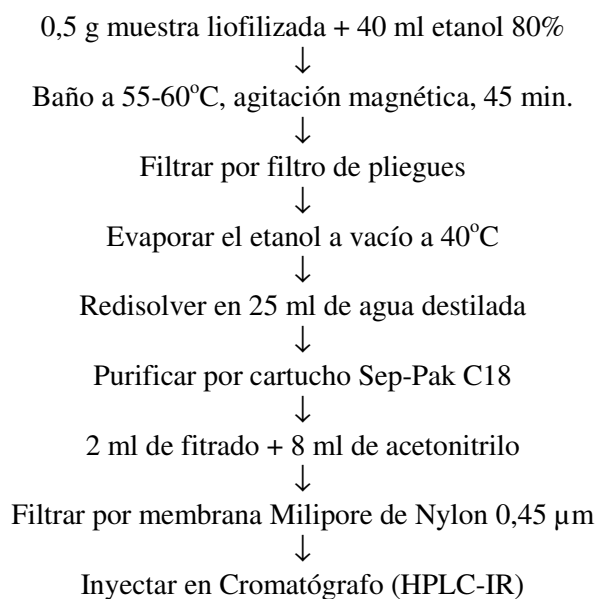


Figura 12. Recta de calibrado de glucosa

7.3. Azúcares solubles

La identificación y cuantificación de los azúcares solubles se llevó a cabo por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC), de acuerdo al método descrito por Sánchez-Mata y col. (2002) y adaptado a las muestras objeto de este estudio por Ruiz-Rodríguez y col. (2011).

La muestra liofilizada fue extraída con 40 ml de etanol al 80% durante 45 minutos en un baño de agua a 55-60°C con agitación magnética y constante. El extracto obtenido fue filtrado y evaporado a sequedad en un rotavapor a 40°C. El residuo obtenido fue redisolto en 25 ml de agua destilada, y posteriormente purificado a través de cartuchos Sep-Pak C18. Seguidamente, 2 ml del filtrado se diluyeron con 8 ml de acetonitrilo y el extracto resultante se filtró por un filtro Milipore de Nylon 0,45 µm. Para terminar, 100 µl del extracto final se inyectaron en el equipo de HPLC (esquema 3). Los resultados obtenidos del contenido de azúcares solubles se expresan, como mg por 100 gramos de fruto fresco.

Esquema 3. Método de determinación de azúcares solubles

El equipo instrumental empleado fue un cromatógrafo Waters, formado por:

- Bomba: PU II Isocratic pumping system (Micron Analítica, SA, Spain)
- Inyector: Waters Associates
- Columna: Luna 5 µm NH₂ 100 R; 250 m, 4,60 mm (Phenomenex, Torrance, CS, USA)
- Detector: Jasco RI 930 Intelligent RI
- Integrador: Software Cromanec XP (Micronec, España)

Para ello se emplearon las siguientes condiciones cromatográficas:

- Fase móvil: acetonitrilo/agua (80:20)
- Flujo: 0,9 ml/min
- Temperatura: ambiente

Para la identificación y cuantificación de los azúcares solubles se utilizaron patrones comerciales de diferentes azúcares (Sigma-Aldrich), comparándose con los tiempos de retención de los picos obtenidos en el análisis cromatográfico de las muestras e identificándose los monosacáridos, fructosa y glucosa, y el disacárido sacarosa (figura

13). Se inyectaron en el cromatógrafo patrones de concentración conocida de fructosa, glucosa y sacarosa, comparando las áreas obtenidas con las de las muestras, para su cuantificación.

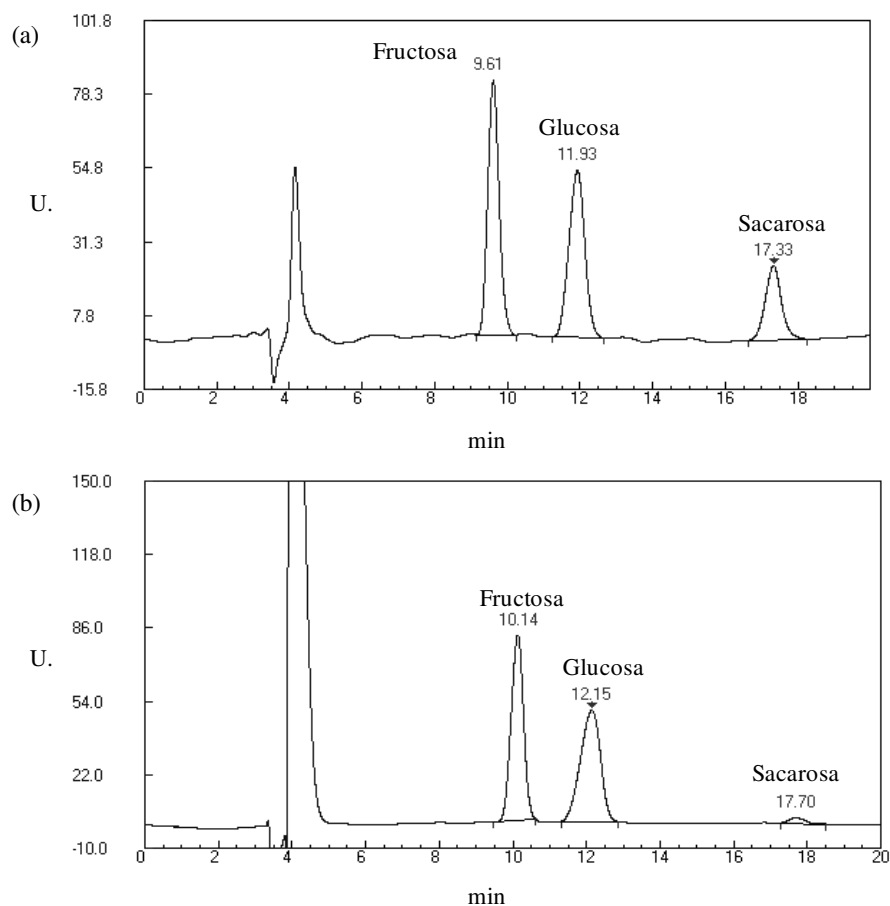
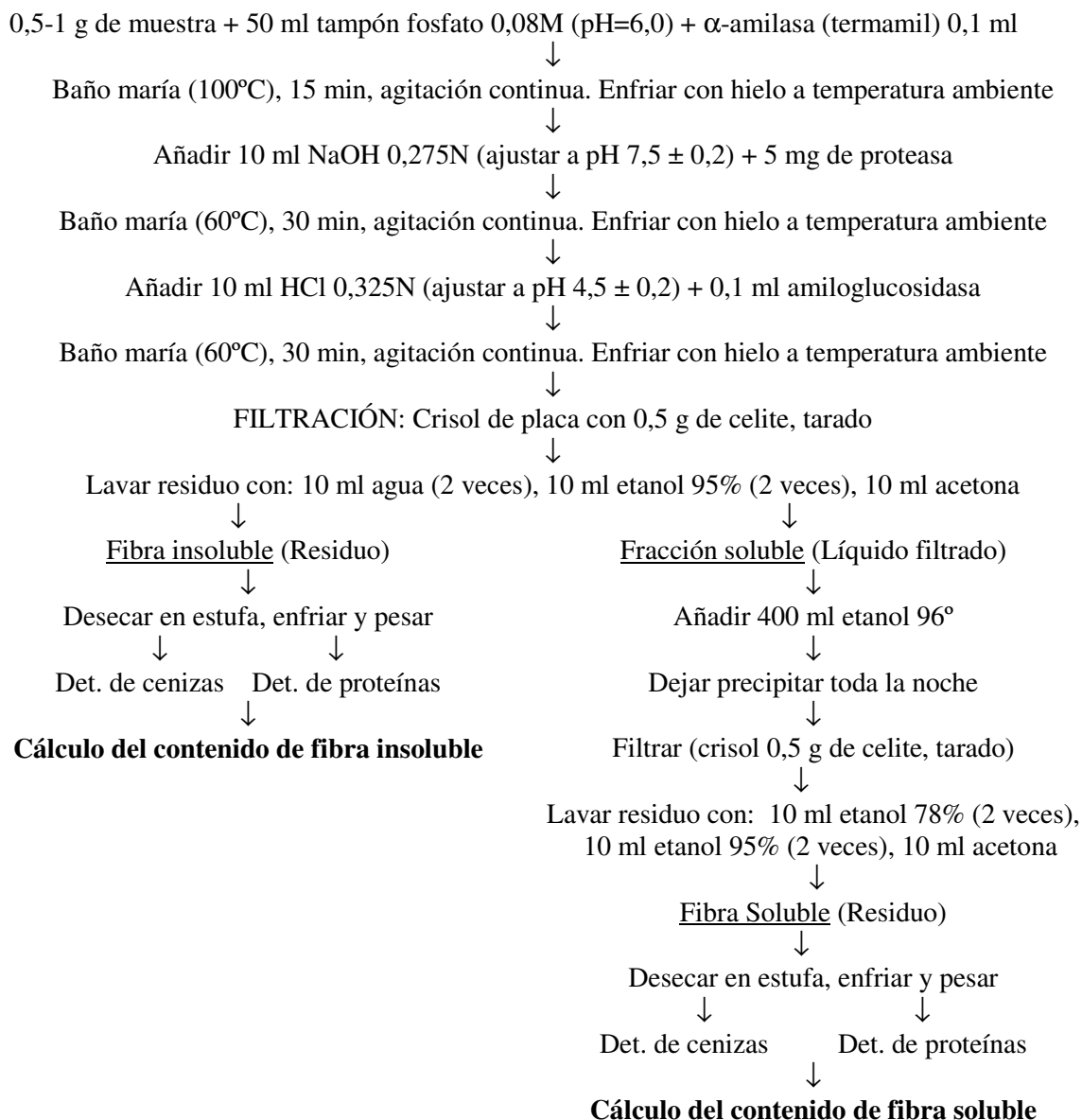


Figura 13. Perfil cromatográfico de una solución patrón múltiple de azúcares solubles (a) y de una muestra de zarzamora (b)

7.4. Fibra total, soluble e insoluble

Se analizaron las fracciones soluble e insoluble de la fibra alimentaria total por los métodos enzimático-gravimétrico, según el 985.29 de la AOAC (Latimer, 2012). La muestra se trató con enzimas digestivas (α -amilasa, proteasa y amiloglucosidasa) de Sigma-Aldrich. Las fracciones soluble e insoluble se separaron por filtración a vacío. Los residuos de las digestiones se desecaron a 100°C, y se determinó en ellos los contenidos de cenizas y proteínas que fueron sustraídos del peso del residuo. La fibra total es la suma de las dos fracciones cuantificadas, soluble e insoluble (esquema 4).

Esquema 4. Método de determinación de fibra soluble e insoluble**7.5. Proteínas**

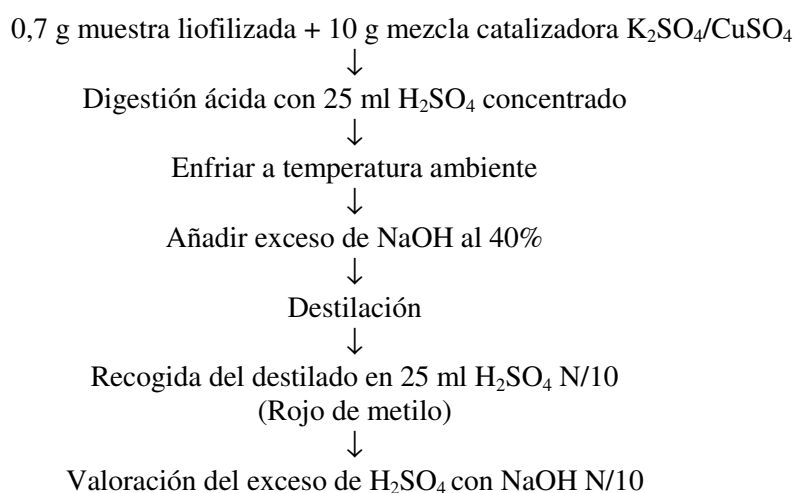
El contenido de proteínas totales en las muestras liofilizadas se determinó a partir de su contenido de nitrógeno total, para lo cual se empleó el procedimiento de Kjeldahl, según el método 950.48 de la AOAC (Latimer, 2012).

Una cantidad de fruto liofilizado fue sometida a una digestión ácida con H₂SO₄ concentrado, en caliente, en presencia de una mezcla catalizadora formada por K₂SO₄/CuSO₄ (en proporción 100/1), destruyéndose de este modo la materia orgánica de la misma. Así, el nitrógeno proteico de la muestra queda fijado en la solución en forma

de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. La adición de un exceso de NaOH y posterior destilación en corriente de vapor liberó el NH_3 , que se recogió sobre 25 ml de H_2SO_4 N/10, en presencia del indicador rojo de metilo. El exceso de H_2SO_4 se valoró con NaOH N/10.

El procedimiento del método analítico empleado se recoge de forma detallada en el esquema 5. De forma paralela, se llevó a cabo una determinación en un blanco, para tener en cuenta el efecto de las posibles sustancias nitrogenadas presentes en los reactivos empleados.

Esquema 5. Método de determinación de proteínas totales



El cálculo del contenido de nitrógeno en las muestras se realizó según la siguiente ecuación:

$$\% \text{ N} = ((25 \times f - V \times f') \times 1,4007) / 10 \times P$$

donde:

f : factor H_2SO_4 N/10

V: volumen de NaOH N/10 gastado en la valoración

f': factor NaOH N/10

P: peso muestra liofilizada

Para la transformación del contenido de nitrógeno total en contenido de proteína bruta se consideró el factor de conversión 6,25, de acuerdo con la AOAC (Latimer, 2012). El contenido de proteínas de las muestras se expresa como gramos de proteínas sobre 100 gramos de fruto fresco.

$$\% \text{ Proteínas (g/100 g)} = \% \text{ N} \times 6,25$$

7.6. Grasa

Se determinó gravimétricamente tras la extracción en continuo de 0,5 g de muestra liofilizada con éter de petróleo en un equipo Soxtec Sistem HT (figura 14) durante 45 minutos y posterior evaporación del éter en estufa a 100°C hasta sequedad, según el método 983.23 de la AOAC (Latimer, 2012). El contenido de grasa de las muestras se calculó mediante pesada antes y después de la evaporación del éter expresándose el resultado como gramos de grasa sobre 100 gramos de fruto fresco.

$$\% \text{ Materia grasa (g/100 g)} = ((P' - P'') / P) \times 100$$

donde:

P: peso muestra (g)

P': peso del recipiente + materia grasa (g)

P'': peso del recipiente (g)



Figura 14. Equipo Soxtec Sistem HT para determinación de extracto etéreo

7.7. Valor calórico

El valor calórico de los frutos estudiados se calculó aplicando la siguiente fórmula, en la que los contenidos de cada parámetro se multiplicaron por su equivalente energético expresado en Kcal/g.

$$\text{Valor calórico (Kcal/100 g)} = (\% \text{ HC} \times 4) + (\% \text{ FA} \times 2) + (\% \text{ P} \times 4) + (\% \text{ G} \times 9)$$

donde:

HC: hidratos de carbono

FA: fibra alimentaria

P: proteínas

G: grasa

7.8. Cenizas

Para la determinación del contenido mineral total de las muestras, éstas deben ser sometidas a una completa destrucción de la materia orgánica evitando la pérdida de elementos en la muestra o su contaminación. Este proceso se realizó mediante mineralización por vía seca a una temperatura de 500°C sobre las muestras liofilizadas.

La muestra se sometió a incineración en un horno microondas Milestone Muffle Furnace, modelo mls 1200 piro, a 500°C durante 24 horas. En los casos necesarios, la mineralización se completó adicionando unas gotas de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y se calentó durante 5 horas a 550°C hasta obtener cenizas blancas. El contenido de cenizas de las muestras se calculó mediante pesada antes y después de la destrucción total de la materia orgánica, según el método 930.05 de la AOAC (Latimer, 2012)

$$\% \text{ Cenizas (g/100 g)} = ((P' - P'') / P) \times 100$$

donde:

P: peso muestra (g)

P': peso de la cápsula + cenizas (g)

P'': peso de la cápsula (g)

7.9. Elementos minerales

Sobre las cápsulas con las cenizas obtenidas por mineralización de las muestras de los frutos liofilizados, se llevó a cabo el análisis de elementos minerales presentes en los mismos por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA), determinándose los macroelementos potasio, sodio, calcio y magnesio, y los microelementos hierro, cobre, manganeso y zinc.

El método de EAA es el más utilizado en el análisis de elementos minerales en alimentos. Se basa en la nebulización de la muestra (previamente incinerada y extraída en medio ácido) sobre una llama que produce la atomización de la misma. La excitación de los átomos de la muestra se consigue haciendo pasar a través de la llama, un haz de luz de una longitud de onda determinada. La medida de la cantidad de energía absorbida en este proceso, permite conocer la cantidad de átomos presentes en la muestra mediante comparación con patrones de concentraciones conocidas.

Para ello se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo 2280, que consta:

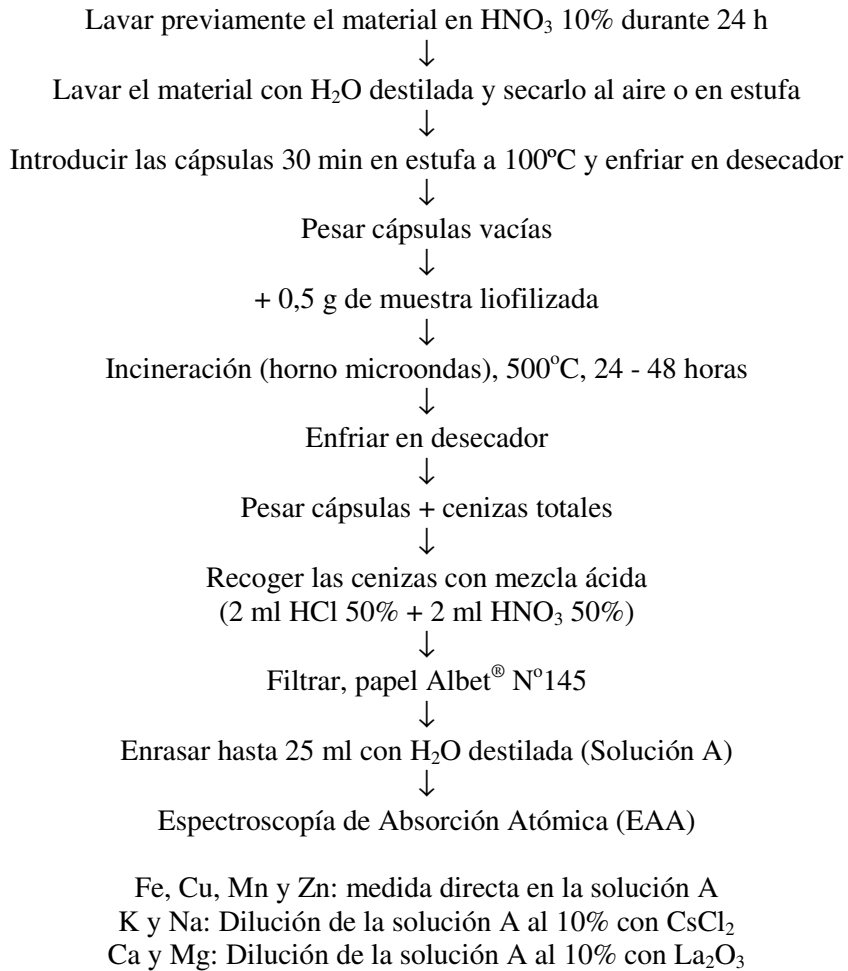
- Sistema de nebulización de alta sensibilidad
- Sistema de atomización (fuente de excitación): llama de aire/acetileno, de carácter oxidante
- Fuente de emisión: lámparas de cátodo hueco: lámpara múltiple de intensidad 25 mA (Fe, Cu, Mn y Zn); lámpara de intensidad 12 mA para K y Na, y de intensidad 15 mA para Ca y Mg.

Las cenizas obtenidas se pesaron y disolvieron en una mezcla ácida formada por 2 ml de HCl al 50% y 2 ml de HNO₃ al 50%. La solución resultante se filtró a través de papel Albet[®] N°145 y se diluyó hasta 25 ml con agua destilada. Posteriormente, se envasaron en frascos de polietileno hasta su posterior lectura por EAA, tal como se indica en el esquema 6.

Los microelementos minerales se midieron directamente en el espectrofotómetro a partir de la disolución anterior. Sin embargo, con el fin de evitar interferencias, para la cuantificación de los macroelementos K y Na, se llevó a cabo una dilución posterior 1/10 (v/v) con CsCl₂ (0,4%), y para el análisis de Ca y Mg se realizó una dilución 1/10 (v/v)

con una disolución conteniendo 1,16% de La_2O_3 + 1,75% HCl (que da lugar a la formación de LaCl_3) (esquema 6).

Esquema 6. Método de determinación de cenizas y elementos minerales



Las condiciones instrumentales empleadas se describen en el tabla 2. Dichas condiciones fueron fijadas según las bandas de absorción características de cada elemento, seleccionando las condiciones óptimas de sensibilidad y precisión en las medidas. Los parámetros ópticos para micro y macroelementos minerales se fijaron en ensayos preliminares, eligiéndose las siguientes condiciones:

Tabla 2. Condiciones utilizadas para la EAA

Elemento mineral	Longitud de onda (nm)	Rendija	Llama	Rango de concentración (ppm)	R ²	Ecuación de la recta
K	404,4	0,7	Oxidante	20-100	0,9944	$y = 47,99x + 709,24$
Na	589,2	0,7	Oxidante	10-50	0,9991	$y = 0,003x + 0,008$
Ca	423,0	0,7	Oxidante	0,5-10	0,99916	$y = 0,0427x + 0,0107$
Mg	202,58	0,7	Oxidante	0,5-5	0,9976	$y = 0,1398x + 0,0521$
Fe	248,33	0,2	Oxidante	0,2-2	0,9991	$y = 0,1153x + 0,0148$
Cu	324,8	0,7	Oxidante	0,2-2	0,9988	$y = 0,2499x + 0,0103$
Mn	279,48	0,2	Oxidante	0,2-2	0,9994	$y = 0,2449x + 0,0095$
Zn	213,86	0,7	Oxidante	0,1-1	0,9987	$y = 0,564x + 0,011$

7.10. Vitamina C

Como se ha indicado la vitamina C puede presentarse en los alimentos en forma de L-ascórbico (AA) o en su forma oxidada, como ácido dehidro L-ascórbico (ADHA), con la misma actividad vitamínica (Garad, 1970) (figura 9). En las muestras analizadas, se llevó a cabo la determinación tanto del contenido de ácido ascórbico como de la vitamina C total, calculándose por diferencia el contenido de ácido dehidroascórbico, con el fin de estudiar cual es la forma mayoritaria en los frutos y cuantificar correctamente ambas las formas vitamínicas en los mismos.

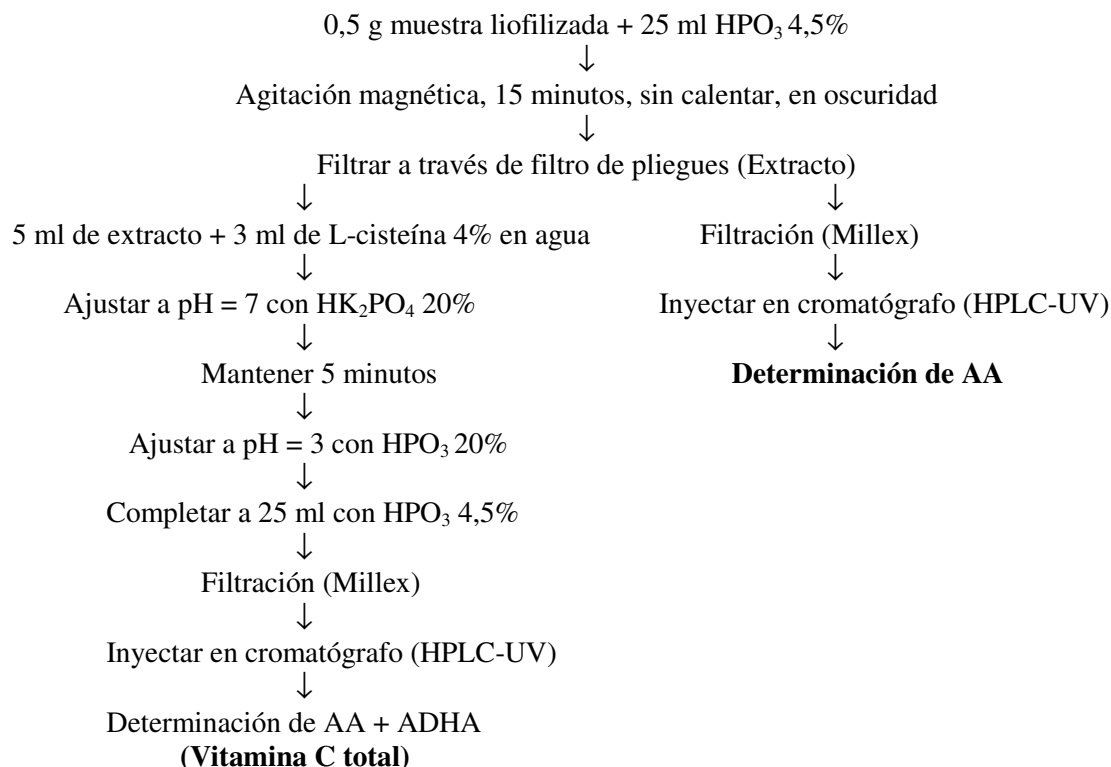
El análisis se llevó a cabo por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detección de UV de acuerdo al método descrito por Vazquez Oderiz y col. (1994) y Sánchez-Mata y col. (2012), y adaptado a este tipo de muestras por Ruiz-Rodríguez y col. (2011).

Una porción de muestra liofilizada fue homogeneizada con ácido metafosfórico (HPO_3) al 4,5% en agitación magnética y oscuridad durante 15 minutos. Posteriormente, se filtró mediante un filtro de pliegues y parte del extracto obtenido se volvió a filtrar por una membrana Millex ($0,45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro) inyectando el líquido en el sistema de HPLC para cuantificar el AA. El AA posee su máxima absorbancia a 245-254 nm; el ADHA por el contrario, prácticamente no absorbe en el UV, por lo que para su análisis por HPLC con detección UV, este debe reducirse previamente a AA, utilizándose para ello diversos agentes reductores, como L-cisteína (Arella y col., 1997), ditiotreitolo (Esteve y col., 1997) u otros compuestos con grupos tioles. Así, otra parte del extracto fue utilizado para la determinación de la vitamina C total. En él se llevó a cabo la

reducción del ADHA a AA en presencia de L-cisteína al 4% de acuerdo a lo descrito por Arella y col. (1997).

El método empleado para la extracción y determinación de la vitamina C se resume en el esquema 7.

Esquema 7. Método de determinación de AA y vitamina C total



El equipo instrumental empleado para la determinación de la vitamina C en las muestras analizadas fue un cromatógrafo de líquidos (Micron Analítica, Madrid, Spain), que está formado por los siguientes elementos:

- Bomba: Concept, Modelo PU II (SMI)
- Inyector: Jasco, Modelo AS-1555, Intelligent simple
- Columna: Spherclone ODS (2), 250 x 4,6 mm, 5 μ m (Phenomenex, Torrance, CA, USA)
- Detector: UV-visible detector (Thermo Separation Spectra Series UV100)
- Integrador: Software Cromanec XP (Micronec, España)

Para ello se emplearon las siguientes condiciones cromatográficas:

-Fase móvil: H_2SO_4 1,8 mM, pH=2,5-2,6

-Flujo: 0,9 ml/min

-Longitud de onda: 245 nm

-Temperatura: ambiente

La figura 15 muestra el perfil cromatográfico de una solución patrón de vitamina C y de una muestra, en la que podemos observar que el pico de AA sale a un tiempo de 4,2 minutos.

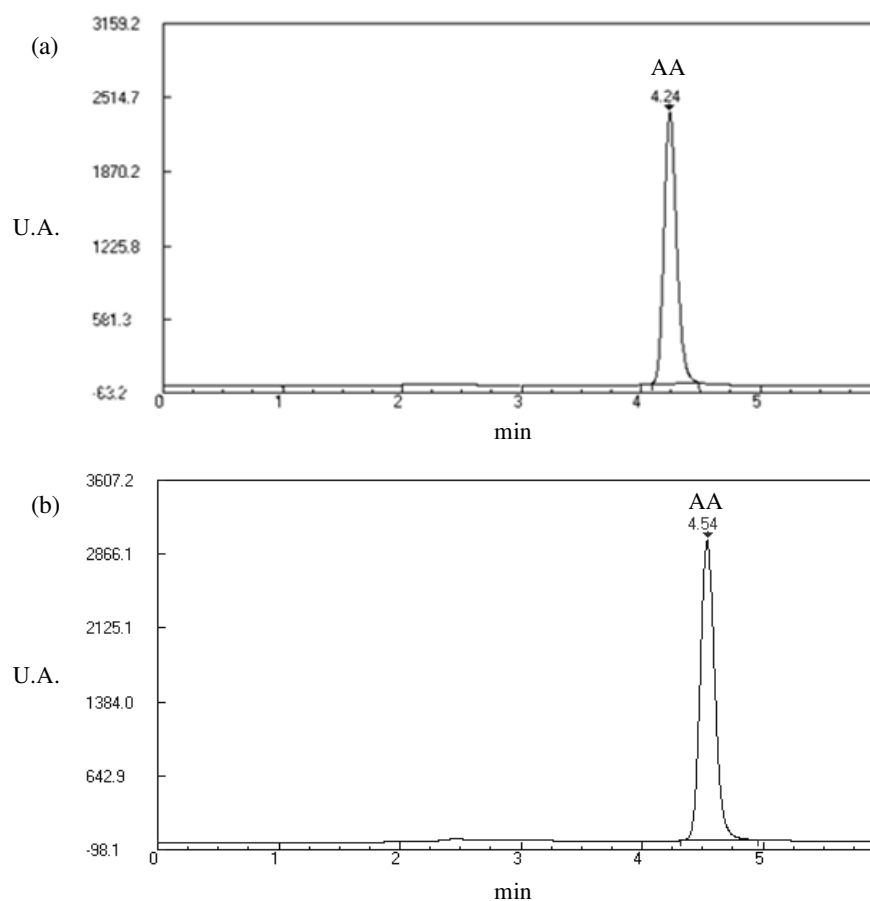


Figura 15. Perfil cromatográfico de una solución patrón de AA (a) y de una muestra de madroño (b)

La recta de calibrado se preparó diariamente para la cuantificación de la vitamina C presente en las muestras, y se llevó a cabo mediante disoluciones estándar de ácido ascórbico (Merck) en ácido metafosfórico al 4,5% en un intervalo de concentraciones de 10-200 µg/ml, que una vez inyectadas en el equipo cromatográfico permitieron obtener una recta de calibrado (figura 16) construída a partir de las áreas de los picos cromatográficos y las concentraciones de los estándares con un ajuste lineal ($r^2=0,999$).

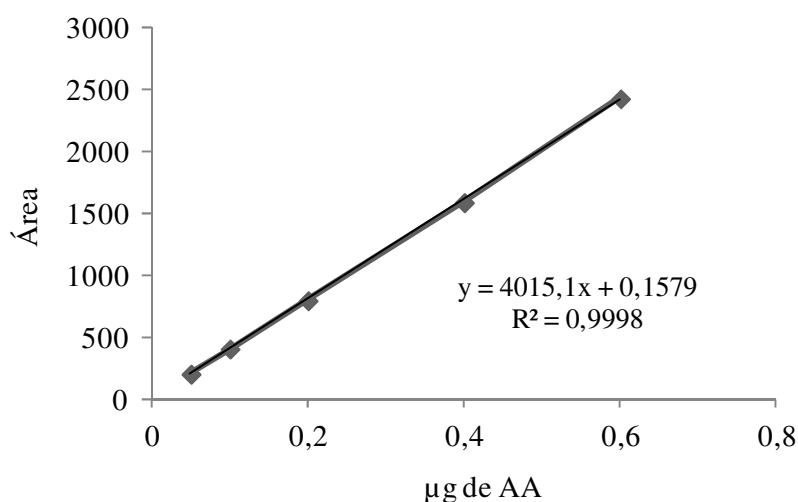


Figura 16. Recta de calibrado de ácido ascórbico

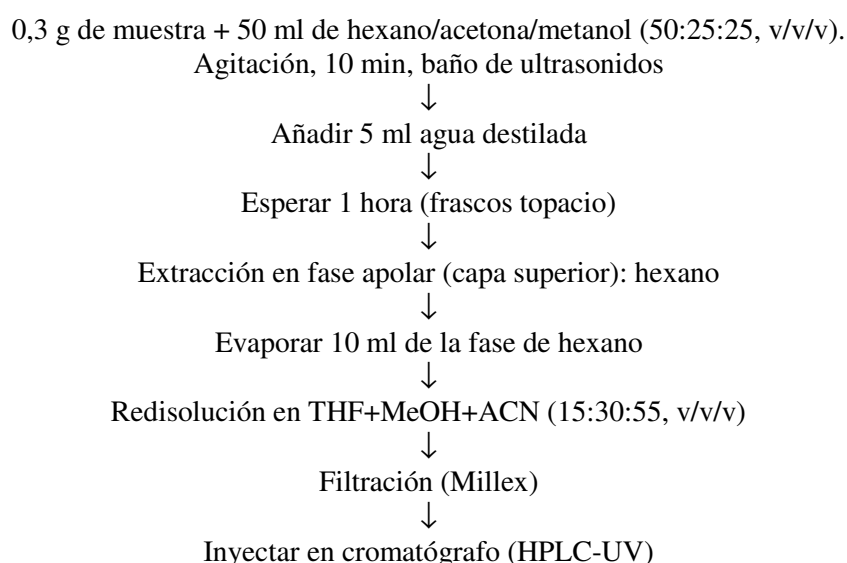
La cantidad de vitamina C obtenida tras la reducción con L-cisteína (vitamina C total), menos la cantidad de AA presente de forma natural en las muestras (obtenida anteriormente), dieron lugar, por diferencia, a la obtención de la cantidad de ADHA presente en las muestras estudiadas. Los resultados finales se expresaron como mg de vitamina C en 100 g de fruto fresco.

7.11. Carotenoides

Estos compuestos se determinaron por un método de HPLC-UV, según la metodología descrita por Olives Barba y col. (2006). Para ello, 0,3 g de muestra liofilizada fue extraída con 50 ml de una mezcla compuesta por hexano/acetona/etanol (50:25:25 v/v/v). La solución se llevó a agitación en baño de ultrasonidos durante 10 minutos sin calor. Posteriormente se le añadieron 5 ml de agua destilada y se espero una

1 hora en oscuridad para permitir la separación de fases. Un alícuota de 10 ml de la capa superior (hexano) del extracto anterior fue evaporada a vacío con flujo de N₂ hasta sequedad a vacío (Büchi Labortechnik AG (Flawil, Switzerland)), y se redisolvió posteriormente el residuo en 5 ml de una mezcla de tetrahidrofurano (THF), metanol (MeOH) y acetonitrilo (ACN) (15:30:55, v/v/v). Seguidamente, este extracto se filtró a través de una membrana Millex (0,45 µm de tamaño de poro) para su inyección en el sistema cromatográfico (esquema 8).

Esquema 8. Método de determinación de carotenoides



El equipo instrumental empleado para la determinación de los carotenoides en las muestras analizadas fue un cromatógrafo de líquidos (Micron Analítica, SA), que está formado por los siguientes elementos:

- Bomba: Concept, Mod. PU II (SMI)
- Inyector: Jasco, Mod. AS-1555, Intelligent simple (Tokio, Japan)
- Columna: Bondapack C18 (300 mm x 2 mm), 10 µm (Waters, Milford, MA, USA)
- Detector: UV-visible detector (Thermo Separation Spectra Series UV100 UV-Vis) (San José, CA, USA)

Para ello se emplearon las siguientes condiciones cromatográficas:

-Fase móvil: mezcla de MeOH/ACN/trietilamina (900:100:0,5 ml)

-Flujo: 0,9 ml/min

-Longitud de onda: 475 nm

-Temperatura: ambiente

-Integrador: Software Cromanec XP (Micronec, España)

La cuantificación se llevó a cabo utilizando patrones de *trans*-licopeno y β -caroteno (Sigma-Aldrich) que fueron disueltos en las mismas condiciones que las muestras en un intervalo de 0,1-0,5 μ g. La figura 17 muestra los perfiles cromatográficos de una solución patrón de carotenoides y de una muestra, y la figura 18 muestra las rectas de calibrado que se prepararon diariamente.

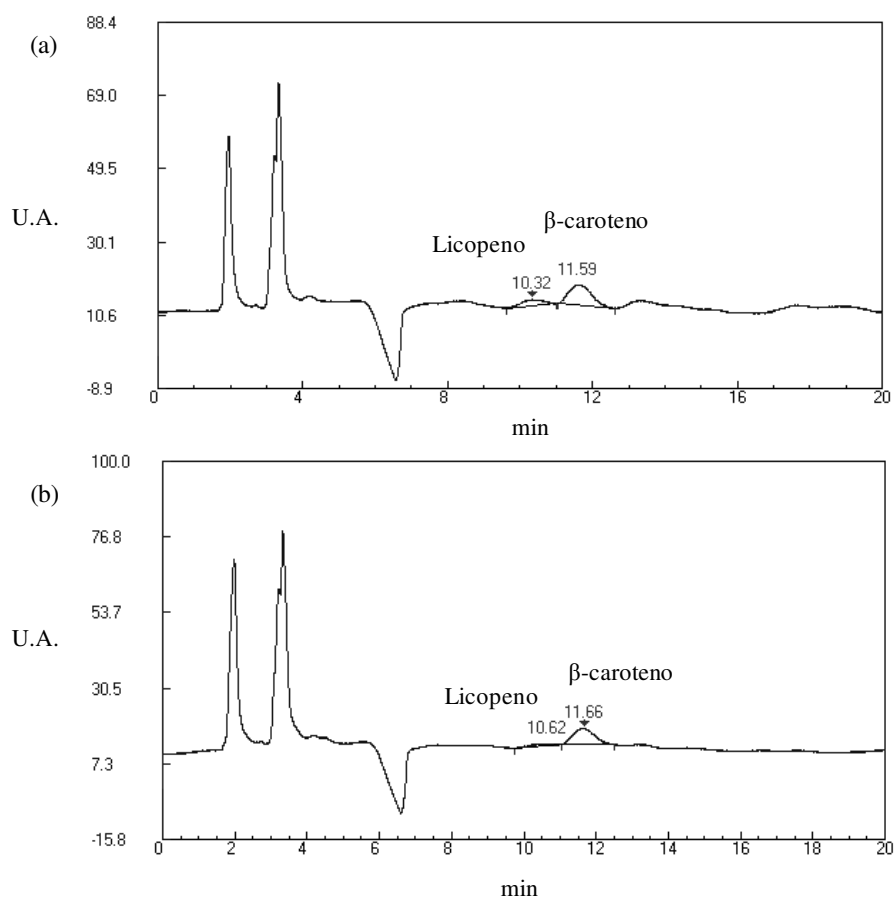


Figura 17. Perfil cromatográfico de una solución patrón de carotenoides (a) y de una muestra de madroño (b)

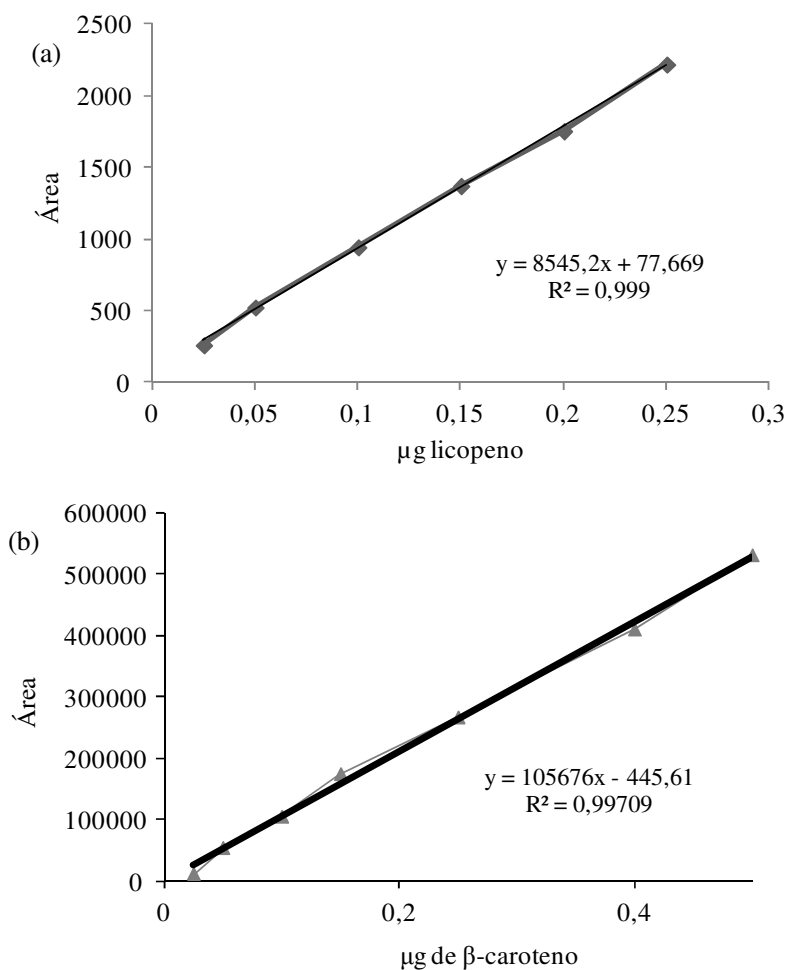


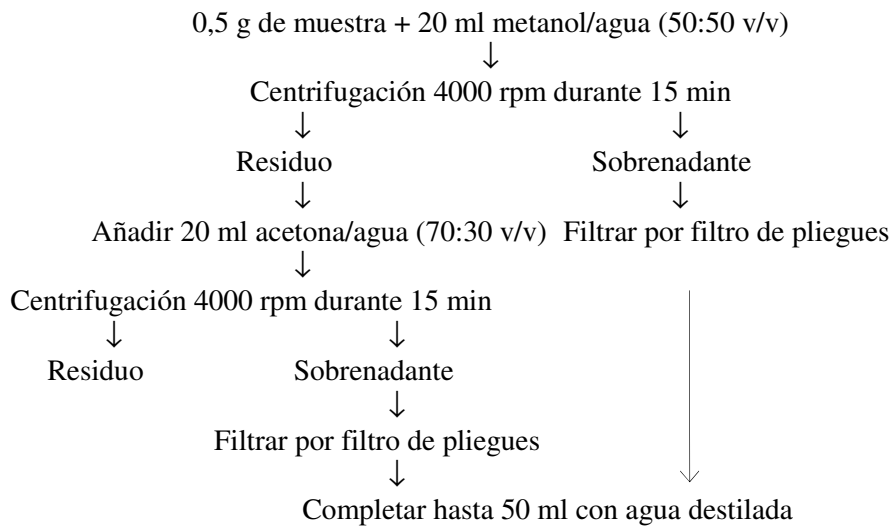
Figura 18. Rectas de calibrado de carotenoides: licopeno (a) y β-caroteno (b)

7.12. Compuestos fenólicos: ácidos fenólicos, flavonoles y antocianinas

Para el análisis de compuestos fenólicos en las muestras objeto de estudio, se realizó una extracción acuoso-orgánica seguida de cromatografía líquida (HPLC), para la separación e identificación de los polifenoles. Los espectros de absorción UV-visible de compuestos fenólicos permitieron la identificación y clasificación de los picos cromatográficos en clases (Sánchez-Moreno, 2002; Määttä y col., 2003; Roldán y col., 2008).

Para ello, 0,5 g de muestra liofilizada se sometió a extracción con 20 ml de una mezcla de metanol/agua (50:50 v/v; pH=2), y posterior centrifugación. El sobrenadante fue recogido en un matraz aforado. Al residuo se le añadieron 20 ml de una mezcla de acetona/agua (70:30 v/v) y volvió a centrifugarse. El sobrenadante se combinó con el anterior y se completó con agua destilada hasta un volumen conocido (esquema 9).

Esquema 9. Método de determinación de polifenoles HPLC



Se inyectaron volúmenes de 40 µl en el equipo instrumental de HPLC. El análisis cromatográfico para la determinación de los ácidos fenólicos, flavonoles y antocianinas en las muestras analizadas, se ha realizado en un equipo de cromatografía de líquidos modelo Agilent 1100 (Agilent Technologies, Waldbronn, Alemania) compuesto por:

- Bomba: Cuaternaria (G1311A)
- Desgasificador (G1322A)
- Inyector: inyector automático (G1367B)
- Columna: sistema de termostatación de la columna (G1316A)
- Detector: UV-visible de diodos (G1315B) (Agilent Technologies, Waldbronn, Alemania).

Para ello se emplearon las siguientes condiciones cromatográficas:

- Flujo: 0,9 ml/min
- Temperatura: 30°C ó ambiente
- Integrador: Software Agilent ChemStation

El sistema solvente utilizado fue un gradiente de acetonitrilo 4% (solvente A) y ácido fórmico (solvente B), de la siguiente manera: 0 min, 4% de A, 10 min, 10% de A, 20 min, 20% de A, 30 min, 40% de A, 35 min, 40% de A, 40 min, 60% de A, 45 min, 60% de A, 55 min, 4% de A. El sistema de detección fue ajustado a 280 nm (ácidos fenólicos), 360 nm (flavonoles) y 520 nm (antocianinas). Los datos fueron almacenados y procesados usando una Hewlett-Packard Chem Station y el software relacionado. La identificación de los principales compuestos fenólicos se llevó a cabo mediante la comparación del tiempo de retención y el espectro de absorción UV-visible de los compuestos con las normas mencionadas anteriormente y mediante la comparación con los datos cromatográficos de los compuestos polifenólicos que se encuentran en la literatura científica obtenidos en similares condiciones de HPLC.

Los ácidos fenólicos ($\lambda=280$ nm) se cuantificaron como mg equivalentes de ácido gálico (EAG) por 100 gramos de fruto fresco, los flavonoles ($\lambda=360$ nm) como mg equivalentes de rutina (ER) por 100 gramos de fruto fresco y las antocianinas ($\lambda=520$ nm) como mg equivalentes de pelargonidina 3-glucósido (EP3-G) por 100 gramos de fruto fresco (figura 19). La cuantificación se realizó mediante las rectas de calibración de los patrones ácido gálico, rutina y pelargonidina 3-glucósido respectivamente en concentraciones que oscilaron entre 50-300 $\mu\text{g/ml}$ (figura 20).

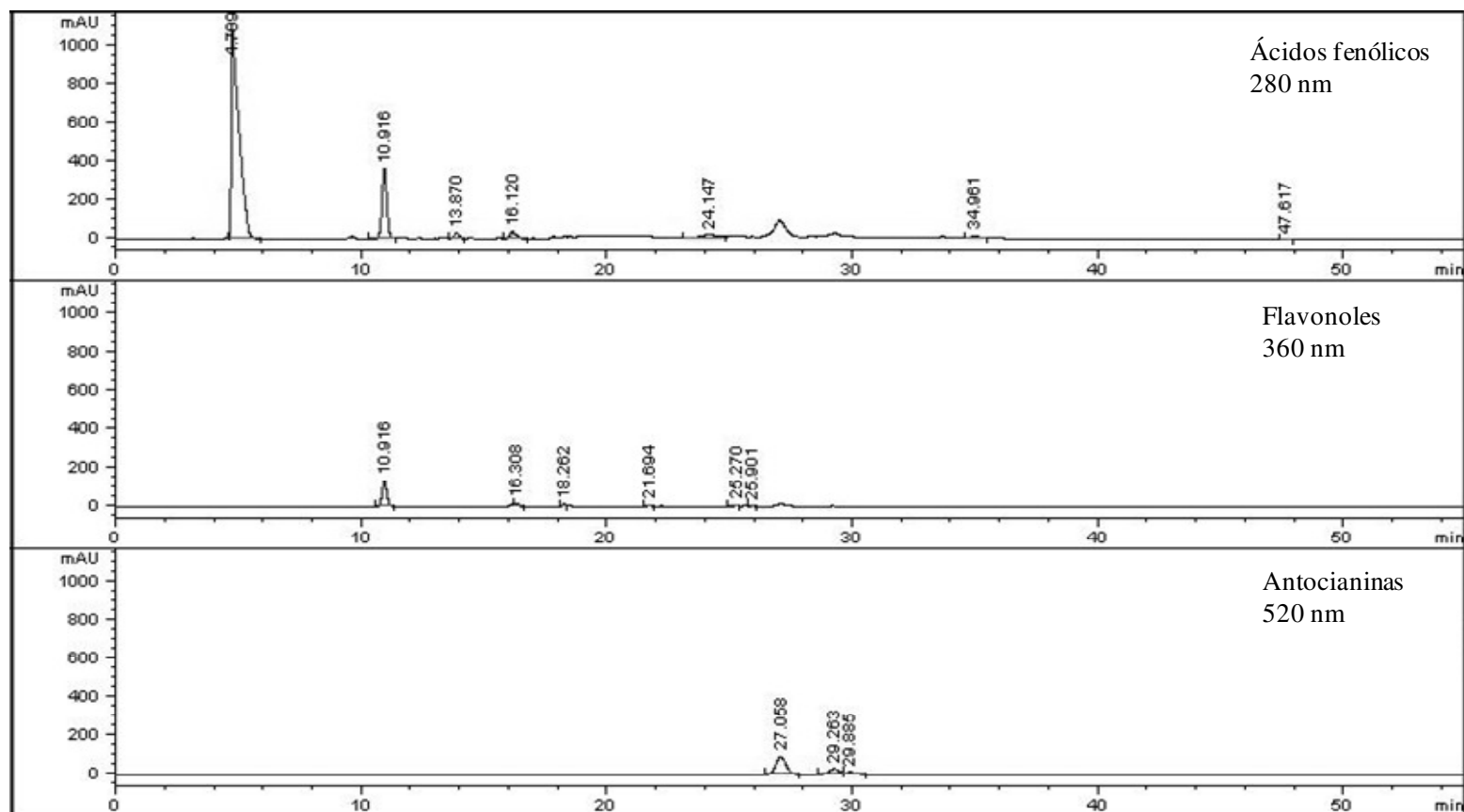


Figura 19. Perfil cromatográfico de compuestos fenólicos en una muestra de *P. spinosa* L.

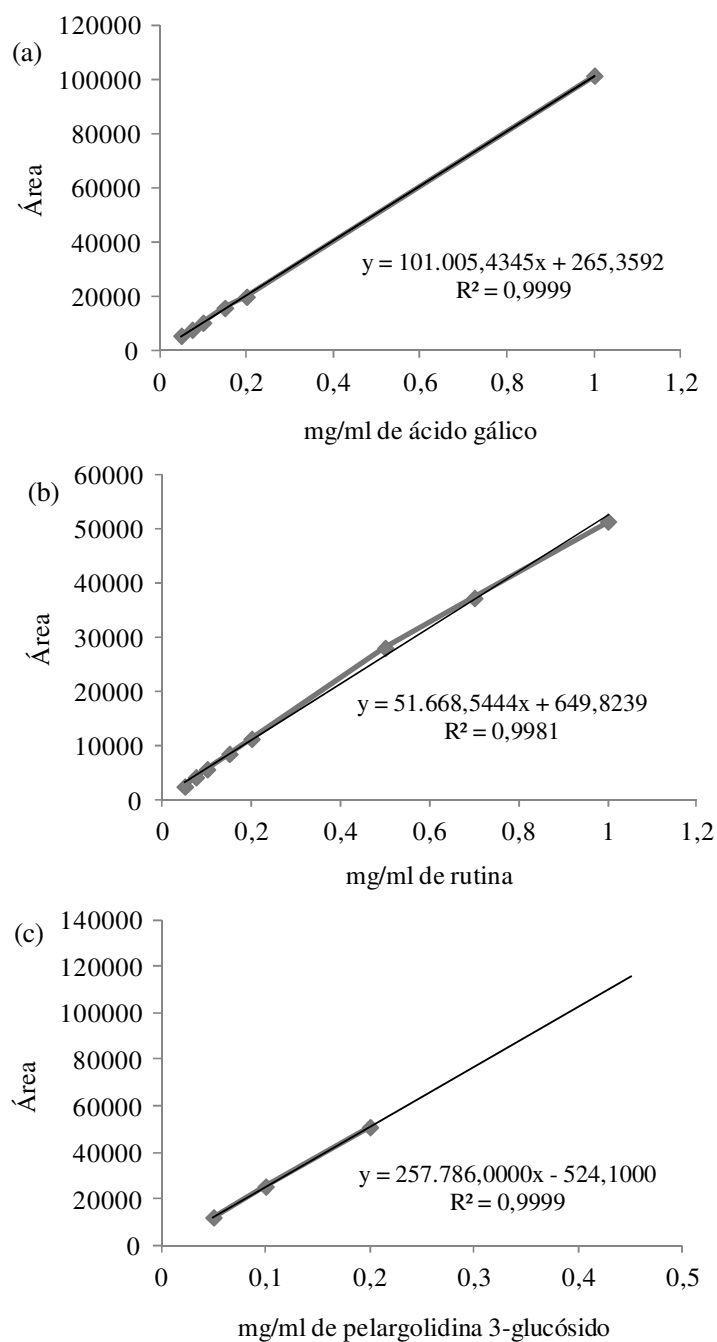


Figura 20. Rectas de calibrado de ácidos fenólicos (a), flavonoles (b) y antocianinas (c)

7.13. Capacidad antioxidante *in vitro*

Los extractos obtenidos para la medida de compuestos fenólicos (esquema 9) se utilizaron también para la medida de su capacidad antioxidante y se emplearon para ello diferentes tipos de ensayos: Folin-Ciocalteu, ABTS^{•+}, DPPH[•] y FRAP, que a continuación se describen.

7.13.1. Método Folin-Ciocalteu

El método de Folin-Ciocalteu se ha empleado para cuantificar compuestos fenólicos totales en alimentos vegetales. Sin embargo, a menudo se aprecian diferencias entre los resultados obtenidos por el método espectrofotométrico (Folin-Ciocalteu) y el cromatográfico (HPLC) que pueden ser debido a que el reactivo de Folin no es específico de los polifenoles y sufre un gran número de interferencias de otras sustancias reductoras que son componentes de las muestras como azúcares, ácido ascórbico, aminas aromáticas (Prior y col., 2005). Por ello, en este estudio y siguiendo las últimas tendencias en este tipo de análisis, se ha utilizado este método como medida de la capacidad antioxidante (Huang y col., 2005; Magalhães y col., 2010).

Para la determinación de polifenoles totales por el método de Folin-Ciocalteu, según Sigleton y Rossi, (1965), 0,5 ml del extracto de compuestos fenólicos obtenido tal como se indica en el apartado 7.12., se mezclaron con 0,5 ml del reactivo Folin-Ciocalteu. Después de esperar 3 minutos se le añadieron 10 ml de una solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3) de concentración 75 g/l, y posteriormente se completó hasta un volumen de 50 ml con agua destilada. La solución se agitó y después de incubar 1 hora en oscuridad se procedió a medir la absorbancia a 750 nm.

Paralelamente, se constituyó una recta de calibrado de concentraciones comprendidas entre 0,04-0,4 mg/ml de ácido gálico, expresando los resultados en mg EAG en 100 g de fruto fresco (figura 21).

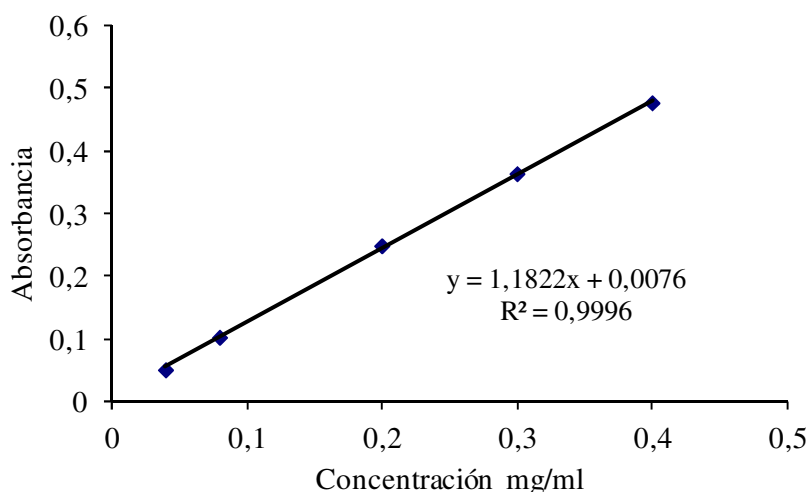


Figura 21. Recta de calibrado de una solución patrón de ácido gálico

7.13.2. Método ABTS (2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin-6-sulfonato))

La capacidad antioxidante de los extractos se determinó por el método del secuestro o captación del radical 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin-6-sulfonato) (ABTS^{•+}).

El radical monocación pre-formado ABTS^{•+} se genera por la oxidación de ABTS con persulfato de potasio y se reduce en presencia de hidrógeno, de acuerdo con el método de Re y col. (1999), con algunas modificaciones. El catión radical ABTS (ABTS^{•+}) se obtiene por reacción de ABTS con persulfato de potasio (K₂S₂O₈) 2,45 mM permitiendo que la mezcla repose en la oscuridad a temperatura ambiente durante 12-16 horas antes de su uso. La solución ABTS^{•+}, que es estable durante dos días, se diluye con etanol hasta dar una absorbancia de 0,70±0,02 a 734 nm. Posteriormente, en una microplaca de 96 pocillos, se añadieron 10 µl del extracto de cada fruto y 290 µl de 7 mM de ABTS^{•+}, se mezclaron bien, y después de 20 minutos de incubación en la oscuridad a 30°C, se midió la absorbancia a 734 nm en un lector de microplacas. Los resultados fueron comparados con una recta de calibrado preparada a diario con concentraciones de trolox de 0-1000 mmol/l y los resultados se expresaron como milimoles equivalentes de trolox (ET) por 100 gramos de fruto fresco (figura 22).

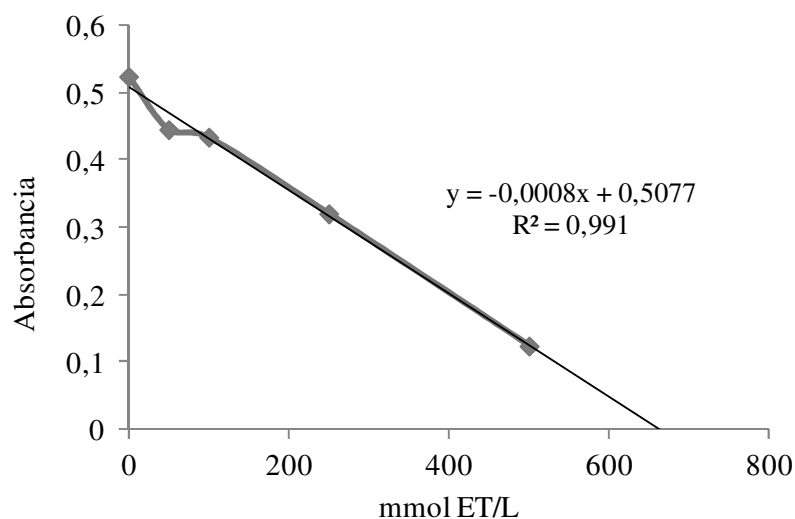


Figura 22. Recta de calibrado de una solución patrón de trolox

7.13.3. Método DPPH (radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil)

La capacidad antioxidante de los extractos se determinó por el método del secuestro o captación del radical libre estable 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH[•]).

El método se basa en la generación de radicales libres a partir de una disolución metanólica del DPPH[•]. La solución de radical DPPH[•] absorbe a 515 nm y presenta una fuerte coloración violeta oscuro. La reacción se puede seguir espectrofotométricamente ya que la absorbancia va disminuyendo por la reducción del radical con un agente antioxidante. Siguiendo el método de Sánchez-Moreno y col. (1998), con algunas modificaciones, en una microplaca de 96 pocillos, se añadieron 10 µl del extracto de cada fruto y 290 µl de 100 mM de DPPH[•] en metanol, se mezclaron bien, y después de 1 hora de incubación en la oscuridad, se midió la absorbancia a 515 nm en un lector de microplacas. Los resultados fueron comparados con una recta de calibrado preparada a diario con concentraciones de trolox de 0-1000 mmol/l y los resultados se expresaron como milimoles equivalentes de trolox (ET) por 100 gramos de fruto fresco (figura 23).

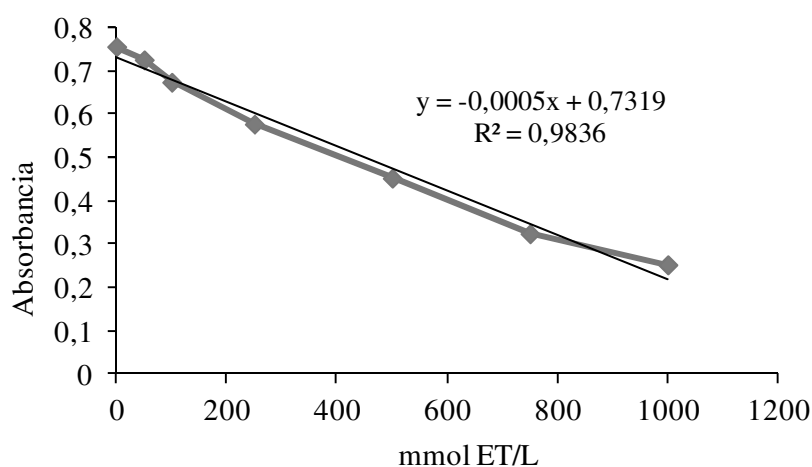


Figura 23. Recta de calibrado de una solución patrón de trolox

7.13.4. Capacidad de reducción férrica: FRAP (*Ferric Reducing/Antioxidant Power*)

Se ha llevado a cabo a través del método FRAP (Benzie y Strain, 1996) que determina la capacidad de reducción férrica que tiene una muestra. A pH 3,4 y en presencia de un reductor (antioxidante), el complejo de tripiridiltriazina (TPTZ) con Fe (III) se reduce a la forma ferrosa Fe (II), desarrollando un intenso color azul con una absorción máxima a 595 nm, que permite ser cuantificado espectrofotométricamente por interpolación en una recta de calibrado de un patrón, a un tiempo de reacción determinado. El reactivo FRAP recién preparado mediante la mezcla de tampón acetato 0,3 M (pH 3,6), 10 mM TPTZ en 40 mM y 20 mM FeCl₃ en una proporción 10:01:01 (v/v/v), respectivamente. El ensayo se llevó a cabo en microplacas de 96 pocillos mediante la adición de 10 µl del extracto de cada fruto y 290 µl del reactivo FRAP. Después de 20 minutos de incubación en la oscuridad a 37°C y agitación, la absorbancia se leyó a 593 nm. Los resultados fueron comparados con una recta de calibrado preparada a diario con concentraciones de trolox de 0-1000 mmol/l y los resultados se expresaron como milimoles equivalentes de trolox (ET) por 100 gramos de fruto fresco (figura 24).

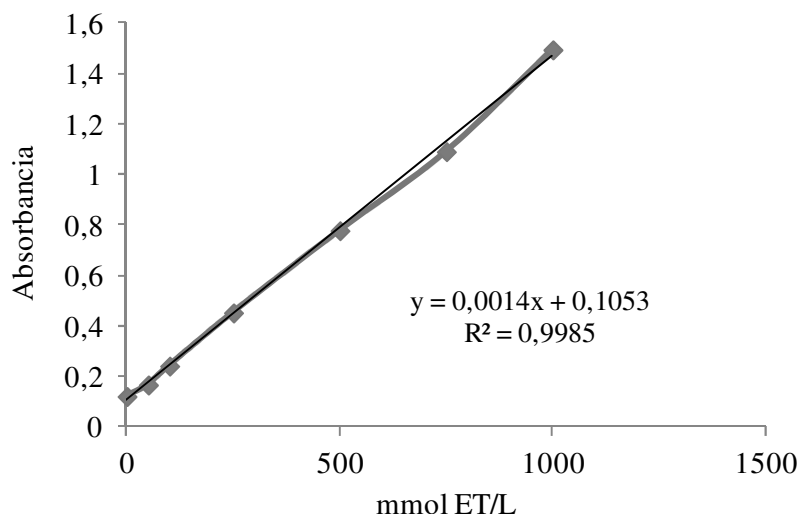


Figura 24. Recta de calibrado de una solución patrón de trolox

7.14. Análisis Estadístico

Con el fin de llevar a cabo una interpretación objetiva de los resultados obtenidos en los distintos análisis hemos realizado diferentes estudios estadísticos. Para ello, se ha utilizado el programa estadístico StatGraphics Plus 5.1. (Statistical Graphics Corporation, Inc., Rockville, MD, EE.UU.) para Windows.

Como se ha indicado, todos los análisis se llevaron a cabo por triplicado y en las tablas de resultados se muestran la media y la desviación estándar obtenidas de los tres análisis correspondientes a tres extracciones diferentes.

El tratamiento de los datos mediante el **Test de Análisis de la Varianza (ANOVA)**, permite saber si las diferencias entre medias de dos ó más grupos son ó no son debidas al azar. A partir del ANOVA obtenemos el F-ratio ó estadístico F de Fisher, que es el cociente de la estimación entre los grupos ó dentro de ellos. Se obtiene en cada caso el nivel de significación; si el valor p es menor ó igual a 0,05, se rechazaría la hipótesis nula (que supone que todas las medias son iguales), aceptándose la hipótesis alternativa y por tanto la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre las muestras comparadas.

El **Test de ANOVA univariante** llevado a cabo, permite, una vez que se ha comprobado la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre las poblaciones comparadas, determinar qué medias son significativamente similares o diferentes unas de otras, estableciéndose con ellos grupos homogéneos de medias, utilizando un **Test de Contraste Múltiple de Rango**. En este caso, el test utilizado ha sido el **Test de Duncan** ó procedimiento de las menores diferencias significativas entre medias, estableciendo un nivel de confianza del 95% ($p < 0,05$) de manera que se establecen puntos coincidentes para poblaciones similares y no coincidentes para poblaciones que presentan variaciones estadísticamente significativas, es decir, que se atribuyen letras iguales para poblaciones similares y letras diferentes para aquellas con variaciones estadísticamente significativas. El test de contraste múltiple de rango (Test de Duncan) se emplea para detectar las diferencias estadísticas en el caso de comparar más de dos muestras.

Es interesante hacer notar la importancia del rango de variación, que puede ser estimada por el **Índice de Heterogeneidad (IH)** estimado entre el valor máximo y el valor mínimo, según lo definido por Allane y Benamara (2010).

El **Estudio de las Correlaciones** fue llevado a cabo usando el **Test de Pearson**, que permite medir la fuerza de la relación lineal entre variables. Para ello se obtiene un coeficiente de correlación para cada par de variables en un rango de -1 a +1, así como se establece la significancia estadística de las correlaciones a un nivel de confianza del 95% (p-valores menores de 0,05).

Para completar la comparación entre frutos, se ha llevado a cabo un **Análisis de Componentes Principales (PCA)**. Este tipo de análisis estudia la correlación entre todos los resultados obtenidos referentes a la composición química de las muestras analizadas, considerando como variables a los distintos parámetros evaluados y como “componentes” a unas nuevas variables independientes entre si, de manera que unas pocas variables (componentes principales) permitirán caracterizar las muestras objeto de este estudio (frutos silvestres), ya que cada componente está formado por una combinación de variables correlacionadas entre si.

El análisis de componentes principales establece combinaciones lineales (componentes principales) de los distintos parámetros, lo que permite explicar un determinado porcentaje de la varianza, de forma, que cuantos menos componentes se necesiten para explicar la varianza mejores resultados obtendremos de este análisis.

Para evaluar las posibles relaciones existentes entre las distintas especies de frutos silvestres estudiadas también se ha llevado a cabo el **Análisis de Tipo “Cluster”** considerando los valores medios obtenidos para cada parámetro dentro de cada fruto, expresados sobre sustancia seca.

Los clusters son grupos de observaciones con características similares. El procedimiento aplicado ha sido una clasificación jerárquica aglomerativa siguiendo el criterio de Ward (Everitt, 1980). Este procedimiento ha creado un cluster de las 4 especies de frutos silvestres estudiados en las tres temporadas y en las dos localidades de recogida distintas mediante el método vecino más cercano (una sola unión).

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8. Caracterización química, valor nutritivo y capacidad antioxidante de los frutos de *Arbutus unedo* L. (madroños)

Como se ha comentado previamente, los frutos de madroño son bayas globosas con pulpa carnosa y multitud de semillas pequeñas en su interior.

Los resultados de su composición y valor nutritivo se encuentran recogidos en las tablas 3 a 10, expresados sobre sustancia fresca (ssf), y en las figuras 25 a 35, expresados sobre sustancia seca (sss), las cuales reflejan la composición centesimal, el contenido de azúcares solubles, macro y microelementos minerales (K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, Zn), y otros compuestos bioactivos (vitamina C, carotenoides, compuestos fenólicos), así como la medida de la capacidad antioxidante de las muestras por cuatro métodos analíticos diferentes.

Composición centesimal

Como era de esperar el componente mayoritario en los frutos de madroño fue el agua, que constituyó entre 46-71% (tabla 3), y como media el 56% (tabla 4). Este valor medio es ligeramente superior al indicado por Özcan y Haciseferoğullari (2007) para frutos de *Arbutus unedo* L. del sur de Turquía que es de 53,7%, y ligeramente inferior al indicado por Barros y col. (2010) que es de 59,7 g/100 g para madroños procedentes de Portugal (tabla 4).

La tabla 4 recoge de forma comparativa, los datos bibliográficos disponibles hasta el momento, relativos a composición nutricional de madroños junto a los obtenidos en el presente trabajo, que como se puede observar aporta el estudio más completo hasta el momento sobre composición centesimal y elementos minerales en madroños. Ganhão y col. (2010) indicaron un valor de humedad de 71,4% en madroños procedentes de Cáceres, valor que coincide con el obtenido en nuestro estudio en la localidad B en el año 2009 (71,9 g/100 g), muestra que se diferencia significativamente de las demás. En general, se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre las muestras de frutos de madroño estudiados en cuanto a su contenido acuoso, lo que podría estar derivado por el lugar y las distintas condiciones ambientales en el momento de recolección, como puede ser la disponibilidad de agua, la luz solar y la exposición al viento, lo que contribuye a la desecación de los frutos.

Tabla 3. Composición centesimal y valor calórico en los frutos de *Arbutus unedo* L. (g/100 g ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Humedad (%)	53,22 ± 2,99 ^b	47,45 ± 3,86 ^a	59,32 ± 1,53 ^c	46,82 ± 1,72 ^a	60,17 ± 0,39 ^c	71,89 ± 0,70 ^d	1,65
CDT (%)	26,64 ± 0,76 ^d	31,55 ± 1,13 ^c	21,07 ± 0,32 ^c	26,96 ± 0,65 ^d	17,89 ± 1,04 ^b	14,11 ± 0,58 ^a	2,42
Fibra total (%)	13,57 ± 0,63 ^b	15,44 ± 0,65 ^c	16,97 ± 0,36 ^d	22,20 ± 0,28 ^f	18,11 ± 0,20 ^e	10,88 ± 0,23 ^a	2,11
Fibra soluble (%)	2,93 ± 0,35 ^c	2,17 ± 0,06 ^{ab}	2,42 ± 0,07 ^b	3,71 ± 0,36 ^d	2,49 ± 0,11 ^b	1,96 ± 0,11 ^a	2,17
Fibra insoluble (%)	10,63 ± 0,30 ^b	13,26 ± 0,66 ^c	14,55 ± 0,36 ^d	18,55 ± 0,22 ^f	15,62 ± 0,25 ^e	8,88 ± 0,19 ^a	2,15
Proteínas (%)	0,93 ± 0,04 ^{cd}	1,11 ± 0,04 ^{de}	0,72 ± 0,10 ^{ab}	1,19 ± 0,18 ^e	0,86 ± 0,05 ^{bc}	0,58 ± 0,05 ^a	2,42
Grasa (%)	0,58 ± 0,04 ^b	0,58 ± 0,00 ^b	0,50 ± 0,06 ^b	0,78 ± 0,06 ^c	0,76 ± 0,05 ^c	0,30 ± 0,02 ^a	2,94
Cenizas (%)	0,73 ± 0,05 ^a	1,05 ± 0,08 ^b	0,69 ± 0,07 ^a	1,06 ± 0,05 ^b	0,98 ± 0,04 ^b	0,68 ± 0,01 ^a	1,78
Valor calórico (Kcal/100 g)	142,5 ± 0,5 ^c	168,5 ± 4,5 ^d	124,8 ± 3,6 ^b	164,0 ± 2,6 ^d	118,2 ± 4,9 ^b	84,4 ± 1,0 ^a	2,05

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

CDT: carbohidratos disponibles totales

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

Tabla 4. Datos bibliográficos de composición centesimal, azúcares y elementos minerales en frutos silvestres de *Arbutus unedo* L. (ssf)

	Valores medios del presente estudio	Barros y col., 2010 (Portugal)	Ganhão y col., 2010 (Cáceres)	Özcan y Haciseferoğullari, 2007 (Turquía)	Alarcão-E-Silva y col., 2001 (Portugal)	Ayaz y col., 2000 (Turquía) ¹
Humedad (%)	56,27 ± 9,28	59,70 ± 2,67	71,43 ± 0,76	53,72 ± 2,10	---	---
CDT (%)	23,10 ± 6,18	37,81 ± 0,17	---	---	---	---
Azúcares totales (%)	13,77 ± 5,75	16,34 ± 0,65	---	---	41,98	51,1 ²
Fructosa (%)	9,20 ± 4,00	9,76 ± 0,59	---	---	20,8 ± 0,2 ²	27,8 ± 0,32 ²
Glucosa (%)	4,67 ± 1,70	4,89 ± 0,10	---	---	12,5 ± 0,3 ²	21,5 ± 0,18 ²
Sacarosa (%)	0,10 ± 0,19	1,69 ± 0,02	---	---	8,68 ± 0,03 ²	1,8 ± 0,02 ²
Fibra total (%)	16,28 ± 3,67	---	---	---	---	---
Fibra soluble (%)	2,69 ± 0,64	---	---	---	---	---
Fibra insoluble (%)	13,59 ± 3,28	---	---	---	---	---
Proteínas (%)	0,90 ± 0,23	1,25 ± 0,03	0,77 ± 0,12	1,56 ± 0,06	---	---
Grasa (%)	0,61 ± 0,17	0,55 ± 0,16	0,31 ± 0,08	0,97 ± 0,05	---	---
Valor calórico (Kcal/100 g)	134,8 ± 29,3	---	---	---	---	---
Cenizas (%)	0,87 ± 0,18	0,69 ± 0,04	0,33 ± 0,08	1,31 ± 0,06	---	---
K (mg/100 g)	194 ± 79	---	---	690 ± 78	---	---
Na (mg/100 g)	7,59 ± 2,08	---	---	32,45 ± 3,70	---	---
Ca (mg/100 g)	69 ± 23	---	---	230 ± 7	---	---
Mg (mg/100 g)	19,00 ± 11,54	---	---	60,89 ± 5,98	---	---
Fe (mg/100 g)	0,927 ± 0,545	---	---	0,562 ± 0,051	---	---
Cu (mg/100 g)	0,122 ± 0,057	---	---	0,076 ± 0,019	---	---
Mn (mg/100 g)	0,087 ± 0,050	---	---	0,205 ± 0,025	---	---
Zn (mg/100 g)	0,489 ± 0,179	---	---	0,374 ± 0,044	---	---

CDT: carbohidratos disponibles totales

¹A. *unedo*, var. *ellipsoidea*

²Valores expresados sobre sustancia seca

En la mayor parte de las muestras analizadas casi la mitad del peso de los frutos correspondió a materia seca, en la que se engloba a los diferentes nutrientes. Este contenido de humedad es en general más bajo que en la mayoría de las frutas convencionales, en las que ronda aproximadamente el 75-95% (Souci y col., 2008).

El segundo componente mayoritario de los frutos de madroño después del agua son los carbohidratos disponibles totales (CDT) como podemos observar en la figura 25. En los frutos de madroño analizados el rango obtenido ha sido de 14,1-31,5 g/100 g y se ha encontrado un contenido medio de CDT determinados por el método de la antrona, de 23,1 g/100 g, valor que está por debajo del indicado por Barros y col. (2010), que muestran un valor de carbohidratos de 37,8 g/100 g, aunque las diferencias pueden estar debidas a la forma de análisis y cuantificación de este parámetro ya que estos autores lo calculan por diferencia (tabla 3 y tabla 4). Además, en la literatura científica hasta el momento no existen datos sobre la distribución de los hidratos de carbono de madroño entre disponibles y no disponibles. El índice de heterogeneidad (IH) de CDT que presentaron estos frutos fue amplio (2,42).

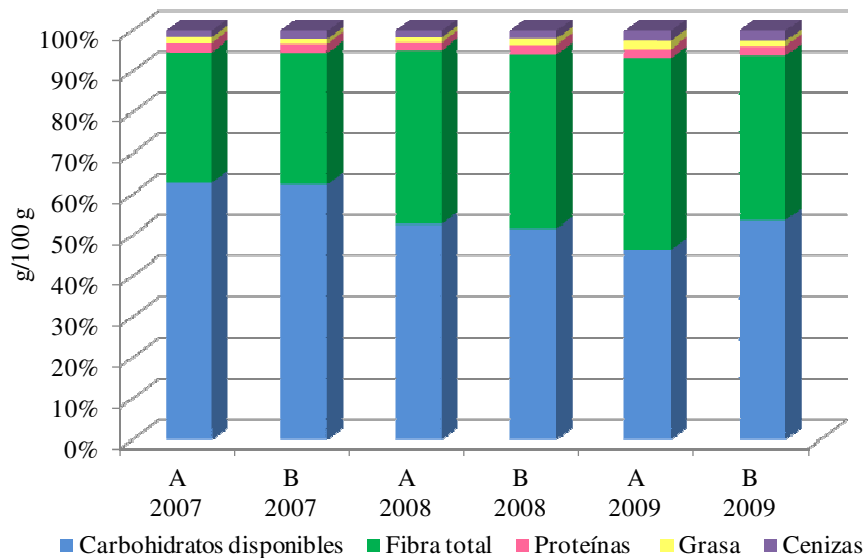


Figura 25. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición centesimal en los frutos de *Arbutus unedo* L. (g/100 g sss)

El contenido de CDT representa más de la mitad (52,4%) del peso seco de las muestras, y corresponde al almidón y a azúcares solubles como podemos observar en la figura 25.

Los valores de CDT que se encontraron en los frutos recogidos en el año 2007 fueron superiores a los de los años 2008 y especialmente a los del 2009, probablemente debido a la influencia de factores fisiológicos que intervienen en el proceso de maduración de los mismos (tabla 3). El contenido de CDT se correlaciona inversamente con los niveles de humedad ($p < 0,05$), lo que sugiere a los CDT, como componente más representativo de la porción de materia seca en los frutos de madroño. Así, dicho componente parece estar fuertemente influenciado por el contenido de agua en las muestras (efecto de dilución), mientras que otros componentes pueden ser más independientes del contenido de humedad en los frutos y sus niveles pueden estar condicionados por otros factores (figura 26).

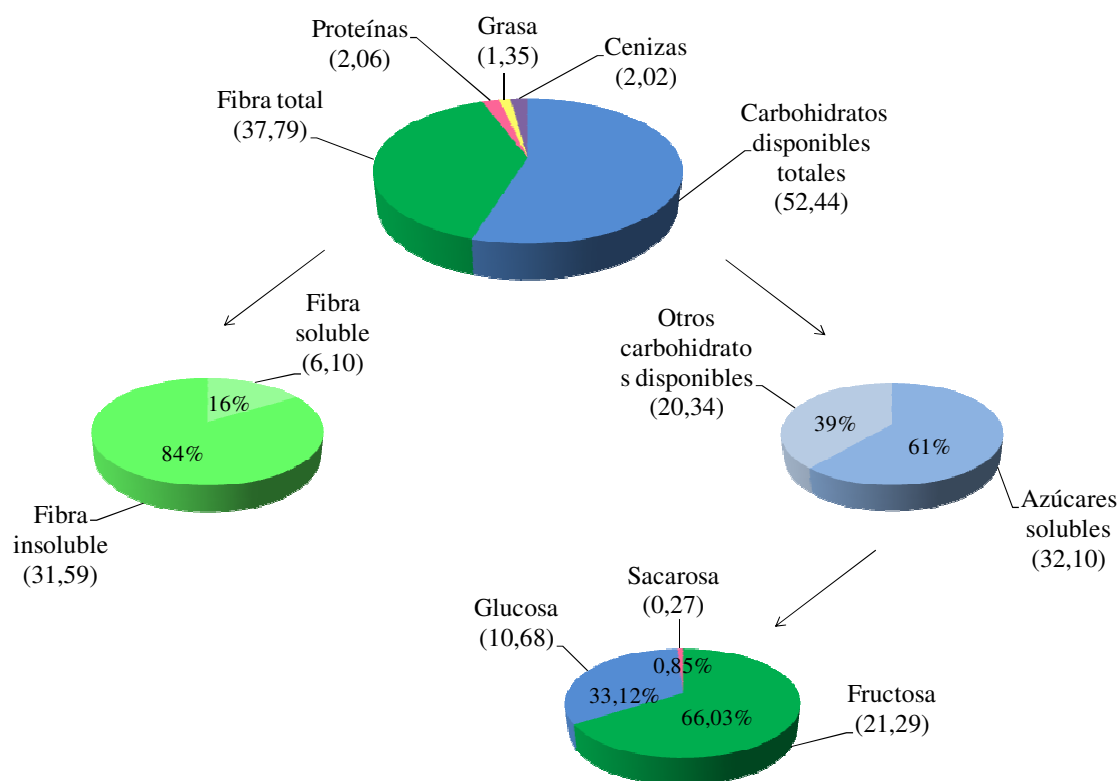


Figura 26. Composición centesimal media en los frutos de *Arbutus unedo* L. (g/100 g sss)

La determinación de los azúcares solubles presentes en las muestras estudiadas se llevó a cabo mediante identificación y cuantificación por HPLC, tras extracción de los mismos en etanol al 80%, de acuerdo a la metodología descrita en el apartado 7.3. Los azúcares encontrados en estos frutos, representan la mayor contribución a los CDT, con un porcentaje que varía entre el 42 y 80%, de acuerdo con Ayaz y col. (2000). El

predominio de la fructosa frente a los otros azúcares analizados coincide con otros autores Barros y col. (2010) y Alarcão-E-Silva y col. (2001). El perfil cromatográfico obtenido de una de las muestras se refleja a modo de ejemplo en la figura 27. Se revela una elevada contribución de la fructosa seguida por la glucosa y la sacarosa en menor proporción, la cual se detecta en niveles cuantificables sólo en los frutos recolectados en la temporada 2007 (tabla 5).

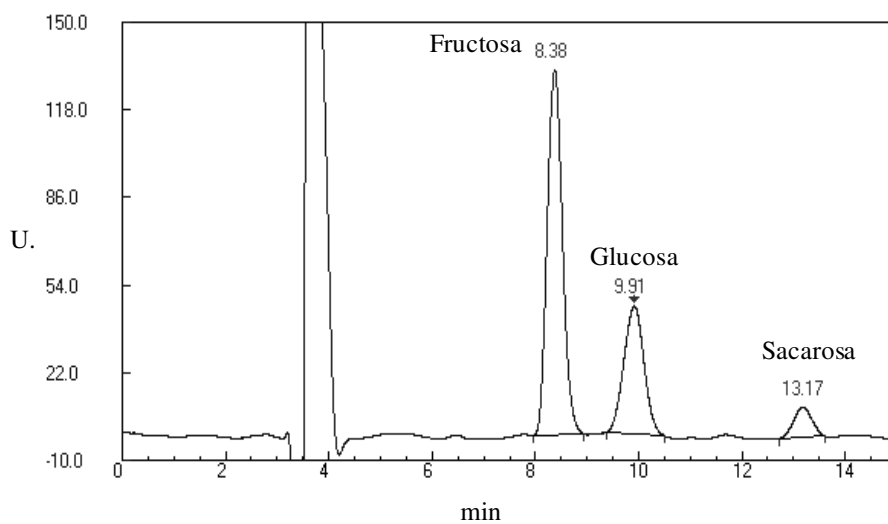


Figura 27. Perfil cromatográfico (HPLC) obtenido en el análisis de azúcares solubles en los frutos de *Arbutus unedo* L. (temporada 2009, localidad B)

Tabla 5. Contenido de azúcares solubles en los frutos de *Arbutus unedo* L. (g/100 g ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Azúcares totales	19,18 ± 1,19 ^d	17,96 ± 0,77 ^{cd}	17,41 ± 0,33 ^c	17,64 ± 0,85 ^{cd}	8,61 ± 0,39 ^b	5,81 ± 0,14 ^a	3,52
Fructosa	12,34 ± 1,17 ^c	11,34 ± 0,10 ^c	12,10 ± 0,84 ^c	12,69 ± 1,96 ^c	5,83 ± 0,20 ^b	3,65 ± 0,43 ^a	4,20
Glucosa	6,50 ± 0,06 ^c	6,13 ± 0,64 ^{bc}	5,30 ± 0,51 ^{bc}	4,94 ± 1,11 ^b	2,78 ± 0,18 ^a	2,34 ± 0,13 ^a	2,94
Sacarosa	0,34 ± 0,08 ^a	0,48 ± 0,02 ^b	nd	nd	trazas	trazas	1,76

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

nd: no detectado

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

Los resultados de contenido de azúcares solubles totales estuvieron comprendidos entre 5,81 y 19,2 g/100 g como podemos observar en la tabla 5. La media del total de azúcares es de 13,8 g/100 g ssf (61% de su contenido de CDT). La diferencia entre el contenido de CDT (23,1 g/100 g) y dicho valor sería de 9,33 g/100 g, y se correspondería fundamentalmente al almidón (39% de su contenido de CDT) como podemos observar en la figura 26.

En comparación con otras especies, los madroños muestran un perfil inusual de azúcares solubles. La baja presencia de sacarosa podría ser debida a la hidrólisis enzimática de este azúcar en glucosa y fructosa durante el proceso de maduración, razón por la cual, las frutas con una alta actividad de la invertasa, como el caqui o las granadas, llegan a una relación glucosa/fructosa cerca de 1 (Ayaz y col., 2000). Todas las muestras de frutos de madroño analizados en este estudio han mostrado una relación de glucosa/fructosa entre 0,39 y 0,64, similar a los resultados presentados por Barros y col. (2010) que dan una relación de 0,50, lo que significa que la fructosa representa aproximadamente el doble que la glucosa, con independencia del contenido total de azúcares solubles. De ello, se podría deducir que el contenido de azúcares solubles en los frutos de madroño no solo estaría condicionado por la hidrólisis de la sacarosa. Además, este perfil puede estar relacionado con el sabor dulce intenso y agradable de los frutos de madroño cuando están completamente maduros, ya que la fructosa, que constituye más de la mitad (66%) del total de azúcares solubles, posee un poder edulcorante superior al de la glucosa y la sacarosa (Hannover y White, 1993).

También es importante destacar la estabilidad en el contenido de azúcares totales y mayoritarios (fructosa y glucosa) en 2007 y 2008. Estos parámetros han sido significativamente más bajos en 2009, pero también relativamente estables entre las dos localidades en ese año ($p < 0,05$). En la figura 28, podemos observar la variación de los azúcares individuales por temporada y lugar de recolección. A pesar de los diferentes factores que pueden estar involucrados en el contenido de azúcares solubles en los frutos, en este caso, el contenido de humedad que ha sido más alto en la temporada 2009, podría estar relacionado con este hecho, de la misma manera que sucede con los CDT. Destaca el alto IH encontrado en los niveles de fructosa en este estudio (4,20), lo que indica una mayor variabilidad que la glucosa y la sacarosa.

En nuestro estudio, obtenemos valores de fructosa que oscilan entre 3,65 y 12,69 g/100 g (tabla 5) dependiendo de la localidad de recolección y temporada, lo que se

corresponde con una media de fructosa de 21,3 g/100 g sss, niveles que se ven reducidos en el último año de muestreo. Los contenidos de glucosa han oscilado entre 2,34 y 6,50 g/100 g, y los de sacarosa hasta 0,48 g/100 g, inferiores a los encontrados por otros autores citados anteriormente.

Barros y col. (2010) indicaron un perfil de azúcares similar al descrito anteriormente, con valores de fructosa de 9,76 g/100 g, de glucosa de 4,89 g/100 g y de sacarosa de 1,69 g/100 g. Los siguientes autores muestran valores parecidos a los nuestros si los comparamos con los datos sss: Alarcão-E-Silva y col. (2001) mostraron un 20,8% de fructosa y 12,5% de glucosa, pero fue superior el valor de sacarosa, 8,68%. En el estudio de Ayaz y col. (2000) se aprecian valores superiores a los encontrados en este estudio para la variedad *ellipsoidea*, 27,8% de fructosa, 21,5% de glucosa y 1,8% de sacarosa (todos sss).

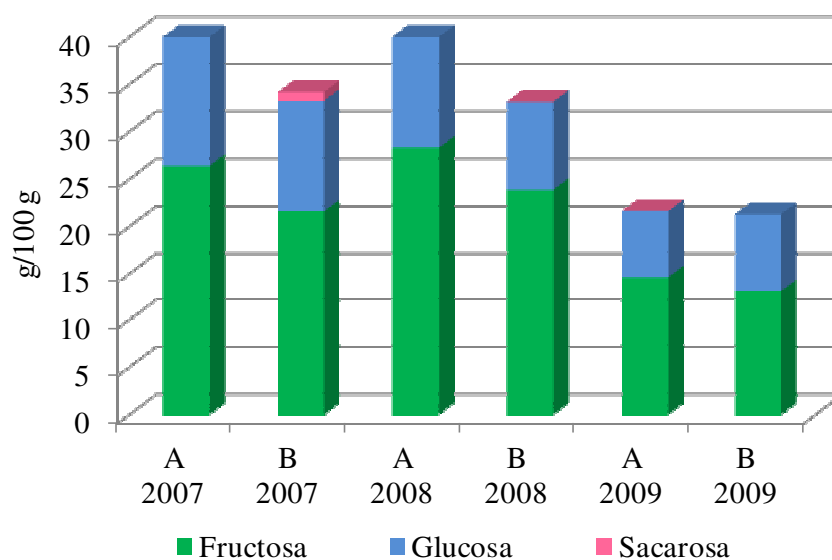


Figura 28. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición de azúcares solubles en los frutos de *Arbutus unedo* L. (g/100 g sss)

Los resultados obtenidos el estudio estadístico de correlaciones canónicas mostraron correlaciones negativas entre humedad-CDT y humedad-azúcares ($p < 0,05$), y fuertes correlaciones positivas entre CDT, azúcares totales, y azúcares individuales mayoritarios (fructosa y glucosa), con coeficientes de correlación superiores a 0,808 ($p < 0,05$).

La comparación con otras frutas ha mostrado que la proporción de los CDT/fibra total es muy variable entre las diferentes especies. La proporción en los frutos de madroño está cerca del 60/40, de acuerdo con Herrera (1987), mientras que en otras frutas los valores de fibra son a menudo mucho menores que los CDT, alcanzando una proporción de 90/10 (cereza, 91/9; manzana, 85/15; melocotón, 82/18; uva, 91/9) (Souci y col., 2008). Este interesante perfil nutricional, con una alta proporción de fibra en la fracción de hidratos de carbono, es similar al de *Vaccinium myrtillus* L. (arándano) con una proporción de 55/45 y al de *Ribes rubrum* L. (grosella roja) con 58/42.

El contenido medio de fibra alimentaria que mostraron los frutos de madroño fue de 16,3 g/100 g (tabla 4), que representa el 37,8% del peso seco de las muestras (figura 26). La fibra, al igual que los CDT, y sus fracciones soluble e insoluble son parámetros que han mostrado una alta variabilidad entre temporadas y localidades ($p < 0,05$).

Como puede verse en la tabla 3, los madroños pueden ser considerados una fuente muy interesante de fibra alimentaria. Hasta el momento, no hay otros datos previos que informen sobre la distribución de las fracciones de fibra en los frutos analizados en el presente estudio. Las proporciones de FS/FI, como podemos ver en la figura 26, es de 16/84 como valor medio. La distribución de las fracciones de fibra FS/FI está de acuerdo con el contenido que encontramos en otras frutas cultivadas y silvestres, tales como la uva (14/86), la piña (15/85) o la grosella roja (14/86) (Souci y col., 2008). La fibra insoluble (celulosas en su mayor parte, hemicelulosas y lignina, fundamentalmente) es la fracción mayoritaria, aunque el contenido de fibra soluble, incluyendo pectinas, es también notable. Sus valores son superiores a los encontrados en la mayoría de las frutas, incluso en las que son ricas en pectinas como las manzanas, cítricos, albaricoques, melocotones o ciruelas entre otras (Souci y col., 2008). La fibra insoluble ha mostrado un rango muy variable (8,88 a 18,56 g/100 g), mientras que la fibra soluble no muestra tanta variabilidad con respecto a las distintas localidades y años (1,96 a 3,71 g/100 g) (tabla 3).

Al igual que otros componentes, la fibra total se correlaciona negativamente con la humedad ($p < 0,05$, $r = -0,635$). Además mostró correlaciones positivas con la fibra soluble ($p < 0,05$, $r = 0,668$) y más fuertemente con la insoluble ($p < 0,05$, $r = 0,989$). La fibra soluble mostró correlaciones significativas con otros componentes de la fracción hidrocarbonada como los CDT ($p < 0,05$, $r = 0,564$), la fructosa ($p < 0,05$, $r = 0,581$) y los azúcares totales ($p < 0,05$, $r = 0,534$), además de con la fibra insoluble ($p < 0,05$, $r = 0,553$).

Respecto a otros parámetros de la composición centesimal de los madroños fue la fracción proteica, una de las fracciones minoritarias, que varió entre 0,58-1,19 g/100 g dependiendo de la localidad y la temporada, lo que corresponde a una media de 2,15 g/100 g sss (tabla 3). El IH que presentan no es muy alto, 2,42. Los datos referidos en la literatura se encuentran en un rango similar, con 0,77 g/100 g (Ganhão y col., 2010), o ligeramente superiores, de 1,25 g/100 g (Barros y col., 2010) y 1,56 g/100 g (Özcan y Haciseferoğullari, 2007) (tabla 4).

La fracción lipídica osciló entre 0,30 a 0,78 g/100 g lo que corresponde a una media de 1,41 g/100 g sss, valor muy similar al encontrado en Barros y col. (2010) que indica un valor de lípidos de 1,37 g/100 g sss (0,55 g/100 g ssf) para madroños de Portugal y al encontrado en Ganhão y col. (2010) para madroños de la provincia de Cáceres, que dan un valor de grasa de 0,31 g/100 g (tabla 3 y tabla 4). Özcan y Haciseferoğullari (2007) muestran un valor lipídico algo superior, de 2,1 g/100 g sss (0,97 g/100 g ssf) para madroños de Turquía.

Ambos componentes, tanto la fracción proteica como la fracción lipídica, han mostrado fluctuaciones anuales, pero sin una influencia significativa del contenido de la humedad en los frutos de madroño (tabla 3).

El valor energético de los madroños parece estar influenciado principalmente por los CDT, que ha sido el macronutriente principal en los frutos. De este modo, las muestras recogidas en la temporada 2009, aportan menos energía (101,3 Kcal/100 g como valor medio) en comparación con las recogidas en la temporada 2008 y 2007 (144,4 y 155,5 Kcal/100 g como valor medio, respectivamente).

Contenido mineral

En las muestras objeto de estudio, se obtuvo un valor de cenizas que osciló entre 0,7 g/100 g y 1 g/100 g, lo que supone un 1,5 y un 2,5 g/100 g sss. Los valores son bastante variables entre años y localidades, como se puede observar en la tabla 6.

Dicho valor es similar al presentado por Barros y col. (2010) que muestran un valor de cenizas de 0,69 g/100 g, sin embargo, es superior al presentado por Ganhão y col. (2010) que aportan un valor de 0,33 g/100 g y ligeramente inferior al presentado por Özcan y Haciseferoğullari (2007) para la misma especie, 1,31 g/100 g.

Tabla 6. Contenido de cenizas (g/100 g) y elementos minerales (mg/100 g) en los frutos de *Arbutus unedo* L. (ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Cenizas (g/100g)	0,73 ± 0,05 ^a	1,05 ± 0,08 ^b	0,69 ± 0,07 ^a	1,06 ± 0,05 ^b	0,98 ± 0,04 ^b	0,68 ± 0,01 ^a	1,78
K (mg/100 g)	79,72 ± 11,73 ^a	145,75 ± 9,97 ^b	174,71 ± 11,78 ^b	323,14 ± 23,47 ^d	215,78 ± 12,13 ^c	161,19 ± 1,74 ^b	4,90
Na (mg/100 g)	6,26 ± 2,30 ^{ab}	9,94 ± 1,14 ^c	7,57 ± 0,31 ^{bc}	8,46 ± 1,13 ^{bc}	4,33 ± 0,26 ^a	8,55 ± 1,58 ^{bc}	2,60
Ca (mg/100 g)	49,62 ± 3,81 ^b	51,03 ± 3,35 ^b	67,79 ± 5,32 ^c	86,30 ± 4,17 ^d	104,12 ± 3,47 ^e	40,54 ± 1,05 ^a	2,70
Mg (mg/100 g)	9,56 ± 1,03 ^a	12,23 ± 0,50 ^a	19,11 ± 0,81 ^b	45,85 ± 5,53 ^c	17,97 ± 0,56 ^b	13,16 ± 0,30 ^a	5,63
Fe (mg/100 g)	0,805 ± 0,113 ^c	0,860 ± 0,094 ^c	0,931 ± 0,051 ^c	1,856 ± 0,080 ^d	0,505 ± 0,026 ^b	0,354 ± 0,001 ^a	5,45
Cu (mg/100 g)	0,087 ± 0,010 ^a	0,103 ± 0,010 ^b	0,198 ± 0,001 ^c	0,208 ± 0,004 ^c	0,083 ± 0,005 ^a	0,073 ± 0,003 ^a	2,92
Mn (mg/100 g)	0,043 ± 0,008 ^a	0,065 ± 0,002 ^b	0,085 ± 0,006 ^c	0,178 ± 0,014 ^d	0,075 ± 0,001 ^{bc}	0,038 ± 0,005 ^a	4,97
Zn (mg/100 g)	0,473 ± 0,055 ^c	0,555 ± 0,038 ^d	0,488 ± 0,042 ^c	0,762 ± 0,029 ^e	0,362 ± 0,020 ^b	0,188 ± 0,007 ^a	4,30

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

Los resultados del análisis de los macroelementos (K, Na, Ca, Mg) podemos observarlos en la figura 29 y los de los microelementos (Fe, Cu, Mn, Zn) en la figura 30.

Entre los macroelementos minerales, se ha puesto de manifiesto un claro predominio del potasio (79,7 a 323,1 mg/100 g), lo que constituye una media de 67% del total de macroelementos analizados (tabla 6). El contenido de calcio le sigue en cantidad (40,5 a 104,1 mg/100 g), lo que representa una media de 24% del total de macroelementos. El contenido de magnesio no ha sido muy alto, oscila entre 9,56 y 45,85 mg/100 g y representa el 6% del total de macroelementos analizados. Hay que destacar el bajo contenido de sodio, que aparece como minoritario dentro de los macroelementos, con valores que oscilan entre 4,33 y 9,94 mg/100 g y representan tan solo el 2,6% del total de macroelementos analizados (figura 29).

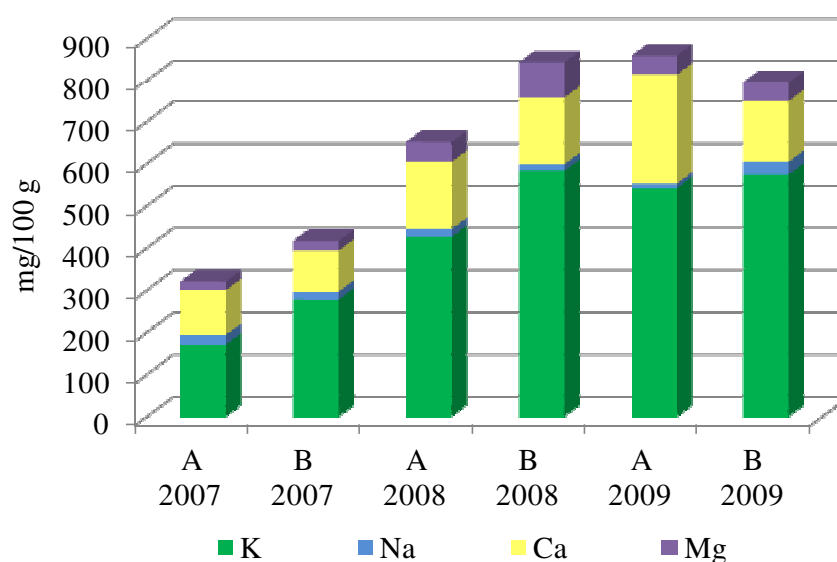


Figura 29. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición de macroelementos minerales en los frutos de *Arbutus unedo* L. (mg/100 g sss)

Al margen de este trabajo, el único estudio publicado hasta la fecha sobre contenido mineral en frutos de madroño es el de Özcan y Haciseferoğullari (2007), que indicaron un perfil similar, pero con valores más altos que los que se presentan en este estudio, excepto para el Fe, Cu y Zn que se encontraron en rangos similares (tabla 4) .

Entre los microelementos minerales analizados, es importante destacar que en los madroños el hierro es el mayoritario, lo que representa más de la mitad del total de los mismos, en concreto, un 56% del total, con una media de 0,93 mg/100 g, que equivale a

1,94 mg/100 g sss (tabla 4). El zinc es el microelemento que le sigue en cantidad con una media de 0,49 mg/100 g, que equivale a 1,05 g/100 g sss y representa más de una cuarta parte del total de los mismos, exactamente un 30% del total. Los microelementos minoritarios son cobre y manganeso, ambos con una cantidad similar, exactamente una media de 0,12 y 0,09 mg/100 g respectivamente, lo que equivale a 0,28 y 0,18 mg/100 g sss y representa un 8% y 5% del total de microelementos respectivamente (figura 30).

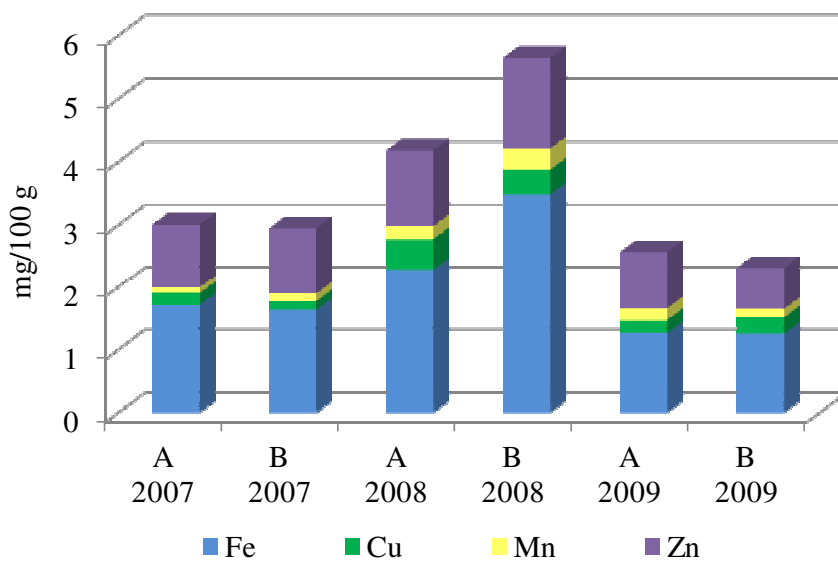


Figura 30. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición de microelementos minerales en los frutos de *Arbutus unedo* L. (mg/100 g sss)

Tanto el contenido de cenizas como la mayor parte de los elementos minerales, presentaron correlaciones estadísticamente significativas con la fibra total y alguna de sus fracciones; K, Ca, Fe, Cu y Mn con fibra insoluble ($p < 0,05$, $r \geq 0,701$); Mg, Fe, Mn y Zn con fibra soluble ($p < 0,05$, $r \geq 0,653$). Este hecho podría ser atribuido a una cierta asociación de los compuestos que forman parte de la fibra con estos elementos minerales (Fennema y col., 2000).

El perfil de minerales en los frutos de madroño es similar a otras bayas silvestres descritas en la bibliografía (Souci y col., 2008). Los microelementos, también llamados “oligoelementos”, incluyen un gran número de compuestos con actividad fisiológica y algunos de ellos son decisivos para llevar a cabo funciones de mantenimiento de la salud humana (Palmer y col., 2008). Las actividades biológicas de Fe, Cu, Mn y Zn, están fuertemente asociadas con la presencia de electrones desapareados que permiten su

participación en reacciones redox. Se supone que estos metales traen desempeñan un papel clave en los mecanismos de protección por captación de radicales libres.

Además, hay que destacar el contenido de calcio, que aparece como un valor más alto que en la mayor parte de los frutos silvestres habituales (6-17 mg/100 g en melocotones y cerezas respectivamente), a excepción de los frutos de *Rosa canina* L. (257 mg/100 g). Por el contrario, el contenido de manganeso es más bajo que en otras bayas, como las grosellas rojas (0,24 mg/100 g), de acuerdo a Souci y col. (2008).

El contenido total de cenizas ha sido muy estable en las muestras, sin embargo, el comportamiento de los distintos elementos minerales estudiados ha sido muy variable. De esta manera y de acuerdo con el IH, el sodio y el calcio se comportan como los elementos más estables, al comparar los frutos de madroño de las distintas muestras analizadas, con un IH de 2,6 a 2,7. Por el contrario, el año de cosecha de las muestras parece influir en el contenido de potasio, magnesio, cobre, hierro, manganeso y zinc, ya que son mayores los valores medios obtenidos en el año 2008 que en el 2007 y 2009 (tabla 6), y con un rango de variación mayor (IH de 2,9 a 5,6). Los micronutrientes pueden variar ampliamente dependiendo de las condiciones ambientales, como las precipitaciones, la humedad y el suelo, que pueden influir en estos niveles, ya que podrían inducir la respuesta de la planta a situaciones fisiológicas de estrés, en el que los minerales podrían actuar como cofactores que regulan las vías metabólicas del vegetal (Peñuelas y col., 2008).

Compuestos bioactivos

Dentro de los compuestos bioactivos con actividad antioxidante se han analizado los contenidos de vitamina C, carotenoides, fenoles totales y las familias de compuestos fenólicos (ácidos fenólicos, flavonoles y antocianinas). Además se ha realizado la identificación y cuantificación por HPLC de los principales ácidos fenólicos, flavonoles y antocianinas presentes en estos frutos.

La importancia nutricional de la vitamina C es bien conocida: el ácido ascórbico (AA) es un cofactor en numerosas reacciones fisiológicas, y también tiene un alto potencial redox, solo, o acoplado a otros antioxidantes. En estudios previos en frutos de *A. unedo* se encontraron cantidades muy variables de vitamina C y en ningún estudio se diferencia entre AA y su forma oxidada (ADHA).

Además, la metodología empleada en muchos de los estudios sobre vitamina C en frutos silvestres analiza solamente AA, con lo que es muy importante tener en cuenta esta limitación para interpretar correctamente los resultados y no subestimar el contenido de vitamina C de los frutos al considerar como vitamina C total lo que es solo la forma reducida (AA).

En el presente estudio, la metodología aplicada (HPLC) es capaz de cuantificar ambas formas a partir de los cromatogramas obtenidos tras la extracción de las muestras objeto de este estudio antes o después de la reducción con L-cisteína. El perfil cromatográfico de una de las muestras lo podemos observar en la figura 31.

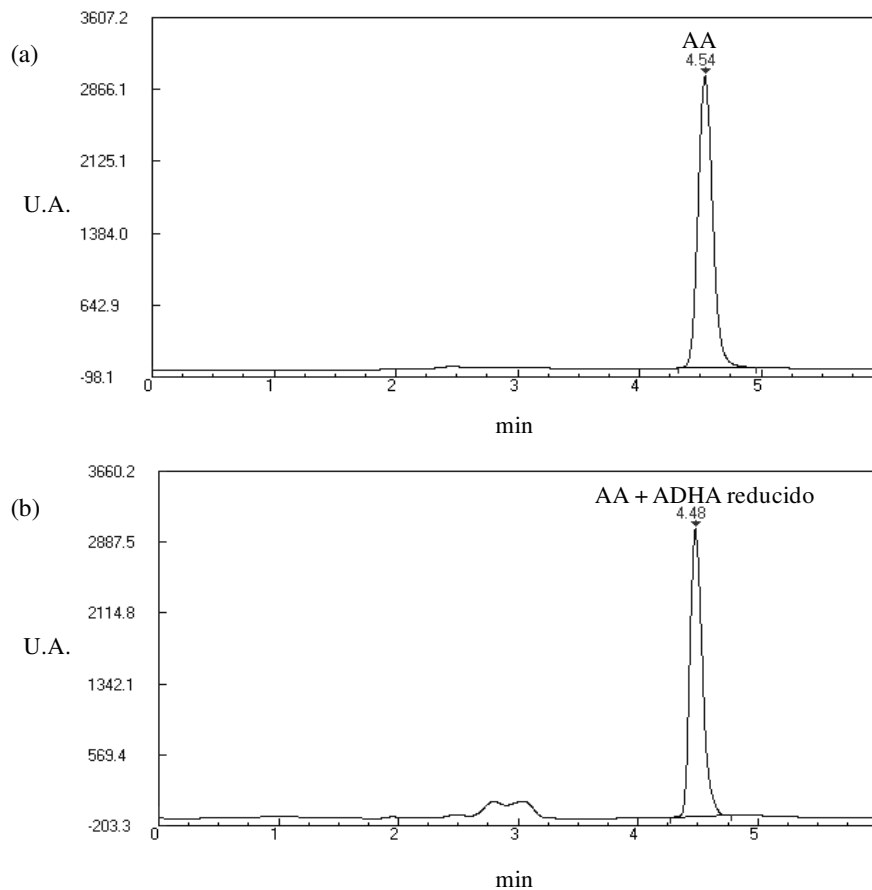


Figura 31. Perfil cromatográfico (HPLC) obtenido en el análisis de vitamina C en los frutos de *Arbutus unedo* L. (temporada 2009, localidad A): AA (a), vitamina C total (AA + ADHA reducido) (b)

Los resultados analíticos obtenidos han mostrado que los niveles de vitamina C en los madroños son muy altos con respecto a otros alimentos, oscilan entre 171,7 y 418,9 mg/100 g, dependiendo de la localidad y del año de maduración, lo que significa una

gran variabilidad, principalmente debido al origen de las muestras (tabla 7). Se debe tener en cuenta los diferentes contenidos de humedad encontrados, dependiendo de las condiciones geográficas y estacionales. Estos niveles de vitamina C han sido similares a los de los frutos silvestres, como *Rosa canina*, utilizados como una fuente de vitamina C en infusiones y otros productos (Kharazmi, 2008) (tabla 8). Tanto el IH de la vitamina C total como del AA son similares (2,60 y 2,68 respectivamente), al contrario del ADHA, que presenta un valor muy alto debido a la variabilidad que muestra entre temporadas y localidades (8,43).

El interés nutricional del AA no sólo proviene de su actividad como vitamina C, conjuntamente con su forma oxidada, el ácido dehidroascórbico (ADHA), sino también porque es un potente antioxidante, por su capacidad de neutralizar los radicales libres de oxígeno ya sea en el alimento o en el cuerpo humano. De las dos formas activas de vitamina C (AA y ADHA), en las muestras analizadas ha predominado la forma reducida (AA) (figura 32). Los datos obtenidos durante los tres años consecutivos confirman la presencia de AA como forma predominante (147 a 382 mg/100 g), siendo casi siempre superior al 90% del contenido total de vitamina C. Por lo tanto, aunque los frutos de madroño se consumen a menudo procesados, pueden ser una mejor fuente de antioxidantes si se consumen frescos.

Tabla 7. Contenido de vitamina C, carotenoides y compuestos fenólicos en los frutos de *Arbutus unedo* L. (mg/100 g ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Vitamina C total	238,9 ± 4,6 ^b	411,7 ± 17,7 ^c	171,7 ± 5,0 ^a	419,0 ± 14,3 ^c	238,6 ± 4,9 ^b	245,6 ± 8,5 ^b	2,60
Ácido ascórbico	208,6 ± 2,3 ^b	370,4 ± 1,3 ^d	147,0 ± 2,5 ^a	382,1 ± 7,7 ^c	232,3 ± 2,7 ^c	208,8 ± 4,9 ^b	2,68
Ácido dehidroascórbico	28,0 ± 2,6 ^{bc}	31,1 ± 5,1 ^{bc}	26,6 ± 1,5 ^b	34,2 ± 2,5 ^c	4,6 ± 0,4 ^a	34,1 ± 0,5 ^c	8,43
β- caroteno	0,398 ± 0,031 ^a	0,652 ± 0,018 ^b	0,257 ± 0,066 ^a	0,684 ± 0,124 ^b	0,243 ± 0,027 ^a	0,808 ± 0,072 ^b	3,32
Licopeno	nd	trazas	0,153 ± 0,054 ^a	trazas	0,154 ± 0,015 ^a	0,209 ± 0,073 ^b	1,37
Polifenoles totales	1618 ± 26 ^e	1475 ± 18 ^d	1078 ± 13 ^c	1622 ± 44 ^f	773 ± 16 ^a	843 ± 24 ^b	2,09
Ácidos fenólicos¹	464 ± 3 ^a	857 ± 4 ^e	644 ± 5 ^d	945 ± 8 ^f	513 ± 3 ^b	585 ± 4 ^c	2,04
Flavonoles²	25,7 ± 0,4 ^b	46,6 ± 0,2 ^d	47,3 ± 0,2 ^e	45,1 ± 2,3 ^c	48,9 ± 1,3 ^f	13,2 ± 0,1 ^a	3,71
Antocianinas³	1154 ± 9 ^f	618 ± 1 ^d	434 ± 3 ^c	677 ± 5 ^e	260 ± 1 ^b	258 ± 2 ^a	4,48

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

nd: no detectado

¹Valores expresados como equivalentes de ácido gálico (EAG)

²Valores expresados como equivalentes de rutina (ER)

³Valores expresados como equivalentes de pelargonidina 3-glucósido (EP3-G)

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

Los estudios previos en frutos de *A. unedo*, recogidos en la tabla 8, han mostrado cantidades muy variables de vitamina C, y sólo unos pocos informan del contenido de AA en frutos frescos. Las diferencias entre autores pueden ser debidas al origen de las muestras, al sistema de conservación de los frutos, a los métodos analíticos empleados y también a la forma de extracción. Los valores encontrados por estos autores son similares a los valores medios de AA (142 mg/100 g) previamente obtenidos por nuestro grupo de trabajo analizando madroños frescos (Ruiz-Rodríguez y col., 2011). Sin embargo, los valores medios de AA que aquí se presentan, procedentes del análisis de los frutos liofilizados son aún más altos (258 mg/100 g). Este hecho probablemente revela que para este tipo de frutos la extracción puede ser más eficiente cuando se realiza usando el polvo liofilizado, mejor que la pulpa de muestra fresca donde la homogeneización durante la extracción es más difícil. Se comprueba así que el proceso de liofilización en sí mismo no parece afectar a los niveles de vitamina C de estos frutos al llevarse a cabo a -45°C , vacío y oscuridad, evitando por tanto los factores más favorecedores de degradación del AA, como son: calor, oxígeno y luz UV (Schlueter y col., 2011).

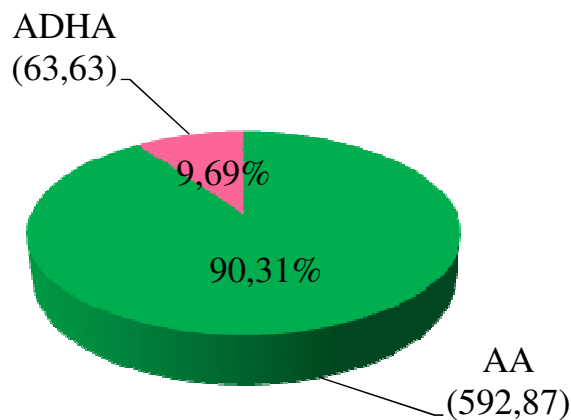


Figura 32. Valores medios de vitamina C (AA y ADHA) en los frutos de *Arbutus unedo* L. (mg/100 g sss)

En cuanto al contenido de ADHA, no se han encontrado datos en la literatura científica disponible referente a frutos de *A. unedo*. En nuestro estudio se han obtenido valores que varían entre 4,58 a 34,21 mg/100 g, lo que representa una media de 9,69% del total de vitamina C.

Tabla 8. Datos bibliográficos de contenidos de vitamina C, carotenoides, compuestos fenólicos y capacidad antioxidante en frutos silvestres de *Arbutus unedo* L. (mg/100 g ssf)

	Valores medios del presente estudio	Barros y col., 2010 (Portugal)	Ganhão y col., 2010 (Cáceres)	Pallauf y col., 2008 (Salamanca)	Alarcão-E-Silva y col., 2001 (Lisboa)
Vitamina C total	287,6 ± 97,0	---	---	6,03 ± 0,15	---
Ácido ascórbico	258,2 ± 90,1	6,07 ± 0,31	---	5,50 ± 0,147	346 ± 7 ⁶
ADHA	26,4 ± 10,8	---	---	---	---
β- caroteno	0,520 ± 0,021	0,43 ± 0,04	---	0,025 ± 0,007	70,9 ± 5,2 ⁶
Licopeno	0,173 ± 0,012	nd	---	---	---
Polifenoles totales	1235 ± 363	---	---	---	---
Ácidos fenólicos¹	668 ± 181	---	---	---	---
Flavonoles²	37,8 ± 13,9	---	---	---	---
Antocianinas³	567 ± 316	---	---	---	101 ± 1 ¹⁶
Folin-Ciocalteu¹	1657 ± 410	---	428-586 ¹	---	1460 ± 90 ⁵⁶
ABTS^{**4}	4,48 ± 3,22	---	5,03-6,57 ⁴	---	---
DPPH⁴	4,03 ± 1,35	---	---	---	---
FRAP⁴	10,43 ± 3,46	---	---	---	---

ADHA: ácido dehidroascórbico

nd: no detectado

¹Valores expresados como equivalentes de ácido gálico (EAG)

²Valores expresados como equivalentes de rutina (ER)

³Valores expresados como equivalentes de pelargonidina 3-glucósido (EP3-G)

⁴Valores expresados como mmol equivalentes de trolox (ET)

⁵Valores expresados como equivalentes de catequina

⁶Valores expresados sobre sustancia seca

Dentro del grupo de carotenoides cabe destacar el β -caroteno por su actividad pro-vitamina así como otros carotenoides responsables del color rojo de algunos frutos como es el licopeno. En el presente estudio se han identificado y cuantificado por HPLC licopeno y β -caroteno aunque en bajas cantidades (figura 33).

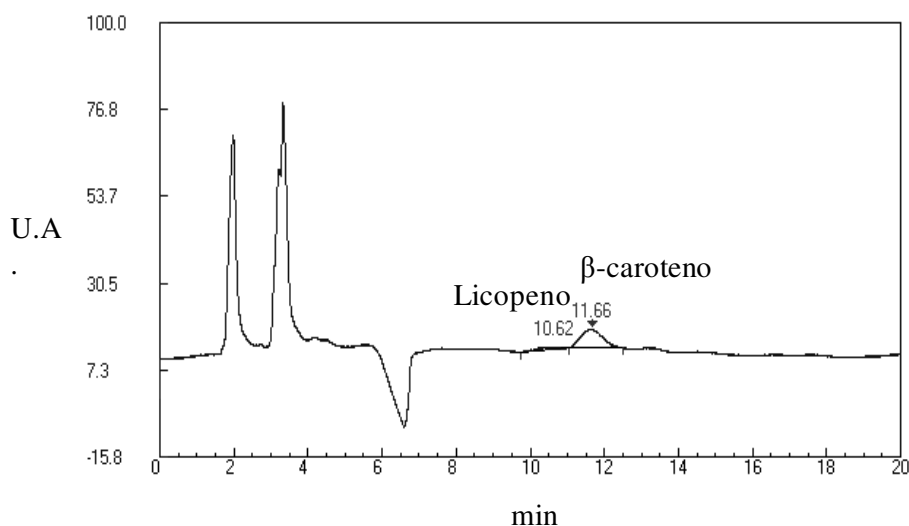


Figura 33. Perfil cromatográfico (HPLC) obtenido en el análisis de carotenoides en los frutos de *Arbutus unedo* L. (temporada 2009, localidad B)

El β -caroteno, precursor de la vitamina A, ha sido el carotenoide más abundante encontrado en los madroños, con contenidos entre 0,243 y 0,808 mg/100 g. El licopeno se ha encontrado sólo en algunos casos, y en niveles muy bajos, siempre inferiores a 0,209 mg/100 g (tabla 7). Barros y col. (2010) muestran valores de β -caroteno de 1,07 mg/100 g sss lo que equivale a 0,43 mg/100 g ssf, entre los que se encuentran nuestros resultados. Los valores obtenidos de β -caroteno en este estudio son más altos que los aportados por Pallauf y col. (2008), que indican un contenido de β -caroteno 0,025 mg/100 g de porción comestible. Asimismo, Alarcão-E-Silva y col. (2001) indicaron un aumento del contenido β -caroteno durante el proceso de maduración de los frutos de 38,1 a 70,9 mg/100 g sss (tabla 8). Los carotenoides pueden ser responsables del color amarillo de la pulpa de los frutos de madroño, pero como se demuestra el color rojo del exterior no se debe a la presencia de licopeno sino que es principalmente debido a la presencia de otros pigmentos, como los antocianos, que se comentan a continuación.

Los compuestos fenólicos son un grupo de compuestos, producto del metabolismo secundario de las plantas, cuyas propiedades antioxidantes juegan un papel

importante tanto en la estabilidad de los alimentos, como en los mecanismos de defensa antioxidante de los sistemas biológicos (Nijveldt y col., 2001). Multitud de estudios indican la importancia de las plantas (ya sean cultivadas o silvestres) en la alimentación por su elevado contenido en este tipo de compuestos.

La cantidad y la composición de compuestos fenólicos presentes en los alimentos están influenciados por el genotipo, por el procedimiento de extracción y por las condiciones ambientales. Se sabe que los compuestos fenólicos juegan un papel importante como antioxidantes en la nutrición humana y las diferencias sutiles en la composición fenólica puede ser de considerable importancia desde un punto de vista nutricional.

El contenido de compuestos fenólicos totales analizados por HPLC en los frutos de madroño analizados osciló entre 773 y 1621 mg equivalentes de ácido gálico (EAG)/100 g (tabla 7), y fue muy superior al de muchos frutos considerados como ricos en fenoles, tales como arándanos, con 670 mg EAG/100 g (Marinova y col., 2005). La influencia de la variación geográfica y estacional de los parámetros nutricionales de los frutos ya se ha señalado en estudios previos realizados sobre otras frutas (Fang y col., 2008).

En cuanto al estudio de familias de compuestos fenólicos, las fracciones principales en los frutos de *A. unedo* son los ácidos fenólicos y las antocianinas, como puede verse en la figura 34. Los ácidos fenólicos y sus derivados están ampliamente distribuidos en las plantas, y muchos de ellos son metabolitos esenciales. Se encuentran de forma natural en combinación con otros compuestos, por lo general en forma de ésteres (Krygier y col., 1982). Las cantidades de ácidos fenólicos en los frutos de *A. unedo* oscilaron entre 463 y 944 mg EAG/100 g, y la fracción de antocianinas entre 258 y 1154 mg equivalentes de pelargonidina 3-glucósido (EP3-G)/100 g. Por último, el contenido de flavonoles ha variado entre 13 hasta 49 mg equivalentes de rutina (ER)/100 g. Tanto los ácidos fenólicos como las antocianinas contribuyen de forma similar al total de compuestos fenólicos, los primeros contribuyen con un 54% y los segundos con un 43% como valores medios; el resto (3%) se corresponde con la fracción de flavonoles. El IH osciló entre 2,04 en los ácidos fenólicos, 3,71 en los flavonoles y más alto, 4,48 en las antocianinas.

En la bibliografía consultada encontramos valores muy inferiores a los encontrados en nuestro estudio. Alarcão-E-Silva y col. (2001) indicaron valores de

antocianinas muy inferiores a los nuestros (101,0 mg/100 g sss) pero la determinación la hacen mediante un cálculo matemático a partir de la medida directa de la absorbancia a 535 nm, método menos específico que el empleado en este estudio. Este valor tan bajo también puede ser debido a que los frutos no estuvieran suficientemente maduros (tabla 8).

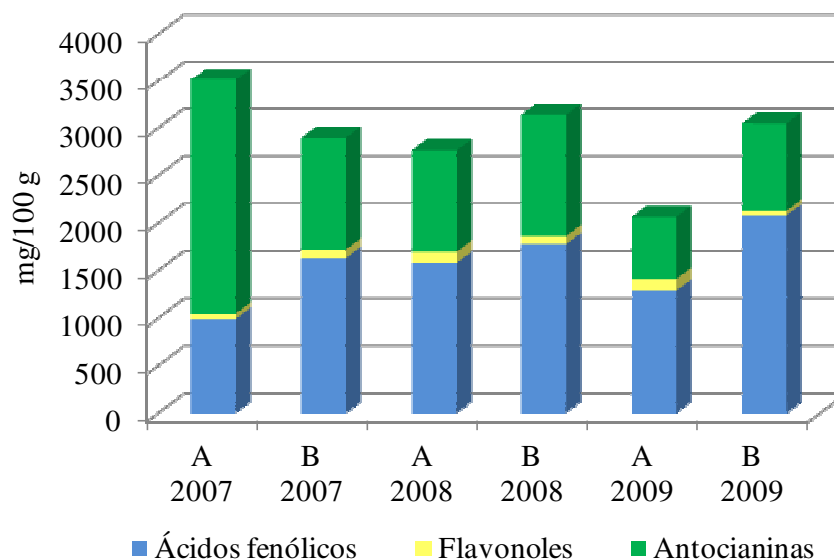
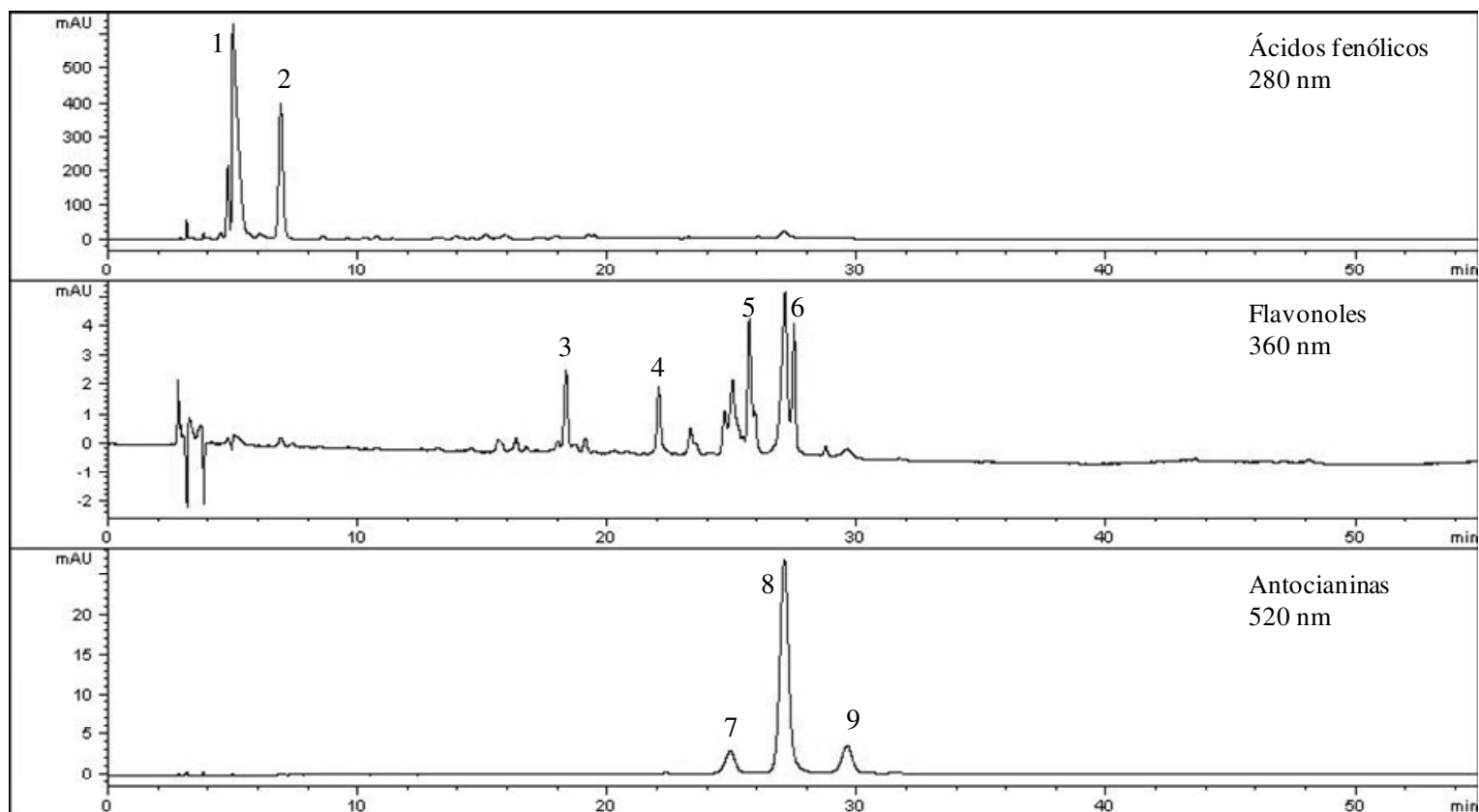


Figura 34. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición de compuestos fenólicos en los frutos de *Arbutus unedo* L. (mg/100 g sss)

Para el análisis de compuestos fenólicos por HPLC en las muestras de frutos de *A. unedo*, la identificación de los picos de las distintas familias (figura 35) de compuestos se realizó mediante la comparación de sus tiempos de retención con la literatura científica disponible en frutos iguales o similares, y su cuantificación se realizó con estándares comerciales de los mismos. Los resultados de la identificación tentativa de los picos en los frutos estudiados se muestran en la tabla 9.



Identificación de picos: 1, ácido gálico; 2, derivado de ácido gálico; 3, miricetina 3-xilósido; 4, quercetina 3-xilósido; 5, quercetina 3-rutinósido; 6, quercetina 3-ramnósido; 7, delphinidina 3-galactósido; 8, cianidina 3-glucósido; 9, cianidina 3-arabinósido

Figura 35. Perfil cromatográfico (HPLC) obtenido en el análisis de compuestos fenólicos en los frutos de *Arbutus unedo* L. (temporada 2007, localidad B)

En los cromatogramas obtenidos a partir de los frutos de *A. unedo* (figura 35), a 280 nm aparecieron dos compuestos principales, uno de ellos fue identificado como ácido gálico por comparación con su estándar comercial y el otro compuesto que eluye a 6,88 min mostró un espectro UV-Visible similar al ácido gálico y ha sido identificado por diferentes autores como un derivado de ácido gálico, la teogalina (ácido 3-O-galloilquínico) por análisis HPLC-MS (Pawlowska y col., 2006; Pallauf y col., 2008). Según Ayaz y col. (2000), el ácido gálico es el ácido fenólico predominante en los frutos maduros de *A. unedo*, con niveles de 10,7 mg/g sss (1070 mg/100 g sss).

A 360 nm se han identificado tentativamente cuatro compuestos principales que han sido indentificados como miricetina 3-xilósido, quercetina 3-xilósido, quercetina 3-rutinósido y quercetina 3-ramnósido, de acuerdo a sus tiempos de retención y a los máximos de absorción en el espectro UV-Visible (Pallauf y col., 2008). No se detectó ningún derivado del ácido elágico debido al tipo de extracción aplicada.

A 520 nm, se han identificado tentativamente tres compuestos, delphinidina 3-galactósido, cianidina 3-glucósido y cianidina 3-arabinósido, por comparación de este perfil de antocianinas y los máximos de absorción en el espectro UV-Visible con las que se encuentran en la literatura para este fruto (Pawlowska y col., 2006; Pallauf y col., 2008) lo que concuerda con estudios de Pallauf y col. (2008), que indica que la composición de las antocianinas se caracteriza por la presencia de glucósidos de cianidina y delphinidina, responsables del color de las frutas.

Como se muestra en la tabla 9, el ácido gálico fue el compuesto más abundante en los frutos de madroño con una media de 384 mg EAG/100 g. Además, son una excelente fuente de flavonoides antioxidantes; las antocianinas son el grupo más abundante, y destaca la cianidina 3-glucósido (356 mg EP3-G/100 g). Dichos valores fueron más altos que los reportados por Pawlowska y col. (2006) y Pallauf y col. (2008). Además, los derivados de la quercetina son los flavonoides más abundantes en estos frutos que oscilan entre 2,71 y 13,40 mg ER/100 g.

Tabla 9. Ácidos fenólicos, flavonoles y antocianinas identificados y cuantificados en los frutos de *Arbutus unedo* L.

Número de pico	Detección λ (nm)	t_R (min)	Compuesto	% Área del pico	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	Contenido medio (mg/100 g) ¹
Ácido fenólicos (280 nm)						
1	280	4,97	ácido gálico	68,58	270	383,89 ± 114,90
2		6,88	derivado de ácido gálico	26,19	275	150,01 ± 58,48
Flavonoles (360 nm)						
3	360	18,32	miricetina 3-xilósido	11,22	345	12,65 ± 10,73
4		22,04	quercetina 3-xilósido	10,78	360	2,71 ± 1,98
5		25,67	quercetina 3-rutinósido	29,20	355	13,40 ± 0,32
6		27,46	quercetina 3-ramnósido	18,77	355	7,25 ± 4,85
Antocianinas (580 nm)						
7	520	24,91	delfinidina 3-galactósido	8,63	280, 525	88,95 ± 43,16
8		27,07	cianidina 3-glucósido	80,19	275, 520	355,98 ± 144,22
9		29,59	cianidina 3-arabinósido	11,18	275, 520	72,47 ± 50,96

t_R : tiempo de retención

¹Contenido medio obtenido para cada compuesto en cada lugar de recolección y en tres temporadas consecutivas

Los ácidos fenólicos se correlacionaron significativamente con la fibra total ($p < 0,05$, $r = 0,599$), la fibra soluble ($p < 0,05$, $r = 0,481$) y la insoluble ($p < 0,05$, $r = 0,577$). Sin embargo, los flavonoles se correlacionan con la fibra total y la insoluble ($p < 0,05$, $r \geq 0,806$), mientras que las antocianinas lo hacen débilmente con la fibra soluble ($p < 0,05$, $r = 0,496$). Estas correlaciones pueden atribuirse a la posible asociación entre los compuestos fenólicos y la fibra en los tejidos vegetales, ya indicada en estudios previos (Saura-Calixto y col., 2007). Asimismo, los ácidos fenólicos se correlacionaron con casi todos los elementos minerales estudiados, excepto con el Ca ($p < 0,05$, $r \geq 0,603$), mientras que los flavonoles sólo se correlacionaron con Ca, Cu, Mn y Zn ($p < 0,05$, $r \geq 0,524$) y antocianinas solamente con el Zn ($p < 0,05$, $r = 0,479$). Este hecho podría deberse a la mayor capacidad de los ácidos fenólicos de formar sales con dichos elementos minerales, encontrándose por tanto, asociados a ellos en los frutos. Igualmente, fueron los ácidos fenólicos los únicos que presentaron correlación significativa con la vitamina C y sus dos formas activas ($p < 0,05$, $r \geq 0,503$).

Capacidad antioxidante in vitro

Como hemos descrito anteriormente, la capacidad antioxidante en los frutos de *A. unedo* fue valorada por cuatro métodos diferentes *in vitro*: Folin-Ciocalteu, ABTS^{•+}, DPPH[•] y FRAP.

Tal como aparece en la tabla 10, al aplicar el método de Folin-Ciocalteu en los madroños se obtuvieron valores de fenoles totales entre 1351 y 1974 mg EAG/100 g, excepto en la localidad B del año 2009 que fue de 951 mg EAG/100 g, probablemente, debido a la alta humedad en esta muestra (tabla 3). También, podemos observar que los valores de la temporada 2009 fueron significativamente inferiores a los obtenidos en 2007 y 2008 (tabla 10), lo que confirma la influencia de las condiciones ambientales en la composición y por tanto en la capacidad antioxidante de los frutos.

Al comparar nuestros resultados con los publicados por otros autores, podemos observar que hay bastantes diferencias entre todos, debido a las diferentes unidades y formas de expresar los resultados, por lo que no es fácil establecer comparaciones. Los resultados obtenidos en este estudio están en el rango de los que presentan autores como Alarcão-E-Silva y col. (2001) (1460 mg/100 g sss para frutos procedentes de Lisboa) o Isbilir y col. (2012) (1214 a 1429 mg EAG/100 g extracto ya sea acuoso o metanólico respectivamente), mientras que otros autores mostraron valores inferiores a los del

presente estudio: Ganhão y col. (2010) indicaron 428, 472 o 586 mg EAG/100 g ssf, según sea el extracto utilizado etanólico, acuoso o metanólico; Turker y col. (2012) señalaron 167 y 728 mg EAG/100 g ssf, ya sea el extracto empleado etanol o acetona; y Serçe y col. (2010) presentaron 387 mg EAG/100 g.

Las diferencias en el contenido de compuestos fenólicos también podrían ser atribuidas al estado de maduración de los frutos, ya que éstos van aumentando a medida que avanza este proceso, como ha sido demostrado por Oliveira y col. (2011), que encontraron 2535 mg EAG/100 g de extracto en madroños inmaduros, 2681 mg EAG/100 g de extracto en madroños maduros y 4826 mg EAG/100 g de extracto en madroños de maduración intermedia.

En cuanto a los demás métodos de medida de la capacidad antioxidante aplicados, podemos observar una gran estabilidad en los resultados obtenidos al aplicar el método DPPH^{*} en la localidad A de los tres años objeto de estudio, y lo mismo ocurre con el método FRAP en las temporadas 2007 y 2009. En el resto de análisis, existe una gran variabilidad en el valor de la capacidad antioxidante dependiendo del lugar de recogida y del año de cosecha. En el método de FRAP hemos obtenido valores más altos, de 8,00 a 17,72 mmol equivalentes de trolox (ET)/100 g que en el método ABTS^{**}, en el que hemos obtenido resultados que oscilan entre 1,22 a 10,65 mmol ET/100 g y por último, el método DPPH^{*} ha reflejado valores más bajos, de 2,78 a 6,54 mmol ET/100 g.

Los valores de ABTS^{**} obtenidos en el presente estudio se encuentran en el rango de los encontrados en otros estudios como el de Ganhão y col. (2010) que nos muestran valores que varían, desde 6,57 mM ET/100 g a 5,11 mM ET/100 g y a 5,03 mM ET/100 g ssf según sea el extracto utilizado acuoso, metanólico o etanólico. Serçe y col. (2010) publicaron para frutos recolectados de *A. unedo* en la región mediterránea de Turquía valores de capacidad antioxidante medida por el método FRAP de 2,66 mmol ET/100 g, una menor capacidad antioxidante en comparación con las distintas muestras de madroño presentadas en este trabajo.

Tabla 10. Capacidad antioxidante en los frutos de *Arbutus unedo* L. (ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Folin-Ciocalteu ¹	1973 ± 152 ^d	1974 ± 123 ^d	1736 ± 80 ^c	1955 ± 198 ^{cd}	1351 ± 123 ^b	952 ± 49 ^a	2,39
ABTS ⁺²	5,29 ± 0,52 ^c	1,22 ± 0,09 ^a	5,14 ± 0,21 ^c	10,65 ± 0,28 ^d	1,77 ± 0,40 ^{ab}	2,42 ± 0,07 ^b	9,37
DPPH ²	3,70 ± 0,17 ^b	4,38 ± 0,07 ^c	3,51 ± 0,27 ^b	6,54 ± 0,24 ^d	3,27 ± 0,28 ^b	2,78 ± 0,10 ^a	2,53
FRAP ²	9,86 ± 0,49 ^b	8,45 ± 0,45 ^a	8,40 ± 0,12 ^a	17,72 ± 0,27 ^c	10,12 ± 0,18 ^b	8,00 ± 0,17 ^a	2,30

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

¹Valores expresados como mg equivalentes de ácido gálico (EAG)/100 g

²Valores expresados como mmol equivalentes de trolox (ET)/100 g

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

Todos los métodos de medida de capacidad antioxidante en estos frutos muestran una importante correlación con la fibra total ($p < 0,05$, $r \geq 0,475$) y la fibra soluble ($p < 0,05$, $r \geq 0,576$), además de con los microelementos minerales Fe ($p < 0,05$, $r \geq 0,657$) y Zn ($p < 0,05$, $r \geq 0,711$) y también con los fenoles totales por HPLC ($p < 0,05$, $r \geq 0,497$). Los métodos ABTS^{•+}, DPPH[•] y FRAP se correlacionan también con la fibra insoluble ($p < 0,05$, $r \geq 0,546$) y los macroelementos minerales K ($p < 0,05$, $r \geq 0,593$) y Mg ($p < 0,05$, $r \geq 0,831$). También los métodos DPPH[•] y FRAP muestran correlación con la vitamina C ($p < 0,05$, $r \geq 0,575$) y únicamente el método DPPH[•] se correlaciona con los demás métodos de capacidad antioxidante aplicados en este estudio Folin-Ciocalteu ($p < 0,05$, $r = 0,600$), ABTS^{•+} ($p < 0,05$, $r = 0,777$) y FRAP ($p < 0,05$, $r = 0,891$). La existencia de correlaciones entre los distintos componentes con acción antioxidante entre sí podría explicarse por el efecto sinérgico que puede ocurrir entre ellos, preservándose mutuamente de la oxidación. Como ya se ha comentado anteriormente, las correlaciones con la fibra pueden atribuirse a la posible asociación entre ella y los compuestos fenólicos en los tejidos vegetales, mientras que las correlaciones entre éstos y elementos minerales pueden deberse a la formación de sales entre ellos. Los resultados del ensayo de Folin-Ciocalteu se correlacionan con los fenoles totales por HPLC ($p < 0,05$, $r = 0,851$), flavonoles ($p < 0,05$, $r = 0,491$) y antocianinas ($p < 0,05$, $r = 0,729$). El método ABTS^{•+} se correlaciona con los fenoles totales por HPLC ($p < 0,05$, $r = 0,571$); el método DPPH[•] con los fenoles totales por HPLC ($p < 0,05$, $r = 0,711$) y los ácidos fenólicos ($p < 0,05$, $r = 0,818$) y el método FRAP con los fenoles totales por HPLC ($p < 0,05$, $r = 0,497$) y los ácidos fenólicos ($p < 0,05$, $r = 0,580$).

9. Caracterización química, valor nutritivo y capacidad antioxidante de los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq. (majuelas)

Los resultados de composición y valor nutritivo de las majuelas o majoletas se pueden observar en las tablas 11 a 18, expresados sobre sustancia fresca (ssf), y en las figuras 36 a 45, expresados sobre sustancia seca (sss), las cuales reflejan la composición centesimal, el contenido de azúcares solubles, los macroelementos (K, Na, Ca, Mg) y microelementos minerales (Fe, Cu, Mn, Zn), compuestos bioactivos tales como la vitamina C, los carotenoides y los compuestos fenólicos, así como la medida de la capacidad antioxidante de las muestras por cuatro métodos diferentes. Tal como se ha hecho en el capítulo anterior, las tablas 12 y 16 dan una visión comparativa de los datos bibliográficos disponibles hasta el momento junto con los aportados por el presente estudio.

Composición centesimal

El agua, componente mayoritario de estos frutos, constituye entre un 56,9 g/100 g y un 80,8 g/100 g (tabla 11), y es el parámetro más estable de la composición centesimal (IH=1,67). El valor medio de humedad entre todas las localidades y temporadas fue de 69,8 g/100 g. De ello, se deduce que en las majuelas el 30,16% corresponde a materia seca, en la que se engloba a los diferentes nutrientes. Este valor de humedad es ligeramente superior al indicado por Barros y col. (2011) en frutos maduros de esta misma especie procedentes de Bragança (Portugal) (59,8 g/100 g), como puede observarse en la tabla 12. Egea y col. (2010), por su parte, nos muestran un valor de humedad de 73,5%, en frutos de *Crataegus monogyna* Jacq. recogidos en distintas zonas de la provincia de Albacete, muy similar al indicado por Ganhão y col. (2010) para frutos de esta misma especie de la provincia de Cáceres (71,2%), valores que se encuentran dentro del rango de los obtenidos en nuestro estudio. Boudraa y col. (2010) muestran para frutos de esta misma especie procedentes de Argelia un contenido de agua muy inferior al obtenido en el resto de la bibliografía consultada, 35,5%, lo que corresponde a frutos muy secos, y por tanto, no representativos de los que habitualmente se consumen. Por su parte, Özcan y col. (2005) señalan un contenido de humedad de 64,3 g/100 g para frutos de *Crataegus* spp. recogidos en Turquía, valor ligeramente inferior a los de nuestro estudio.

Tabla 11. Composición centesimal y valor calórico en los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq. (g/100 g ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Humedad (%)	56,93 ± 4,21 ^a	80,78 ± 7,89 ^c	70,20 ± 1,06 ^b	73,23 ± 0,60 ^b	70,18 ± 0,68 ^b	67,69 ± 0,33 ^b	1,67
CDT (%)	15,64 ± 1,11 ^{bc}	9,78 ± 0,47 ^a	16,05 ± 0,25 ^c	14,40 ± 0,23 ^b	15,54 ± 0,97 ^{bc}	16,05 ± 0,96 ^c	1,83
Fibra total (%)	21,98 ± 0,24 ^f	7,69 ± 0,18 ^a	10,61 ± 0,19 ^c	9,27 ± 0,27 ^b	11,64 ± 0,34 ^d	12,43 ± 0,26 ^e	2,94
Fibra soluble (%)	6,77 ± 0,07 ^d	2,18 ± 0,11 ^a	3,02 ± 0,04 ^b	2,20 ± 0,07 ^a	2,34 ± 0,25 ^a	3,43 ± 0,23 ^c	3,20
Fibra insoluble (%)	14,83 ± 0,47 ^c	5,51 ± 0,15 ^a	7,59 ± 0,17 ^c	6,84 ± 0,39 ^b	9,30 ± 0,59 ^d	9,40 ± 0,49 ^d	2,78
Proteínas (%)	1,43 ± 0,12 ^d	0,42 ± 0,02 ^a	0,75 ± 0,02 ^c	0,56 ± 0,00 ^b	0,60 ± 0,04 ^b	0,61 ± 0,00 ^b	3,95
Grasa (%)	0,79 ± 0,06 ^d	0,33 ± 0,00 ^a	0,44 ± 0,01 ^b	0,62 ± 0,03 ^c	0,55 ± 0,04 ^c	0,57 ± 0,03 ^c	2,49
Cenizas (%)	2,61 ± 0,17 ^c	1,88 ± 0,00 ^d	1,36 ± 0,04 ^b	1,10 ± 0,04 ^a	1,64 ± 0,06 ^c	1,67 ± 0,04 ^c	2,58
Valor calórico (Kcal/100 g)	119,5 ± 4,0 ^d	58,1 ± 0,6 ^a	92,8 ± 2,4 ^c	84,1 ± 0,1 ^b	92,8 ± 4,3 ^c	94,3 ± 1,2 ^c	2,12

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

CDT: carbohidratos disponibles totales

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

Tabla 12. Datos bibliográficos de composición centesimal, azúcares y elementos minerales en frutos silvestres de *Crataegus monogyna* Jacq. (ssf)

	Valores medios del presente estudio	Barros y col., 2011 (Portugal)	Boudraa y col., 2010 (Argelia)	Egea y col., 2010 (Albacete)	Ganhão y col., 2010 (Cáceres)	Özcan y col., 2005 (Turquía) ¹
Humedad (%)	69,84 ± 7,94	59,76 ± 5,35	35,52 ± 3,40	73,49 ± 0,35	71,26 ± 0,27	64,26
CDT (%)	14,35 ± 0,88	37,40 ± 0,09	---	---	---	---
Azúcares totales (%)	12,43 ± 2,30	22,56 ± 0,43	---	---	---	---
Fructosa (%)	2,94 ± 0,65	4,09 ± 0,05	---	---	---	---
Glucosa (%)	9,47 ± 2,05	17,88 ± 0,37	---	---	---	---
Sacarosa (%)	0,05 ± 0,13	0,27 ± 0,01	---	---	---	---
Fibra total (%)	11,83 ± 4,60	---	---	---	---	---
Fibra soluble (%)	3,18 ± 1,49	---	---	---	---	---
Fibra insoluble (%)	8,94 ± 3,22	---	---	---	---	---
Proteínas (%)	0,74 ± 0,35	1,37 ± 0,08	---	---	1,09 ± 0,03	0,89
Grasa (%)	0,55 ± 0,14	0,24 ± 0,00	---	---	0,52 ± 0,14	0,31
Valor calórico (Kcal/100 g)	90,3 ± 19,0	---	---	---	---	---
Cenizas (%)	1,64 ± 0,46	1,31 ± 0,02	3,22 ± 0,05	---	1,19 ± 0,12	0,81
K (mg/100 g)	310 ± 105	---	1093 ± 20	---	---	484 ± 18
Na (mg/100 g)	5,72 ± 2,58	---	---	---	---	11,16 ± 0,48
Ca (mg/100 g)	182 ± 67	---	267 ± 6	---	---	109 ± 7
Mg (mg/100 g)	39,13 ± 12,38	---	100,92 ± 9,95	---	---	53,70 ± 4,29
Fe (mg/100 g)	0,789 ± 0,357	---	2,637 ± 0,019	---	---	1,171 ± 0,088
Cu (mg/100 g)	0,186 ± 0,047	---	---	---	---	---
Mn (mg/100 g)	0,210 ± 0,103	---	0,980 ± 0,161	---	---	---
Zn (mg/100 g)	0,403 ± 0,137	---	0,206 ± 0,006	---	---	---

CDT: carbohidratos disponibles totales

¹*Crataegus* spp.

Los contenidos de CDT en los frutos de majuelo medidos por el método colorimétrico de la antrona, se reflejan en la tabla 11. El contenido de CDT en las distintas temporadas y años analizados en nuestros frutos también presentó poca variabilidad. Destaca el bajo contenido en los frutos recolectados en la localidad B del año 2007 (9,78 g/100 g), debido a su alto contenido de humedad. Los demás valores se mantienen constantes (14,40 a 16,05 g/100 g), como podemos observar en los datos sss en la figura 36.

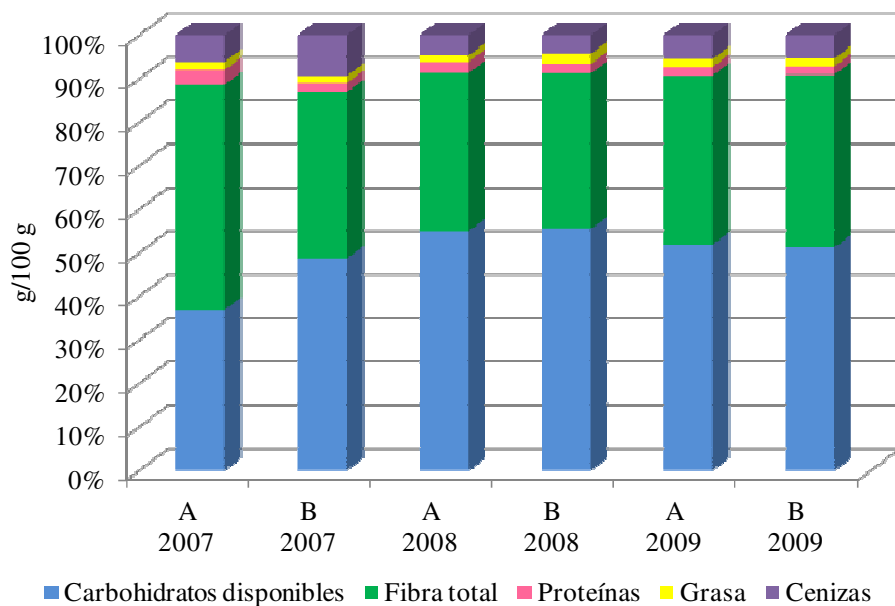


Figura 36. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición centesimal en los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq (g/100 g sss)

La fracción de hidratos de carbono representó casi la mitad (49%) del peso seco de las muestras, de los cuales el 86% corresponden a azúcares solubles (fructosa, glucosa y sacarosa principalmente) y el resto, el 14%, al almidón (figura 37). En la bibliografía consultada, se encontraron valores superiores de CDT 37,40 g/100 g (Barros y col., 2011), esta diferencia puede ser debida a la diferente metodología empleada, ya que en algunos casos los valores presentados corresponden a la estimación de los CDT por diferencia.

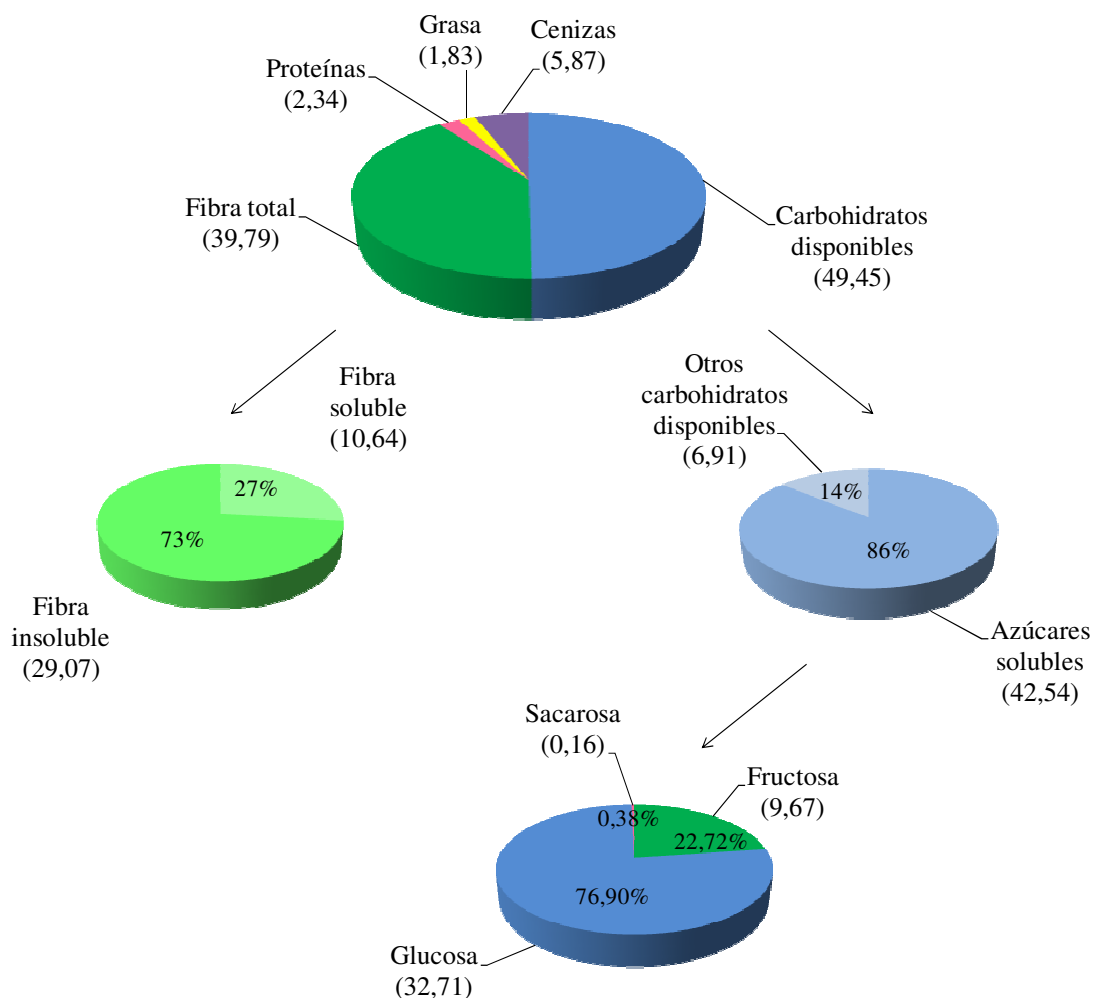


Figura 37. Composición centesimal media en los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq. (g/100 g sss)

La glucosa fue el azúcar mayoritario en las majuelas, con un contenido medio de 9,47 g/100 g, lo que equivale a 32,71 g/100 g sss y representa el 77% del total de azúcares solubles. El contenido medio de fructosa fue de 2,94 g/100 g, lo que equivale a 9,67 g/100 g sss y representa el 22,72% del total de azúcares solubles. El azúcar minoritario en los frutos de *C. monogyna* analizados fue la sacarosa (0,05 g/100 g), que representa tan solo el 0,38% del total de los azúcares solubles (tablas 12-13 y figuras 37-39).

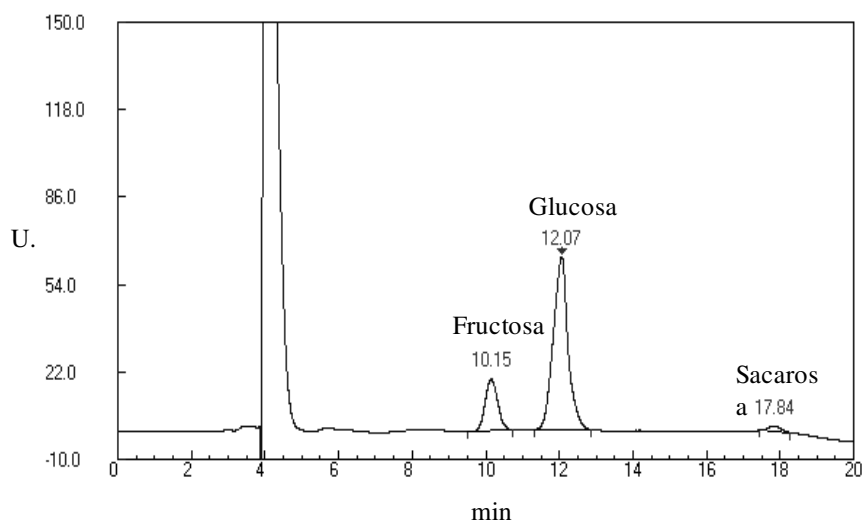


Figura 38. Perfil cromatográfico (HPLC) obtenido en el análisis de azúcares solubles en los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq. (temporada 2007, localidad A)

Como se ha comentado anteriormente, muchos frutos presentan proporciones similares de glucosa y fructosa. Por el contrario, los frutos de majuelo presentan una proporción media de glucosa/fructosa de aproximadamente 3/1, lo que concuerda con los datos de Barros y col. (2011) en los que la glucosa es superior a la fructosa pero con una proporción 4/1, y los niveles de sacarosa son despreciables. Este comportamiento, inverso a lo que se comentó para los madroños, podría indicar, como en aquel caso, la influencia de otros factores distintos de la simple actividad invertasa en los contenidos de glucosa y fructosa en estos frutos.

De forma análoga, el estudio de Barros y col. (2011), nos muestra un contenido de glucosa y fructosa para frutos muy maduros de *C. monogyna*, de 17,88 g/100 g y 4,09 g/100 g respectivamente, valor superior al que obtenemos en este estudio.

Tabla 13. Contenido de azúcares solubles en los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq. (g/100 g ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Azúcares totales	13,47 ± 0,43 ^{bc}	8,39 ± 1,02 ^a	15,00 ± 0,84 ^c	12,84 ± 0,53 ^{bc}	11,28 ± 0,31 ^b	13,58 ± 1,58 ^c	2,03
Fructosa	3,63 ± 0,34 ^c	1,78 ± 0,24 ^a	2,96 ± 0,02 ^b	3,09 ± 0,26 ^{bc}	3,19 ± 0,16 ^{bc}	2,64 ± 0,44 ^b	2,47
Glucosa	9,42 ± 0,10 ^c	6,61 ± 0,79 ^a	12,73 ± 0,16 ^c	9,75 ± 0,27 ^{cd}	8,04 ± 0,15 ^b	10,95 ± 1,14 ^d	1,79
Sacarosa	0,42 ± 0,04 ^a	nd	nd	nd	trazas	nd	1,15

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

nd: no detectado

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

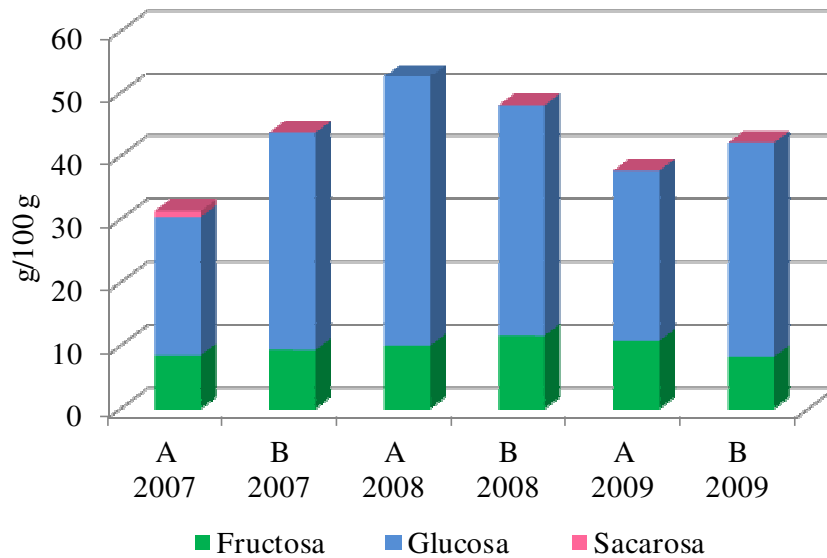


Figura 39. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición de azúcares solubles en los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq. (g/100 g sss)

Dentro de la fracción de carbohidratos hay que destacar su contenido de fibra alimentaria, soluble e insoluble. Resalta, como en el resto de las determinaciones (excepto en los CDT) la muestra procedente de la localidad A del año 2007, con un contenido de fibra total de 21,98 g/100 g. El resto de localidades osciló entre 7,69 y 12,43 g/100 g (tabla 11). El contenido medio de fibra soluble fue de 3,18 g/100 g, y el de fibra insoluble de 8,94 g/100 g, y representaron un 27% y 73% sss respectivamente sobre el contenido de fibra alimentaria total (figura 37). Estos datos son novedosos, pues, al igual que en el caso de los madroños, la distribución de las fracciones de fibra en fibra soluble y fibra insoluble no ha sido, hasta la fecha, estudiada.

El contenido de proteínas resultó ser un parámetro poco variable entre las diferentes localidades y temporadas, a excepción de los frutos de la localidad A del año 2007 que presentaron un valor mayor que el resto, como ocurre con las demás determinaciones (tabla 11). El contenido proteico fue bajo, osciló entre 0,42 y 1,43 g/100 g. Dicho valor es superior al aportado por Barros y col. (2011) que muestran un valor de proteínas de 1,37 g/100 g para frutos maduros de *C. monogyna* procedentes de Bragança (Portugal). El estudio de Ganhão y col. (2010) muestra un valor de proteínas de 1,09 g/100 g en majolejas procedentes de Cáceres, valor entre los que se encuentran los datos de nuestro estudio. También, es similar al aportado por Özcan y col. (2005) para frutos de *Crataegus* spp., 0,89 g/100 g (tabla 12).

El contenido lipídico en los frutos de majuelo estuvo comprendido entre 0,33 y 0,79 g/100 g (tabla 11). Nuestros datos son superiores a los presentados en el estudio de Barros y col. (2011) (0,24 g/100 g) y de Özcan y col. (2005) (0,31 g/100 g), mientras que Ganhão y col. (2010) nos muestran un contenido de grasa de 0,52 g/100 g similar a los resultados de este estudio (tabla 12).

En cuanto al contenido energético encontrado en nuestros frutos objeto de estudio varió entre 58,1 y 119,5 Kcal/100 g (tabla 11).

Se encontraron correlaciones positivas, estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre la mayor parte de los componentes mayoritarios de los frutos: hidratos de carbono (incluyendo azúcares totales, fructosa y glucosa), fibra total y fibra insoluble, grasa, así como con la energía, mientras que casi todos estos parámetros estuvieron negativamente correlacionados con la humedad de los frutos. Ello indica que en los frutos de majuelo, la humedad es un parámetro determinante de su mayor o menor valor nutritivo, siendo los contenidos relativamente constantes cuando se refieren a materia seca.

Contenido mineral

Para estudiar el contenido mineral de las muestras objeto de estudio se llevó a cabo la determinación del contenido de cenizas, que osciló entre 1,10 y 2,61 g/100 g, lo que representó de un 4,12 a un 9,78 g/100 g sss (tabla 14). El análisis de los macroelementos (K, Na, Ca, Mg) (figura 40) y los microelementos minerales (Fe, Cu, Mn, Zn) (figura 41) proporcionó resultados variables según el año y la localidad, con índices de heterogeneidad de hasta 7,83.

Tabla 14. Contenido de cenizas (g/100 g) y elementos minerales (mg/100 g) en los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq. (ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Cenizas (%)	2,61 ± 0,17 ^e	1,88 ± 0,00 ^d	1,36 ± 0,04 ^b	1,10 ± 0,04 ^a	1,64 ± 0,06 ^c	1,67 ± 0,04 ^c	2,58
K (mg/100 g)	328,31 ± 0,67 ^c	115,93 ± 4,21 ^a	337,85 ± 3,45 ^{cd}	249,33 ± 14,56 ^b	434,61 ± 6,19 ^e	365,29 ± 26,29 ^d	3,91
Na (mg/100 g)	5,30 ± 0,55 ^{bc}	2,03 ± 0,19 ^a	6,52 ± 1,00 ^c	9,08 ± 0,84 ^d	8,59 ± 0,91 ^d	4,86 ± 0,08 ^b	5,26
Ca (mg/100 g)	236,65 ± 1,33 ^d	53,13 ± 2,35 ^a	165,65 ± 2,89 ^b	148,14 ± 0,18 ^b	200,28 ± 11,72 ^c	257,78 ± 14,50 ^e	4,91
Mg (mg/100 g)	41,34 ± 0,23 ^c	12,72 ± 1,25 ^a	43,19 ± 0,44 ^{cd}	33,54 ± 0,92 ^b	50,16 ± 3,60 ^e	47,12 ± 3,81 ^{de}	4,48
Fe (mg/100 g)	0,849 ± 0,001 ^c	0,279 ± 0,002 ^a	0,575 ± 0,016 ^b	0,850 ± 0,080 ^c	1,347 ± 0,076 ^d	0,634 ± 0,026 ^b	5,09
Cu (mg/100 g)	0,202 ± 0,015 ^b	0,087 ± 0,004 ^a	0,179 ± 0,000 ^b	0,235 ± 0,019 ^c	0,193 ± 0,013 ^b	0,191 ± 0,018 ^b	2,95
Mn (mg/100 g)	0,291 ± 0,003 ^d	0,048 ± 0,003 ^a	0,188 ± 0,004 ^c	0,142 ± 0,013 ^b	0,339 ± 0,027 ^e	0,285 ± 0,006 ^d	7,83
Zn (mg/100 g)	0,530 ± 0,028 ^d	0,191 ± 0,006 ^a	0,580 ± 0,021 ^e	0,425 ± 0,029 ^c	0,412 ± 0,010 ^c	0,270 ± 0,010 ^b	3,19

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de contraste de rango múltiple (Test de Duncan)

Como era de esperar, los frutos recolectados en la localidad A de la temporada 2007 presentaron un mayor contenido de cenizas, así como de la mayor parte de los macro y de los microelementos minerales analizados. En la bibliografía consultada, Ganhão y col. (2010) muestran un contenido de cenizas de 1,19% para frutos de esta misma especie procedentes de Cáceres, y Özcan y col. (2005) un valor de 0,81% que se encuentra dentro del rango de los obtenidos en nuestro estudio. Barros y col. (2011) aportan un dato de cenizas para frutos de esta misma especie de 1,31 g/100 g, dato ligeramente inferior al obtenido en nuestro estudio, mientras que Boudraa y col. (2010) indican un valor superior al presente estudio (3,22 g/100 g).

Los contenidos de macroelementos (K, Na, Ca, Mg) y microelementos minerales (Fe, Cu, Mn, Zn) en los frutos de majuelo, se reflejan en la tabla 14. El potasio es el elemento que predomina sobre los demás minerales estudiados con una media de 310 mg/100 g, lo que equivale a 1 g/100 g sss (tabla 12). Representa más de la mitad del total de macroelementos minerales analizados, exactamente un 58,5% del total, como es característico en los alimentos de origen vegetal (figura 40). Le sigue en cantidad el calcio, con una media de 182 mg/100 g que representa un 33,1% del total de macroelementos (figura 40). El contenido de magnesio no ha sido muy elevado, con una media de 39 mg/100 g, que representa un 7,2% del total. El sodio ha sido el macroelemento minoritario con un contenido medio de 5,7 mg/100 g y representa sólo un 1,2% del total de los cuatro macroelementos minerales estudiados (figura 40).

Los datos encontrados en este estudio concuerdan con la bibliografía consultada. Por ejemplo, Boudraa y col. (2010) para majoletas de Argelia muestran como macroelemento mayoritario el K con 1695 mg/100 g sss (1093 mg/100 g ssf), seguido por el Ca con 414 mg/100 g sss (267 mg/100 g ssf) y como minoritario muestran el Mg con 156 mg/100 g sss (101 mg/100 g ssf). De la misma forma, en el estudio de Özcan y col. (2005) para frutos de *Crataegus* spp. indican como macroelemento mayoritario el K con 1353 mg/100 g sss (484 mg/100 g ssf), seguido por el Ca con 305 mg/100 g sss (109 mg/100 g ssf) y por el Mg con 150 mg/100 g sss (53,7 mg/100 g ssf) y como minoritario, al igual que muestran nuestros resultados, el Na con valores medios de 31,2 mg/100 g sss (11,2 mg/100 g ssf).

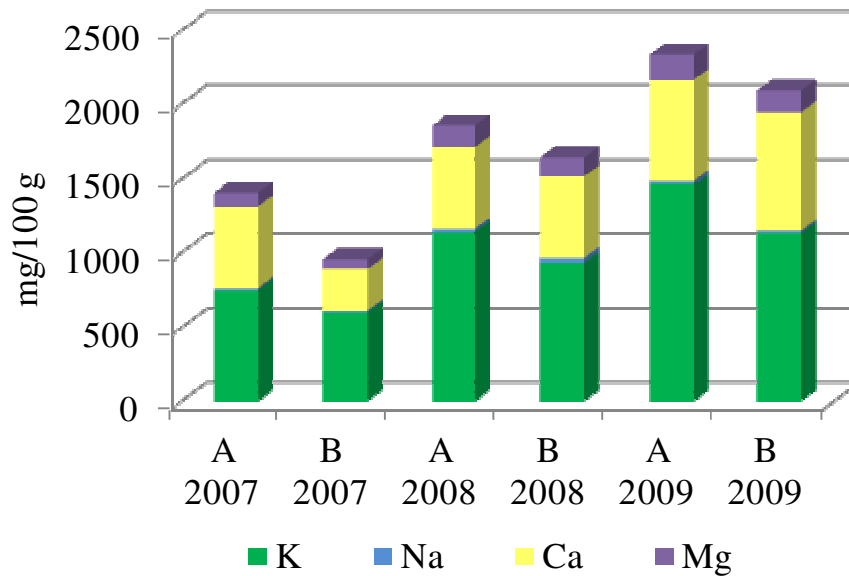


Figura 40. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición de macroelementos minerales en los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq. (mg/100 g sss)

Entre los microelementos minerales analizados, es importante destacar que en estos frutos el hierro es el mayoritario, que representa casi la mitad del total de los mismos, en concreto un 49% del total (figura 41), con una media de 0,789 mg/100 g, que equivale a 2,502 mg/100 g sss (tabla 12). El zinc es el microelemento que le sigue en cantidad con una media de 0,403 mg/100 g, que equivale a 1,323 mg/100 g sss y representa más de una cuarta parte del total de los mismos (exactamente un 26% del total). Los microelementos minoritarios son manganeso y cobre, ambos con una cantidad similar, exactamente una media de 0,210 y 0,186 mg/100 g respectivamente, lo que representa un 13% y 12% del total de microelementos minerales analizados respectivamente (figura 41).

En la literatura científica consultada Boudraa y col. (2010) para frutos procedentes de Argelia muestran también como microelemento mayoritario el Fe con 2,64 mg/100 g, seguido por el Mn con 0,98 mg/100 g, y como minoritario presentan al Zn con 0,21 mg/100 g. En el estudio de Özcan y col. (2005) para frutos de *Crataegus* spp. encontramos valores de Fe en un rango similar al del presente estudio (1,17 mg/100 g).

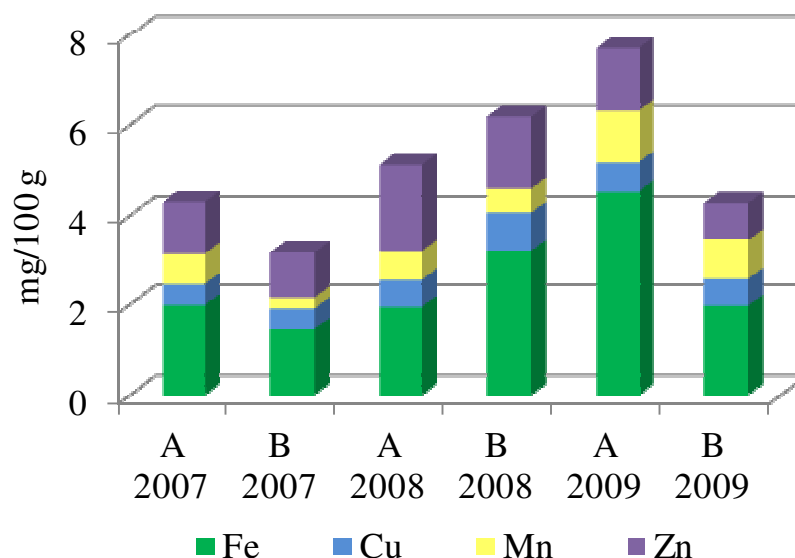


Figura 41. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición de microelementos minerales en los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq. (mg/100 g sss)

Se encontraron correlaciones positivas, estadísticamente significativas, entre la mayor parte de los macro y microelementos analizados ($p < 0,05$, $r \geq 0,507$). Al contrario de lo que se ha comentado en los frutos de madroño, en los que se observaron correlaciones significativas entre los elementos minerales y la fibra, en el caso de los frutos de majuelo solo se apreciaron correlaciones estadísticamente significativas ($p < 0,05$), para la fibra total, Ca y Mn ($r \geq 0,609$), y en menor medida con el Zn ($r = 0,479$). El Mn, además, se correlacionó con la fibra insoluble ($r = 0,702$); los demás microelementos no se relacionan con la fibra insoluble y ninguno lo hace con la fibra soluble. Este hecho podría significar una menor asociación de los elementos minerales a los polímeros de la fibra en los frutos de majuelo, con respecto a los otros frutos estudiados.

Compuestos bioactivos

Los contenidos de vitamina C, carotenoides, fenoles totales, y las familias de compuestos fenólicos (ácidos fenólicos, flavonoles y antocianinas), se presentan en la tabla 15.

Tabla 15. Contenido de vitamina C, carotenoides y compuestos fenólicos en los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq. (mg/100 g ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Vitamina C total	39,40 ± 0,77 ^c	16,01 ± 0,15 ^a	27,79 ± 1,39 ^b	32,38 ± 0,49 ^c	34,22 ± 3,06 ^{cd}	37,79 ± 2,65 ^{de}	2,52
Ácido ascórbico	0,58 ± 0,05 ^a	0,58 ± 0,07 ^a	1,29 ± 0,13 ^b	5,01 ± 0,26 ^e	2,65 ± 0,18 ^c	3,25 ± 0,02 ^d	9,73
Acido dehidroascórbico	39,01 ± 0,65 ^d	15,34 ± 0,20 ^a	25,97 ± 1,28 ^b	27,65 ± 0,94 ^b	31,85 ± 2,57 ^c	34,85 ± 2,19 ^c	2,59
β- caroteno	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	---
Licopeno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	---
Polifenoles totales	1374 ± 1 ^f	347 ± 4 ^a	547 ± 5 ^b	563 ± 5 ^c	670 ± 7 ^e	585 ± 8 ^d	3,96
Ácidos fenólicos¹	879 ± 32 ^f	242 ± 12 ^a	363 ± 16 ^c	267 ± 13 ^b	549 ± 40 ^e	499 ± 31 ^d	3,63
Flavonoles²	448 ± 22 ^f	77 ± 2 ^b	174 ± 4 ^d	267 ± 5 ^e	96 ± 3 ^c	61 ± 2 ^a	7,35
Antocianinas³	47,3 ± 2,7 ^f	27,8 ± 1,6 ^d	10,7 ± 1,0 ^a	28,5 ± 1,9 ^e	24,6 ± 2,0 ^b	24,7 ± 1,6 ^c	4,44

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

nd: no detectado

¹Valores expresados como equivalentes de ácido gálico (EAG)

²Valores expresados como equivalentes de rutina (ER)

³Valores expresados como equivalentes de pelargonidina 3-glucósido (EP3-G)

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

En cuanto a la vitamina C, la forma oxidada (ADHA) fue la que predominó en los frutos de *C. monogyna* (15,34 a 39,01 g/100 g), siendo estos frutos pobres en AA (0,58 a 5,01 g/100 g), como se puede observar en la tabla 15. El cromatograma de una de las muestras se puede ver en la figura 42. La contribución de la forma oxidada (ADHA) al contenido total de vitamina C fue del 92,5% (figura 43).

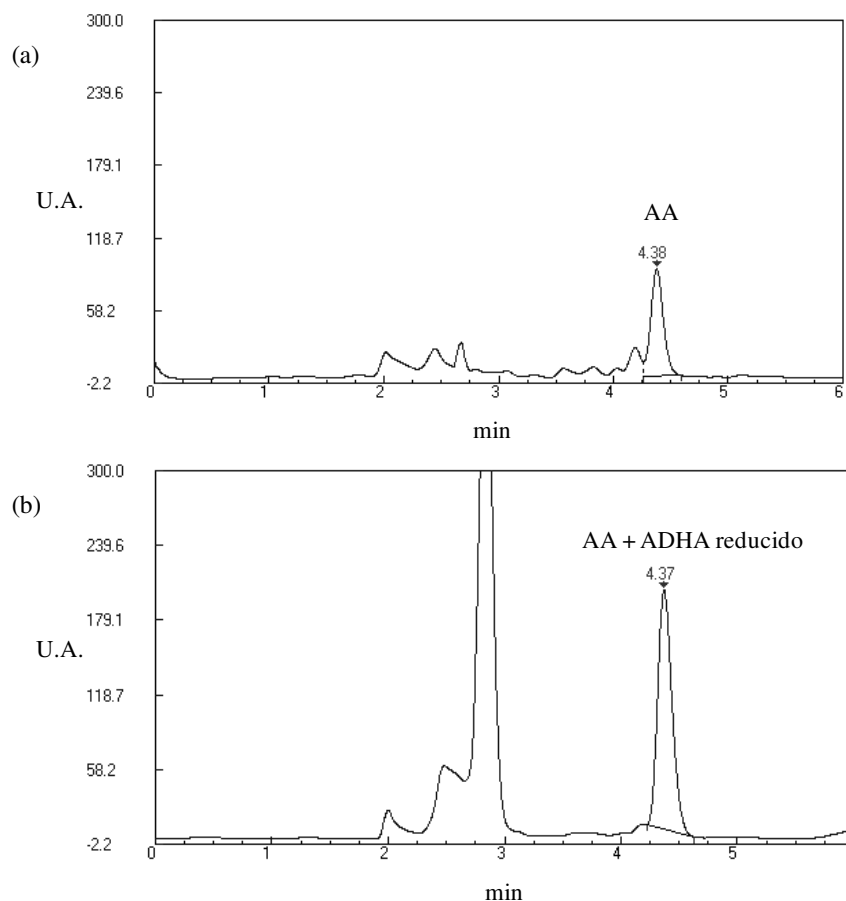


Figura 42. Perfil cromatográfico (HPLC) obtenido en el análisis de vitamina C en los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq. (temporada 2009, localidad B): AA (a), vitamina C total (AA + ADHA reducido) (b)

El contenido de AA es un parámetro muy condicionado por variables ambientales, en este sentido, el contenido de vitamina C total, como el de cada una de sus formas activas, en muestras recogidas en diferentes temporadas y lugares fue muy variable, llegando a alcanzar un IH de 2,52 para la vitamina C total, de 9,73 para el AA y de 2,59 para el ADHA en estos frutos.

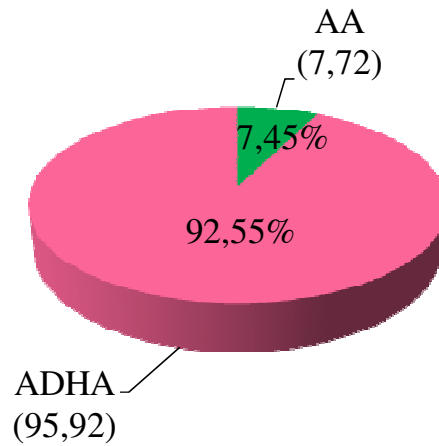


Figura 43. Valores medios de vitamina C (AA y ADHA) en los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq. (mg/100 g sss)

Al igual que el capítulo anterior, la tabla 16 recoge los datos bibliográficos disponibles hasta el momento sobre vitamina C, carotenoides y compuestos fenólicos en majoletas, de forma comparativa, junto a los del presente estudio. Barros y col. (2011) indicaron un contenido de AA en majuelas de 11,43 mg/100 g, valor superior en cuanto al AA pero no en cuanto a la vitamina C total, con respecto a lo que aportan los frutos analizados en este estudio. Sin embargo, Egea y col. (2010) muestran un valor de 25,11 mg AA/100 g, valor que se encuentra dentro del rango de nuestros datos. Por su parte, Boudraa y col. (2010) proporcionan un contenido de AA para frutos de Argelia de esta misma especie de 4,07 mg/100 g.

Como en el caso de los madroños, las diferencias pueden ser debidas al distinto estado de madurez de los frutos, o a la metodología analítica aplicada. Hay que tener en cuenta que no todos los estudios cuantifican las dos formas activas de la vitamina C (AA y ADHA), y en otros casos lo hacen de forma conjunta expresando el contenido de vitamina C total como AA pero sin diferenciar lo que corresponde a cada una de ellas, lo que puede conducir a la subestimación del contenido de vitamina C total o a la sobrestimación del contenido de AA. Este trabajo aporta datos exactos de cada una de las dos formas activas, aspecto novedoso en este tipo de estudios.

Tabla 16. Datos bibliográficos de contenidos de vitamina C, carotenoides, compuestos fenólicos y capacidad antioxidante en frutos silvestres de *Crataegus monogyna* Jacq. (mg/100 g ssf)

	Valores medios del presente estudio	Barros y col., 2011 (Portugal)	Boudraa y col., 2010 (Argelia)	Egea y col., 2010 (Albacete)	Ganhão y col., 2010 (Cáceres)	Froehlicher y col., 2009 (Francia)
Vitamina C total	30,35 ± 8,16	---	4,07 ± 0,69	---	---	---
Ácido ascórbico	2,15 ± 1,62	11,43 ± 1,27	---	25,11 ± 0,10	---	---
ADHA	28,28 ± 7,98	---	---	---	---	---
β- caroteno	trazas	---	1,37 ± 0,00	1,37 ± 0,22	---	---
Licopeno	nd	---	---	---	---	---
Polifenoles totales	681 ± 334	---	---	---	---	---
Ácidos fenólicos¹	467 ± 222	---	---	---	---	---
Flavonoles²	187 ± 140	---	---	---	25,9 ± 0,6 ²	---
Antocianinas³	27,3 ± 11,1	---	---	---	---	58,0 ± 0,1 ⁵⁶
Folin-Ciocalteu¹	821 ± 346	---	---	217 ± 28 ¹	450-2068 ¹	1226 ± 34 ¹⁶
ABTS^{**+4}	3,77 ± 1,53	---	---	---	5,68-19,66 ⁴	6,6 ± 0,2 ⁴⁶
DPPH^{*4}	1,54 ± 0,48	---	---	---	---	5,4 ± 0,4 ⁴⁶
FRAP⁴	7,11 ± 2,90	---	---	---	---	---

ADHA: ácido dehidroascórbico

nd: no detectado

¹Valores expresados como equivalentes de ácido gálico (EAG)

²Valores expresados como equivalentes de rutina (ER)

³Valores expresados como equivalentes de pelargonidina 3-glucósido (EP3-G)

⁴Valores expresados como mmol equivalentes de trolox (ET)

⁵Valores expresados como equivalentes de cianidina 3-glucósido (EC3-G)

⁶Valores expresados sobre sustancia seca

En cuanto a los carotenoides, los análisis llevados a cabo pusieron de manifiesto la presencia de cantidades muy bajas de los mismos (en la mayoría de los casos no se pudieron cuantificar) en los frutos silvestres de *C. monogyna* estudiados, únicamente se encontraron niveles trazas de β -caroteno. Estos resultados se encuentran en la línea de los estudios de otros investigadores: así Boudraa y col. (2010) muestran un valor de caroteno de 1,37 mg β -caroteno/100 g, el mismo resultado que aportan para frutos de *C. monogyna* Egea y col. (2010).

El contenido total de compuestos fenólicos totales cuantificados por HPLC estuvo comprendido entre 347 y 1374 mg/100 g. La fracción de ácidos fenólicos representó más de la mitad del total de compuestos fenólicos, concretamente un 68% del total, los flavonoles un 28% del total, y el resto, un 4%, se correspondió con las antocianinas (tabla 15, figura 44).

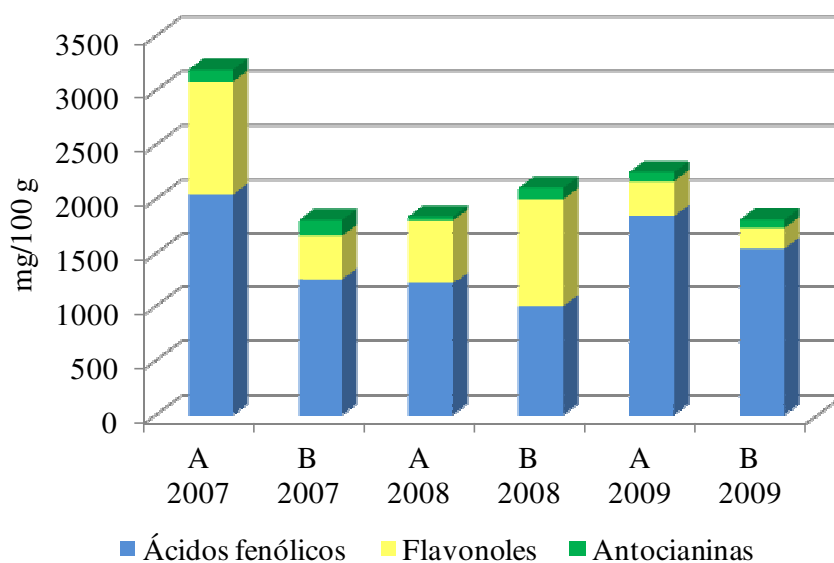


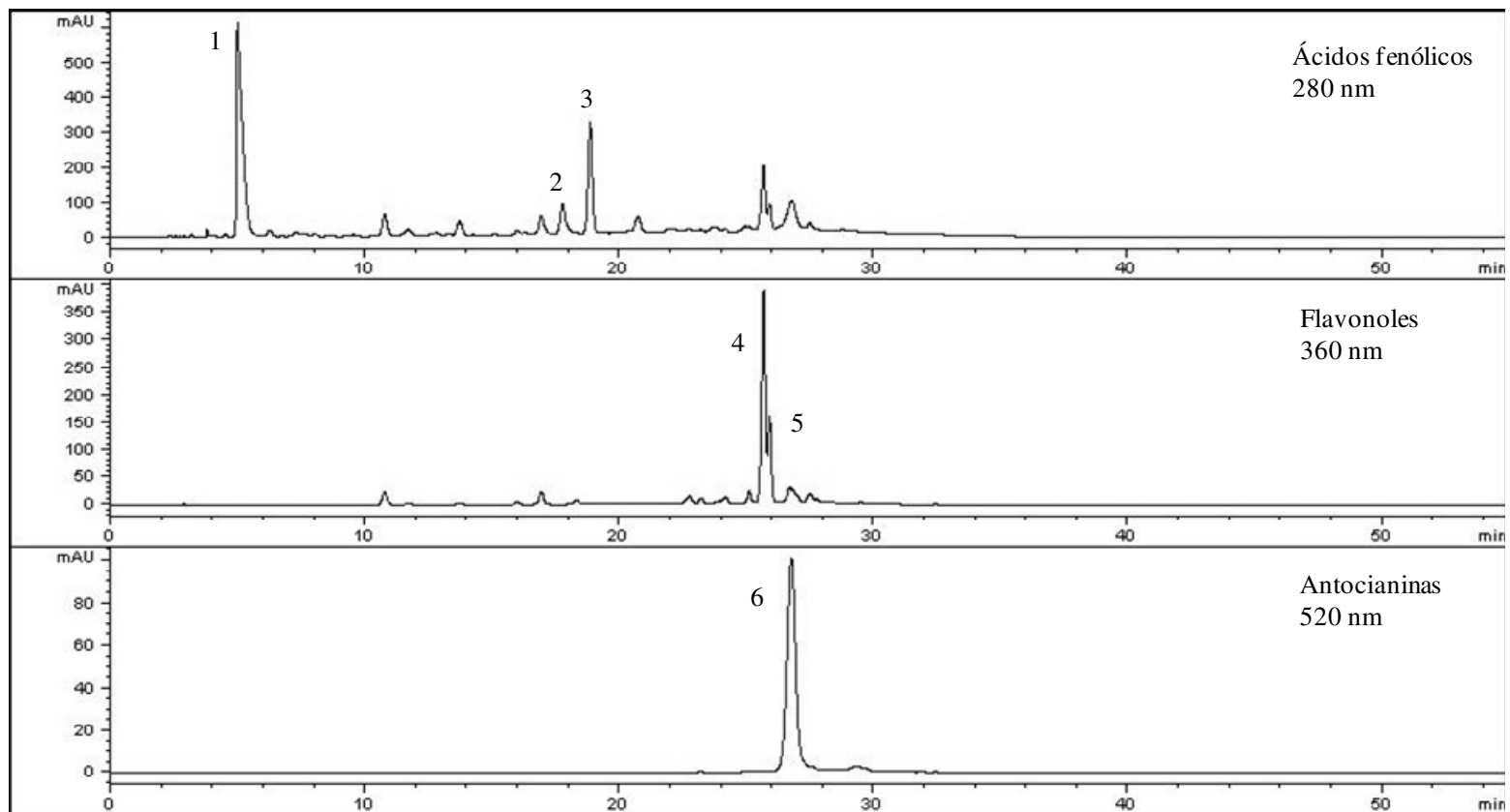
Figura 44. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición de compuestos fenólicos en los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq. (mg/100 g sss)

La fracción de ácidos fenólicos estuvo comprendida entre 242-879 mg EAG/100 g, lo que representó una media de 1484 mg EAG/100 g sss. La fracción de flavonoles osciló entre 61-448 mg ER/100 g, lo que se corresponde con una media de 589 mg de ER/100 g sss. Por último, la fracción de antocianinas ha sido la minoritaria, varió entre 11-47 mg EP3-G/100 g, lo que equivale a una media de 93 mg/100 g sss.

Entre la escasa bibliografía previa al presente estudio, que refleja información sobre compuestos fenólicos en frutos de majuelo, se pueden citar los datos de Ganhão y col. (2010), que indicaron un contenido de flavonoles de 25,9 mg ER/100 g para frutos de *C. monogyna* de la provincia de Cáceres. Otro estudio que nos da información sobre la cantidad de antocianinas en los frutos de *C. monogyna* procedentes de Francia es el de Froehlicher y col. (2009) que nos indica una cantidad de 58,0 mg equivalentes de cianidina 3-glucósido (EC3-G)/100 g, medido por colorimetría. Sin embargo, dado que estos trabajos utilizan diferentes unidades para expresar los resultados, éstos no son comparables con los resultados obtenidos en el presente estudio (tabla 16).

La identificación de los picos de las distintas familias de compuestos se realizó mediante la comparación de sus tiempos de retención con la literatura científica disponible, y su cuantificación se realizó con estándares comerciales de los mismos como puede verse en la figura 45, a 280 nm, 360 nm y 520 nm. El perfil cromatográfico de una de las muestras estudiadas se encuentra reflejado en la figura 45.

Los resultados de la identificación tentativa y cuantificación de los picos en los frutos de majuelo estudiados se muestran en la tabla 17. Así a 280 nm identificamos el ácido gálico, el ácido clorogénico y la epicatequina. En el cromatograma a 360 nm identificamos la quercetina 3,4-diglucósido de acuerdo con su tiempo de retención y los máximos de absorción en el espectro UV-Visible y la quercetina 3,7,4-triglucósido. A 520 nm el perfil de HPLC mostró un compuesto principal que se identificó con la cianidina 3-galactósido (Quettier-Deleu y col., 2003; Froehlicher y col., 2009; Liu y col., 2010; Kumar y col., 2012).



Identificación de picos: 1, ácido gálico; 2, ácido clorogénico; 3, epicatequina; 4, quercetina 3,4-diglucósido; 5, quercetina 3,7,4-triglucósido; 6, cianidina 3-galactósido

Figura 45. Perfil cromatográfico (HPLC) obtenido en el análisis de compuestos fenólicos en los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq. (temporada 2007, localidad A)

Tabla 17. Ácidos fenólicos, flavonoles y antocianinas identificados y cuantificados en los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq.

Número de pico	Detección λ (nm)	t_R (min)	Compuesto	% Área del pico	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	Contenido medio (mg/100 g) ¹
Ácidos fenólicos (280 nm)						
1	280	4,96	ácido gálico	34,44	265	212,94 ± 144,98
2		17,76	ácido clorogénico	5,15	280	22,73 ± 14,07
3		18,84	epicatequina	13,32	280	49,23 ± 35,45
Flavonoles (360 nm)						
4	360	25,66	quercetina 3,4-diglucósido	51,56	355	110,69 ± 86,03
5		25,89	quercetina 3,7,4-triglucósido	19,20	355	31,71 ± 27,95
Antocianinas (580 nm)						
6	520	26,75	cianidina 3-galactósido	100	520	27,10 ± 11,77

t_R : tiempo de retención

¹Contenido medio obtenido para cada compuesto en cada lugar de recolección y en tres temporadas consecutivas

Como se muestra en la tabla 17, el ácido gálico, fue el compuesto más abundante con una media de 212,9 mg EAG/100 g en los frutos de majuelo. De los otros dos compuestos identificados, del ácido clorogénico se obtiene una media de 22,7 mg EAG/100 g y de la epicatequina 49,2 mg EAG/100 g. Además, los derivados de la quercetina son los flavonoides más abundantes en estos frutos que oscilan entre 31,7 y 110,69 mg ER/100 g. Froehlicher y col. (2009) muestran de ácido clorogénico 13,8 mg/100 g sss y de epicatequina 136,6 mg/100 g sss. De la principal antocianina de los frutos de *C. monogyna* se ha obtenido una media de 27,1 mg EP3-G/100 g, dichos valores fueron más altos que los reportados por Froehlicher y col. (2009).

Existen correlaciones estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre los fenoles totales cuantificados por HPLC, y sus familias de ácidos fenólicos ($r = 0,938$), seguidos por los flavonoles ($r = 0,841$) y las antocianinas ($r = 0,767$). Además, los fenoles totales por HPLC muestran una alta correlación con la fibra ya sea la total ($p < 0,05$, $r = 0,982$), la soluble ($p < 0,05$, $r = 0,936$) o la insoluble ($p < 0,05$, $r = 0,966$). La fibra se correlacionó con los tres familias de compuestos fenólicos estudiados ácidos fenólicos ($p < 0,05$, $r = 0,965$), flavonoles ($p < 0,05$, $r = 0,758$) y antocianinas ($p < 0,05$, $r = 0,733$). También, mostraron correlaciones los fenoles totales por HPLC y los ácidos fenólicos con la vitamina C ($p < 0,05$, $r \geq 0,676$). Como ya se ha comentado, las correlaciones entre fibra y compuestos fenólicos puede derivar de su posible asociación en las estructuras celulares vegetales; la correlación con la vitamina C podría atribuirse al efecto protector que pueden ejercer recíprocamente, debido al potencial antioxidante de ambos compuestos.

Capacidad antioxidante in vitro

A los frutos de *Crataegus* spp. por su contenido en compuestos fenólicos (epicatequina y ácido clorogénico) se les atribuye la capacidad de captar radicales libres (Özcan y col., 2005). En este estudio, la capacidad antioxidante en los frutos de *C. monogyna* fue valorada por cuatro métodos diferentes *in vitro*: Folin-Ciocalteu, ABTS^{•+}, DPPH[•] y FRAP.

La actividad antioxidante medida por el método de Folin-Ciocalteu estuvo comprendida entre 449 y 823 mg EAG/100 g, excepto para la localidad A del año 2007 que fue de 1438 mg EAG/100 g, debido a la baja humedad de esta muestra (tabla 18).

Hay que señalar que los datos de compuestos fenólicos medidos por el método de Folin-Ciocalteu disponibles en la literatura científica para estos frutos vienen expresados como compuestos fenólicos totales sobre 100 g de extracto. Esto es útil con fines de comparación, pero no permite tener una idea sobre la actividad antioxidante en los frutos tal como se consumen, como ocurre en el estudio de Öztürk y Tunçel (2011), que indica un contenido de compuestos fenólicos totales por este mismo método de 3589 mg EAG/100 g de extracto, 9343 mg EAG/100 g de extracto y 21696 mg EAG/100 g de extracto según sea el mismo de agua, metanol o acetato de etilo respectivamente. Valores más bajos que en nuestro estudio se encuentran en el de Egea y col. (2010) que muestra un valor de polifenoles totales de 216 mg ácido gálico (AG)/100 g de fruto fresco. En frutos de nuestra misma especie, procedentes de Cáceres, Ganhão y col. (2010), muestran contenidos de polifenoles totales desde 450 a 600 y 2068 mg EAG/100 g todos sff, según sea el extracto acuoso, metanólico o etanólico respectivamente. Froehlicher y col. (2009) obtienen valores también más bajos de fenoles totales en frutos frescos de *C. monogyna* recogidos en Francia, 1226 mg de EAG/100 g sss. En otras especies como *C. oxyacantha* L., los valores de fenoles totales varían desde 212 mg AG/100 g de fruto fresco si el extracto es etanólico hasta 3069 mg AG/100 g de fruto fresco si el extracto es metanólico-acuoso (Kostić y col., 2012), rango entre los que encuentran nuestros resultados. Por otro lado, en *C. azarolus* encontramos valores muy inferiores a los aportados en este estudio, desde 69 a 150 mg EAG/100 g de fruto fresco según sea el extracto acuoso o etanólico respectivamente (Ganhão y col., 2010).

En los tres métodos de capacidad antioxidante restantes se obtienen resultados diferentes, siendo prácticamente el doble al aplicar el método FRAP que al aplicar el método ABTS^{•+} y son más inferiores por el del método DPPH[•]. En la tabla 18 podemos observar que en la localidad B del año 2007 se obtiene, al igual que ocurre en el resto de determinaciones para estos frutos, una menor actividad antioxidante en comparación con las demás localidades y temporadas.

Con respecto a los resultados indicados por otros autores, en los frutos de *C. monogyna* de la provincia de Cáceres encontramos valores de capacidad antioxidante para el método ABTS^{•+} de 5,68 ET/100 g de fruto fresco cuando el extracto empleado es agua, 19,66 ET/100 g de fruto fresco cuando el extracto es metanólico y 13,47 ET/100 g de fruto fresco cuando el extracto empleado es etanólico, valores ligeramente más altos que los encontrados en nuestro estudio (Ganhão y col., 2010). Sin embargo, en el estudio

de Froehlicher y col. (2009) aparece un valor ligeramente mayor al aplicar el método ABTS^{•+} que al utilizar el método DPPH[•], 6,6 y 5,4 mM ET/100 g de peso seco respectivamente.

Al comparar los métodos de determinación de actividad antioxidante entre sí, solo se apreciaron correlaciones estadísticamente significativas entre el método de Folin-Ciocalteu y el DPPH[•] ($p < 0,05$, $r = 0,705$). Sin embargo, los métodos de determinación de la actividad antioxidante estuvieron significativamente correlacionados con diferentes parámetros de la composición de los frutos, especialmente con aquellos que tiene un potencial antioxidante, o están ligados a compuestos antioxidantes. Por ejemplo, de forma similar a lo que ocurre en los madroños, la fibra total se correlacionó con los métodos de capacidad antioxidante Folin-Ciocalteu ($p < 0,05$, $r = 0,914$) y DPPH[•] ($p < 0,05$, $r = 0,755$). La vitamina C total se correlacionó fuertemente con los métodos de determinación de actividad antioxidante ABTS^{•+} ($p < 0,05$, $r = 0,818$), DPPH[•] ($p < 0,05$, $r = 0,893$) y FRAP ($p < 0,05$, $r = 0,806$).

En los frutos de majuelo los fenoles totales medidos por HPLC, se correlacionaron con el método de Folin-Ciocalteu ($p < 0,05$, $r = 0,968$), DPPH[•] ($p < 0,05$, $r = 0,724$) y en menor medida con el método FRAP ($p < 0,05$, $r = 0,474$). El método que muestra una correlación mayor con los ácidos fenólicos es el de Folin-Ciocalteu ($p < 0,05$, $r = 0,860$), seguido por el DPPH[•] ($p < 0,05$, $r = 0,842$), por el FRAP ($p < 0,05$, $r = 0,667$) y por último por el ABTS^{•+} ($p < 0,05$, $r = 0,537$). El método Folin-Ciocalteu también se correlaciona con los flavonoles ($p < 0,05$, $r = 0,886$) y las antocianinas ($p < 0,05$, $r = 0,809$); y el DPPH[•] con las antocianinas ($p < 0,05$, $r = 0,535$).

Tabla 18. Capacidad antioxidante en los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq. (ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Folin-Ciocalteu¹	1439 ± 67 ^d	449 ± 22 ^a	584 ± 37 ^b	823 ± 15 ^c	808 ± 21 ^c	629 ± 15 ^b	3,49
ABTS^{*+2}	4,55 ± 0,45 ^c	1,75 ± 0,17 ^a	1,68 ± 0,13 ^a	3,85 ± 0,32 ^b	4,34 ± 0,06 ^c	6,12 ± 0,11 ^d	3,91
DPPH^{*2}	2,03 ± 0,17 ^d	0,76 ± 0,05 ^a	1,01 ± 0,02 ^{ab}	1,27 ± 0,12 ^b	1,80 ± 0,13 ^c	1,84 ± 0,08 ^{cd}	3,06
FRAP²	8,66 ± 0,37 ^c	3,28 ± 0,05 ^a	3,55 ± 0,17 ^a	5,20 ± 0,38 ^b	8,51 ± 0,49 ^c	10,99 ± 0,66 ^d	3,58

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

¹Valores expresados como mg equivalentes de ácido gálico (EAG)/100 g

²Valores expresados como mmol equivalentes de trolox (ET)/100 g

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

10. Caracterización química, valor nutritivo y capacidad antioxidante de los frutos de *Prunus spinosa* L. (endrinas)

Como se ha comentado los frutos de endrino o endrinas son drupas monocarpelares, con pulpa carnosa y una estructura lignificada en su interior (hueso) que contiene las semillas.

Los resultados de composición y valor nutritivo de las endrinas se encuentran recogidos en las tablas 19 a 26, expresados sobre sustancia fresca (ssf), y en las figuras 46 a 55, expresados sobre sustancia seca (sss), que reflejan la composición centesimal, así como el contenido de azúcares solubles, macro y microelementos minerales (K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn y Zn), compuestos bioactivos (vitamina C, carotenoides y compuestos fenólicos), y también la medida de la capacidad antioxidante en las muestras por cuatro métodos diferentes.

Composición centesimal

A partir de los resultados obtenidos en el presente estudio, se observa que los frutos de endrino tienen una humedad de entre 65,2 y 72,4 g/100 g (tabla 19) con menos variabilidad que los demás parámetros estudiados (IH=1,14). El valor medio de humedad entre todas las localidades y temporadas fue de 69,3 g/100 g que se corresponde con el 30,7% de materia seca, en la que se engloban los diferentes nutrientes. Estos valores coinciden con los presentados por Egea y col. (2010) para endrinas de la provincia de Albacete, que muestran un valor de humedad de 66,1% y con los presentados por Marakoğlu y col. (2005), que indicaron una humedad para frutos de *P. spinosa* subsp *dasyphylla* (Schur.) procedentes de Turquía, de 69,3%, como puede apreciarse en la tabla 20 que, de forma similar a los capítulos anteriores, recoge los escasos datos sobre composición de las endrinas disponibles hasta el momento. Por el contrario, Barros y col. (2010) presentan valores ligeramente más bajos, 60,8 g/100 g para endrinas recogidas en Portugal, y Ganhão y col. (2010) aportan un valor todavía inferior al del presente estudio, 48,6% en endrinas de la provincia de Cáceres.

Tabla 19. Composición centesimal y valor calórico en los frutos de *Prunus spinosa* L. (g/100 g ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Humedad (%)	66,92 ± 1,49 ^{ab}	65,23 ± 1,63 ^a	67,64 ± 0,42 ^{bc}	72,43 ± 0,45 ^d	67,08 ± 0,32 ^b	68,76 ± 0,20 ^c	1,14
CDT (%)	16,12 ± 0,03 ^b	20,92 ± 0,15 ^c	16,82 ± 0,29 ^b	12,53 ± 0,36 ^a	16,71 ± 0,06 ^b	12,72 ± 0,90 ^a	1,79
Fibra total (%)	12,06 ± 0,45 ^{bc}	10,70 ± 0,04 ^a	12,72 ± 0,40 ^{bcd}	11,41 ± 0,59 ^{ab}	12,73 ± 1,22 ^{cd}	13,68 ± 0,14 ^d	1,30
Fibra soluble (%)	2,13 ± 0,17 ^{cd}	0,72 ± 0,02 ^a	2,36 ± 0,16 ^{de}	1,66 ± 0,13 ^b	2,00 ± 0,14 ^c	2,63 ± 0,13 ^e	3,83
Fibra insoluble (%)	10,05 ± 0,61 ^{ab}	10,02 ± 0,09 ^{ab}	10,10 ± 0,64 ^{ab}	9,85 ± 0,62 ^a	10,81 ± 1,09 ^{ab}	11,06 ± 0,19 ^b	1,32
Proteínas (%)	2,72 ± 0,08 ^f	1,17 ± 0,03 ^d	0,54 ± 0,03 ^a	0,94 ± 0,07 ^c	0,75 ± 0,00 ^b	1,94 ± 0,05 ^e	5,40
Grasa (%)	0,30 ± 0,03 ^a	0,49 ± 0,03 ^b	0,31 ± 0,03 ^a	0,56 ± 0,01 ^c	0,47 ± 0,03 ^b	0,34 ± 0,01 ^a	2,04
Cenizas (%)	1,93 ± 0,04 ^d	1,47 ± 0,06 ^c	1,09 ± 0,05 ^a	1,05 ± 0,07 ^a	1,30 ± 0,05 ^b	1,92 ± 0,10 ^d	2,09
Valor calórico (Kcal/100 g)	102,2 ± 1,1 ^d	113,0 ± 0,7 ^e	96,8 ± 0,3 ^c	82,7 ± 0,1 ^a	96,3 ± 2,1 ^c	89,4 ± 3,9 ^b	1,37

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

CDT: carbohidratos disponibles totales

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

Tabla 20. Datos bibliográficos de composición centesimal, azúcares y elementos minerales en frutos silvestres de *Prunus spinosa* L. (ssf)

	Valores medios del presente estudio	Barros y col., 2010 (Portugal)	Egea y col., 2010 (Albacete)	Ganhão y col., 2010 (Cáceres)	Souci y col., 2008	Marakoğlu y col., 2005 (Turquía)
Humedad (%)	68,33 ± 2,46	60,86 ± 1,69	63,13 ± 0,18	48,64 ± 0,73	---	69,37
CDT (%)	15,97 ± 2,94	34,64 ± 0,88	---	---	8,64	---
Azúcar total (%)	13,80 ± 4,32	14,51 ± 0,75	---	---	---	---
Fructosa (%)	2,30 ± 0,90	2,72 ± 0,18	---	---	---	---
Glucosa (%)	11,59 ± 3,33	11,68 ± 0,58	---	---	---	---
Sacarosa (%)	0,05 ± 0,15	0,11 ± 0,01	---	---	0,24	---
Fibra total (%)	12,29 ± 1,12	---	---	---	---	1,41
Fibra soluble (%)	1,95 ± 0,61	---	---	---	---	---
Fibra insoluble (%)	10,35 ± 0,73	---	---	---	---	---
Proteínas (%)	1,46 ± 0,80	1,12 ± 0,01	---	1,58 ± 1,50	0,75	1,04
Grasa (%)	0,40 ± 0,10	0,77 ± 0,13	---	0,37 ± 0,07	---	0,63
Valor calórico (Kcal/100 g)	96,6 ± 9,7	---	---	---	---	---
Cenizas (%)	1,46 ± 0,37	2,60 ± 0,79	---	2,07 ± 0,16	---	0,83
K (mg/100 g)	390 ± 174	---	---	---	---	573 ± 17
Na (mg/100 g)	38,63 ± 33,01	---	---	---	---	16,24 ± 2,31
Ca (mg/100 g)	50,22 ± 17,63	---	---	---	---	46,69 ± 2,70
Mg (mg/100 g)	20,04 ± 8,61	---	---	---	---	29,65 ± 0,23
Fe (mg/100 g)	1,574 ± 0,406	---	---	---	---	0,496 ± 0,052
Cu (mg/100 g)	0,231 ± 0,129	---	---	---	---	---
Mn (mg/100 g)	0,124 ± 0,047	---	---	---	---	0,140 ± 0,002
Zn (mg/100 g)	0,366 ± 0,163	---	---	---	---	---

CDT: carbohidratos disponibles totales

Como se puede visualizar en la figura 46, donde aparece la composición centesimal sss, el componente mayoritario, a excepción del agua, fueron los CDT. En los frutos de la localidad A (en las tres temporadas) los CDT presentaron valores similares, superiores a 16 g/100 g, mientras que en la localidad B, destacó el contenido de CDT en los frutos recogidos en el año 2007, superior a 20 g/100 g frente a las muestras de las temporadas 2008 y 2009 que tuvieron un contenido superior a 12 g/100 g. La fracción de hidratos de carbono representó el 50% del peso seco de las muestras; de lo cual 84% corresponden a azúcares solubles (fructosa, glucosa y sacarosa) y el resto, 16%, al almidón (figura 47).

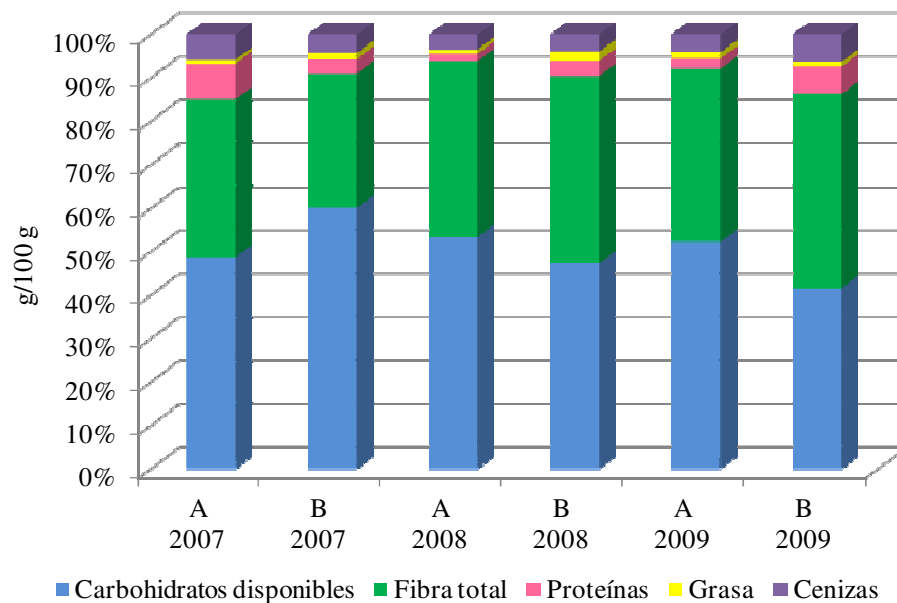


Figura 46. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición centesimal en los frutos de *Prunus spinosa* L. (g/100 g sss)

Barros y col. (2010) aportan valores muy superiores de CDT para los frutos de endrino: 34,64 g/100 g, (calculados por diferencia) mientras que Souci y col. (2008), por el contrario, dan como valor medio 8,64 g/100 g, inferior al del presente estudio.

Dentro de la fracción de CDT, la parte más importante está constituida por azúcares solubles totales, mayoritariamente glucosa, en niveles muy superiores al contenido de fructosa tal como se aprecia en el cromatograma representado en la figura 48.

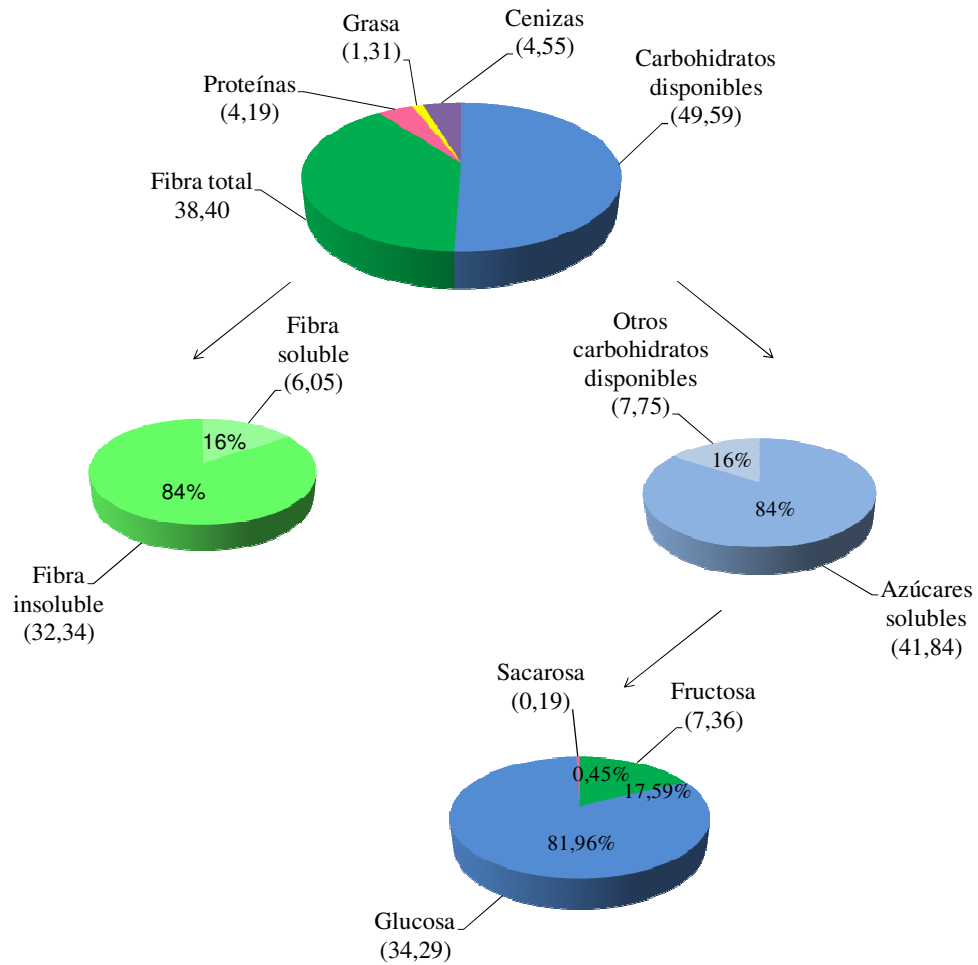


Figura 47. Composición centesimal media en los frutos de *Prunus spinosa* L. (g/100 g sss)

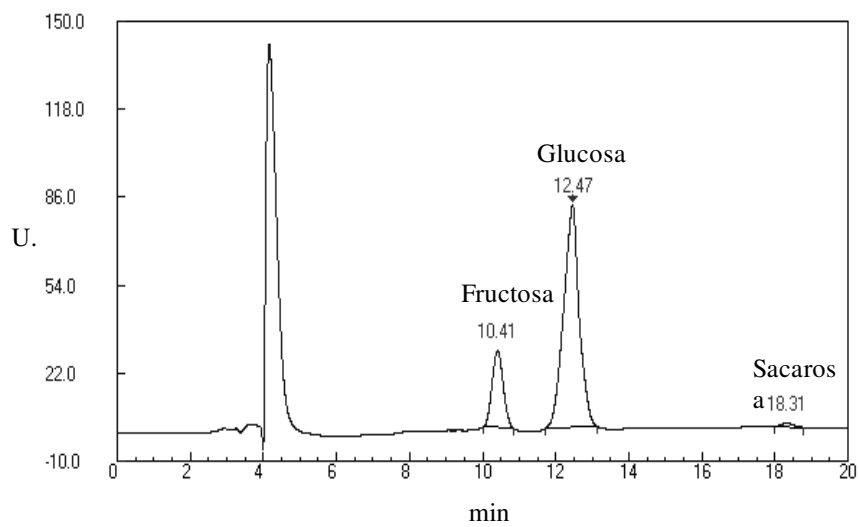


Figura 48. Perfil cromatográfico (HPLC) obtenido en el análisis de azúcares solubles en los frutos de *Prunus spinosa* L. (temporada 2008, localidad A)

Tabla 21. Contenido de azúcares solubles en los frutos de *Prunus spinosa* L. (g/100 g ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Azúcares totales	15,66 ± 0,18 ^b	18,69 ± 0,44 ^c	16,02 ± 0,72 ^b	7,75 ± 0,64 ^a	15,85 ± 0,63 ^b	7,84 ± 0,63 ^a	2,60
Fructosa	2,69 ± 0,30 ^c	3,82 ± 0,11 ^d	2,55 ± 0,27 ^c	1,67 ± 0,17 ^b	2,48 ± 0,12 ^c	1,11 ± 0,10 ^a	3,90
Glucosa	12,97 ± 0,12 ^b	14,88 ± 0,33 ^c	12,78 ± 0,50 ^b	6,07 ± 0,81 ^a	13,35 ± 0,77 ^b	6,77 ± 0,53 ^a	2,75
Sacarosa	nd	nd	0,37 ± 0,13	nd	nd	nd	---

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

nd: no detectado

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

En la figura 49 podemos observar cómo varían el contenido de azúcares en los frutos objeto de estudio por temporada y por localidad (datos sss). El contenido de fructosa varía entre 1,11 y 3,82 g/100 g (tabla 21) y representa alrededor de un 18% del total de azúcares solubles (figura 47). El contenido de glucosa varía entre 6,07 y 14,88 g/100 g y representa un 82% del total de azúcares solubles. La sacarosa fue nuevamente el azúcar minoritario, pues se detectó sólo en los frutos de la localidad A del año 2008 (0,37 g/100 g), y representa sólo un 0,45% del total de azúcares solubles. Al igual que ocurre con los CDT, el contenido en las muestras procedentes de la localidad A (en las tres temporadas) se mantiene, mientras que en los de la localidad B fue superior en 2007 respecto a 2008 y 2009. La relación glucosa/fructosa fue de aproximadamente 4/1 por término medio, lo que supone un perfil más próximo a los valores medios de las majuelas (3/1) que a los de los madroños (1/2).

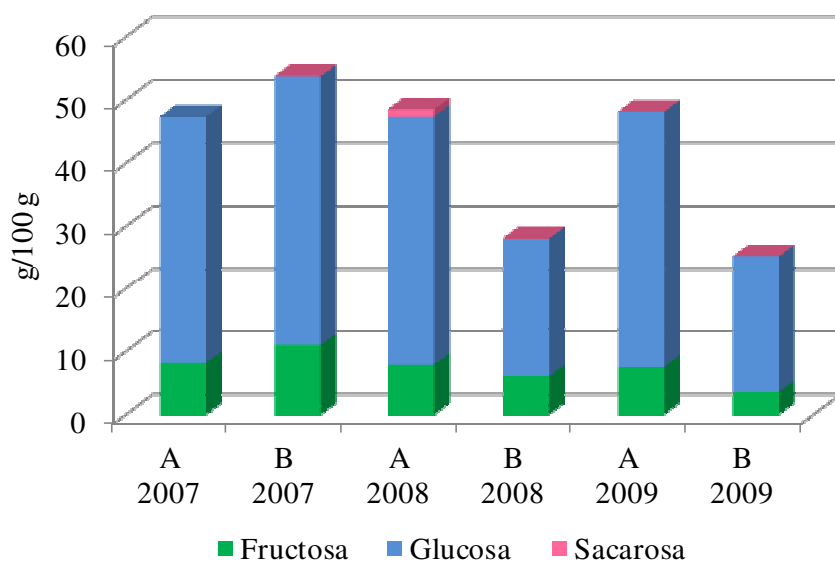


Figura 49. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición de azúcares solubles en los frutos de *Prunus spinosa* L. (g/100 g sss)

Existen pocos datos bibliográficos sobre el contenido de azúcares en endrinas pero los datos que nos presenta la bibliografía (Barros y col., 2010) indican un perfil similar de glucosa>fructosa aunque los valores son ligeramente inferiores a los de este estudio. Souci y col. (2008) en cambio sólo aportan datos de sacarosa (0,24 g/100 g).

Del análisis de correlaciones que se ha llevado a cabo se deduce que existe una fuerte correlación de los parámetros CDT, azúcares totales, glucosa y fructosa entre sí ($r \geq 0,902$).

El contenido de fibra total se mantuvo en los frutos de las distintas localidades y en las distintas temporadas, aunque fue ligeramente superior en los de la localidad B del año 2009. El aporte de fibra total estuvo comprendido entre 10,70 y 13,68 g/100 g (tabla 19), la cual se caracterizó por un alto contenido de fibra insoluble, de 9,85 a 11,06 g/100 g. Estos valores fueron más constantes que para otros parámetros (IH=1,3) y representan una media de 38,40 g/100 g sss (figura 47). En menor proporción, se encuentra la fibra soluble, con valores que varían desde 0,72 a 2,63 g/100 g lo que se corresponde a un 6,05 g/100 g sss. La fibra insoluble representa un 84% del total de fibra, y el resto (16%) se corresponde con la fibra soluble (figura 47). Estos datos son novedosos, pues, al igual que en el caso de los madroños y majuelas, la distribución de las fracciones de fibra en fibra soluble y fibra insoluble no ha sido, hasta la fecha, estudiada.

Los datos aportados por Marakoğlu y col. (2005) son mucho más bajos, 4,6% sss que equivale a 1,41% ssf; sin embargo este autor sólo indica valores de fibra cruda, sin diferenciar entre fibra soluble e insoluble. La fibra total se correlaciona más fuertemente con la fibra insoluble ($p < 0,05$, $r = 0,830$) que con la fibra soluble ($p < 0,05$, $r = 0,783$).

Las endrinas se caracterizaron por un bajo contenido de proteínas (0,54-2,72 g/100 g) como podemos observar en la tabla 19, lo que corresponde a una media de 4,19 g/100 g sss (figura 47). Nuestro rango de valores es bastante amplio (IH=5,4), y abarca los contenidos que indicaron Ganhão y col. (2010) para endrinas de la provincia de Cáceres (1,58 g/100 g) y Souci y col. (2008), que mostraron 0,75 g/100 g. Existen otros estudios cuyos datos son inferiores a los aportados en nuestras investigaciones. Barros y col. (2010) indicaron 1,12 g/100 g en frutos recogidos en Portugal, mientras que Marakoğlu y col. (2005) obtuvieron valores de 1,04 g/100 g para endrinas procedentes de Turquía (tabla 20).

El contenido de grasa fue el más bajo de todos los componentes analizados, oscila entre 0,30 y 0,56 g/100 g (tabla 19), lo cual supone un intervalo estrecho de variación entre localidades y temporadas (IH=2,04). Estos valores representan una media de 1,31 g/100 g sss (figura 47), inferior a los que indicaron Barros y col. (2010), que aportaron valores ligeramente superiores (1,98 g/100 g), y Marakoğlu y col. (2005) (2,06 g/100 g), ambos estudios sss, (0,77 y 0,63 g/100 g ssf respectivamente), Ganhão y col. (2010),

indicaron valores de grasa similares a los nuestros 0,37 g/100 g para endrinas de la provincia de Cáceres (tabla 20).

A partir de todos estos datos se deduce que los frutos de *P. spinosa* aportan valores superiores a 82,7 Kcal/100 g dependiendo de la localidad de recolección y de la temporada y que pueden llegar a 113,0 Kcal/100 g (tabla 19).

Contenido mineral

Para estudiar el contenido mineral de las muestras objeto de estudio se llevó a cabo en primer lugar, la determinación de cenizas. Se obtuvo un valor medio de 1,46 g/100 g, lo que corresponde a 4,55 g/100 g sss. Este valor se encuentra entre el aportado por Barros y col. (2010) y Marakoğlu y col. (2005) que es de 2,60 g/100 g y 0,83 g/100 g respectivamente. Ganhão y col. (2010), para endrinas del oeste de España, indicaron valores de cenizas ligeramente superiores a los nuestros 2,07 g/100 g pero muy similares a los obtenidos en la localidad A del año 2007 y la localidad B del año 2009 respectivamente (tabla 20).

En general, tanto los macroelementos analizados (K, Na, Ca, Mg) que están representados como sustancia seca en la figura 50 como los microelementos (Fe, Cu y Mn) que se reflejan en la figura 51 siguen una tendencia que aumenta con las temporadas, siendo en 2009 mayor que en 2008, y éste a su vez mayor que en 2007, con la excepción del Zn y el contenido de cenizas totales (tabla 22).

Tabla 22. Contenido de cenizas (g/100 g) y elementos minerales (mg/100 g) en los frutos de *Prunus spinosa* L. (ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Cenizas (%)	1,93 ± 0,04 ^d	1,47 ± 0,06 ^c	1,09 ± 0,05 ^a	1,05 ± 0,07 ^a	1,30 ± 0,05 ^b	1,92 ± 0,10 ^d	2,09
K (mg/100 g)	213 ± 21 ^a	189 ± 11 ^a	395 ± 24 ^b	362 ± 26 ^b	496 ± 26 ^c	654 ± 33,7 ^d	3,92
Na (mg/100 g)	9,03 ± 0,99 ^a	14,81 ± 1,24 ^{ab}	23,17 ± 0,30 ^b	17,21 ± 3,02 ^{ab}	58,06 ± 6,18 ^c	99,76 ± 10,06 ^d	12,83
Ca (mg/100 g)	39,85 ± 0,89 ^b	29,12 ± 0,43 ^a	41,49 ± 0,37 ^b	46,23 ± 2,84 ^b	61,19 ± 4,84 ^c	79,99 ± 5,48 ^d	2,89
Mg (mg/100 g)	9,06 ± 0,89 ^a	8,27 ± 0,37 ^a	17,71 ± 1,48 ^b	26,41 ± 2,46 ^{cd}	25,81 ± 1,57 ^c	29,31 ± 2,30 ^d	3,90
Fe (mg/100 g)	1,046 ± 0,049 ^a	1,174 ± 0,029 ^{ab}	1,470 ± 0,065 ^{abc}	1,884 ± 0,161 ^{cd}	2,077 ± 0,274 ^d	1,636 ± 0,377 ^{bcd}	2,25
Cu (mg/100 g)	0,076 ± 0,005 ^a	0,088 ± 0,008 ^a	0,323 ± 0,059 ^c	0,404 ± 0,032 ^d	0,205 ± 0,018 ^b	0,319 ± 0,025 ^c	5,90
Mn (mg/100 g)	0,066 ± 0,005 ^a	0,083 ± 0,004 ^a	0,081 ± 0,002 ^a	0,130 ± 0,011 ^b	0,170 ± 0,015 ^c	0,187 ± 0,009 ^c	3,09
Zn (mg/100 g)	0,444 ± 0,045 ^c	0,220 ± 0,002 ^a	0,611 ± 0,041 ^d	0,305 ± 0,018 ^b	0,509 ± 0,002 ^c	0,194 ± 0,035 ^a	4,02

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

En el análisis de macroelementos y microelementos (tabla 22), se puso de manifiesto el claro predominio del potasio, con un contenido medio de 390 mg/100 g, que supera en gran medida a los demás, y constituyó un 78% del total de macroelementos analizados (figura 50). También hay que destacar el bajo contenido de magnesio que aparece como minoritario dentro de los macroelementos (20,04 mg/100 g), y representó sólo el 4% de dicha fracción. El sodio y el calcio aparecen con contenidos intermedios, 38,63 mg/100 g y 50,22 mg/100 g, y constituyeron el 7% y 10% respectivamente con respecto al total de macroelementos analizados.

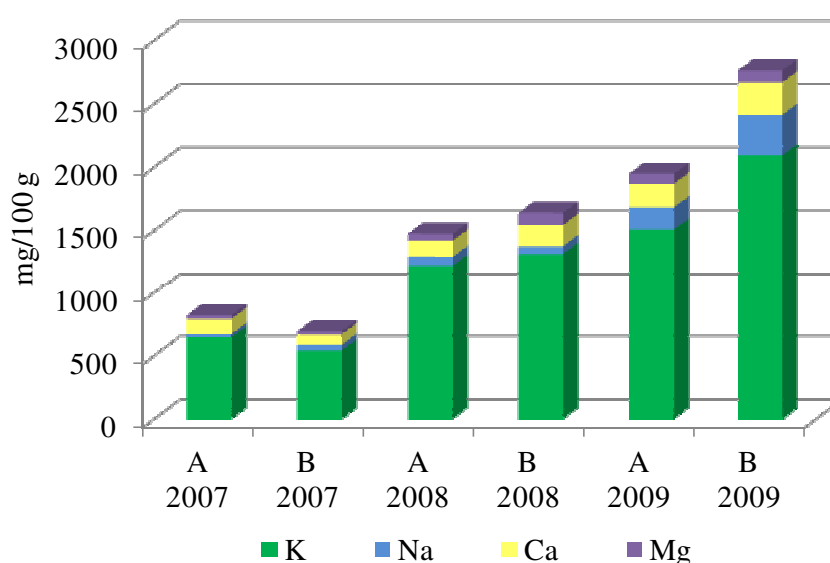


Figura 50. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición de macroelementos minerales en los frutos de *Prunus spinosa* L. (mg/100 g sss)

En la fracción de microelementos (tabla 22), el hierro apareció como el mineral mayoritario (1,57 mg/100 g), y constituyó el 68% de dicha fracción (figura 51). Le siguieron el zinc (0,366 mg/100 g) y el cobre (0,231 mg/100 g), que representaron el 16% y 11% de los microelementos minerales analizados respectivamente. Como elemento minoritario en las endrinas destacó el manganeso, con 0,124 mg/100 g, lo que representó el 5% de la fracción de microelementos minerales analizados.

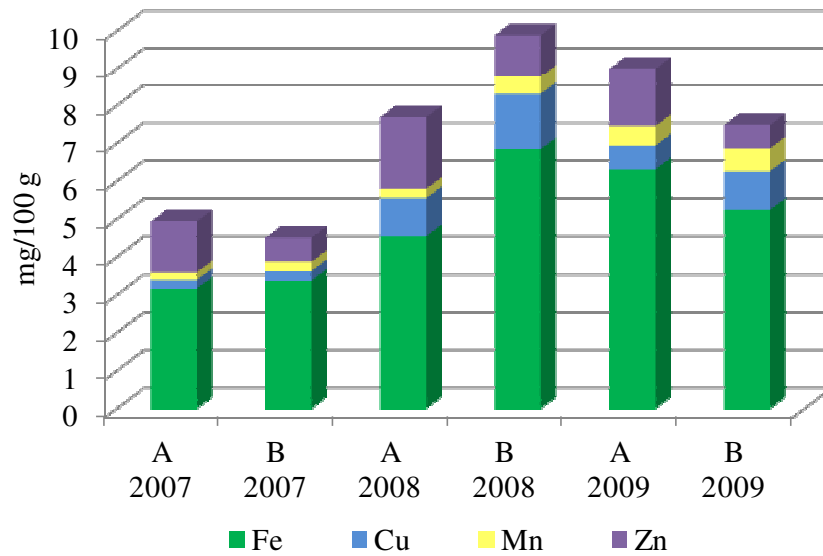


Figura 51. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición de microelementos minerales en los frutos de *Prunus spinosa* L. (mg/100 g sss)

Algunos de los contenidos de elementos minerales que encontramos en la bibliografía para los frutos de endrino son similares a los de este estudio, como es el caso del calcio (46,69 mg/100 g) (Marakoğlu y col., 2005). Sin embargo, en general, existe una amplia variabilidad entre los datos indicados por otros autores y los encontrados en este estudio, como es el caso de potasio, magnesio y manganeso, inferiores a los resultados de Marakoğlu y col. (2005) que muestran un valor de 573 mg/100 g, 29,65 mg/100 g y 0,14 mg/100 g, respectivamente, así como con valores de 0,496 mg/100 g de hierro y 16,24 mg/100 g de sodio (tabla 20). Esto puede ser debido a factores dependientes de la variedad de endrino analizada o a factores ambientales, derivados de sus condiciones de tipo de suelo, etc. De hecho, entre los valores encontrados en las muestras analizadas en este estudio también existe una amplia variabilidad como puede apreciarse en la tabla 22 y que puede atribuirse a factores ambientales. El elemento que sufrió más variación fue el Na, con un IH de 12,83.

Del estudio de correlaciones realizado cabe destacar una fuerte correlación entre los cuatro macroelementos analizados (K, Na, Ca, Mg, ($p < 0,05$, $r \geq 0,713$)), así como entre ellos y el Mn ($p < 0,05$, $r \geq 0,842$). Asimismo, existen correlaciones estadísticamente significativas entre la mayor parte de los elementos minerales estudiados y la fibra total, siendo esta correlación más fuerte en el caso del K, Na y Ca ($p < 0,05$, $r \geq 0,737$).

Respecto a las fracciones de fibra, las correlaciones con los elementos minerales son más fuertes con la fibra soluble que con la insoluble. Estos hechos podrían ser nuevamente atribuidos a la presencia de elementos minerales asociados a los polímeros que forman parte de la fibra.

Compuestos bioactivos

Dentro de los compuestos bioactivos con actividad antioxidante se han analizado los contenidos de vitamina C, carotenoides, fenoles totales y las familias de compuestos fenólicos (ácidos fenólicos, flavonoles y antocianinas), los cuales se presentan en la tabla 23.

El contenido de vitamina C total en los frutos de *P. spinosa* se ve representado mayoritariamente por su forma oxidada, el ADHA. El perfil cromatográfico de una de las muestras se encuentra reflejado en la figura 52 a modo de ejemplo. Los contenidos de vitamina C total oscilaron entre 5,14 y 15,35 mg/100 g (tabla 23), siendo el contenido de AA menos de 0,41 mg/100 g, lo que representó solamente un 1,23% del total de vitamina C (figura 53). El resto, 98,77%, correspondió al ADHA, que osciló entre 5,14 y 15,10 mg/100 g.

En la bibliografía consultada recogida en la tabla 24, y teniendo en cuenta que no son los mismos métodos analíticos empleados, el estudio de Barros y col. (2010) nos muestra un valor de AA de 15,69 mg/100 g sss (6,14 mg/100 g ssf), mientras que Egea y col. (2010) nos da un valor para el mismo (AA) de 30,75 mg/100 g ssf. En estudios de otros autores, podemos ver que el contenido de vitamina C en los frutos de endrino son ligeramente superiores a los aportados en el presente estudio, 21,94 mg/100 g de fruta fresca (Jabłońska-Ryś y col. (2009). Otro estudio como el de Erturk y col. (2009) nos muestra un valor de vitamina C de 3,8 mg/100 ml.

Tabla 23. Contenido de vitamina C, carotenoides y compuestos fenólicos en los frutos de *Prunus spinosa* L. (mg/100 g ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Vitamina C total	9,85 ± 0,54 ^c	13,89 ± 0,18 ^c	15,35 ± 0,99 ^f	12,36 ± 0,21 ^d	8,75 ± 0,23 ^b	5,14 ± 0,29 ^a	3,33
Ácido ascórbico	0,34 ± 0,01 ^b	0,08 ± 0,00 ^a	0,41 ± 0,08 ^b	nd	nd	trazas	6,48
Ácido dehidroascórbico	9,50 ± 0,54 ^b	13,81 ± 0,19 ^d	15,10 ± 1,03 ^e	12,36 ± 0,21 ^c	8,75 ± 0,23 ^b	5,14 ± 0,29 ^a	3,29
β- caroteno	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	---
Licopeno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	---
Polifenoles totales	2178 ± 20 ^e	2132 ± 17 ^d	3798 ± 30 ^f	1980 ± 16 ^b	1994 ± 20 ^c	1679 ± 15 ^a	2,26
Ácidos fenólicos¹	823 ± 66 ^c	802 ± 55 ^d	986 ± 35 ^f	757 ± 50 ^c	575 ± 61 ^b	430 ± 32 ^a	2,29
Flavonoles²	116 ± 10 ^c	142 ± 10 ^e	227 ± 16 ^f	101 ± 9 ^b	131 ± 10 ^d	88 ± 6 ^a	2,59
Antocianinas³	1239 ± 78 ^d	1188 ± 65 ^c	2585 ± 152 ^f	1129 ± 84 ^a	1289 ± 85 ^e	1161 ± 72 ^b	2,29

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

nd: no detectado

¹Valores expresados como equivalentes de ácido gálico (EAG)

²Valores expresados como equivalentes de rutina (ER)

³Valores expresados como equivalentes de pelargonidina 3-glucósido (EP3-G)

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

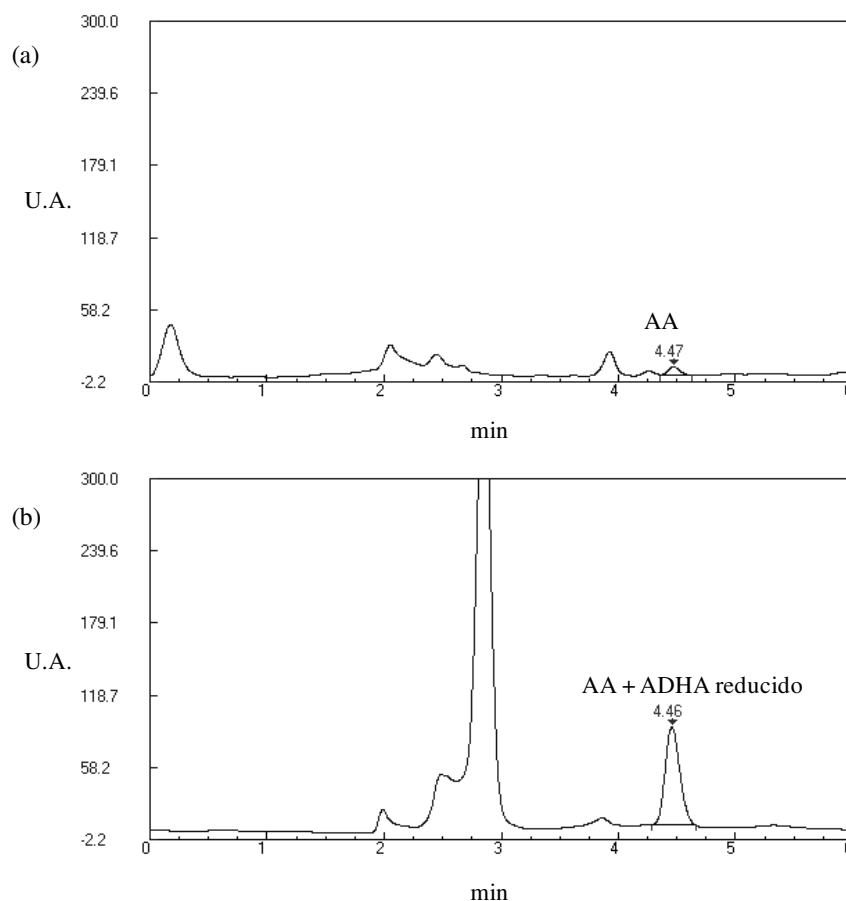


Figura 52. Perfil cromatográfico (HPLC) obtenido en el análisis de vitamina C en los frutos de *Prunus spinosa* L. (temporada 2008, localidad A): AA (a), vitamina C total (AA + ADHA reducido) (b)

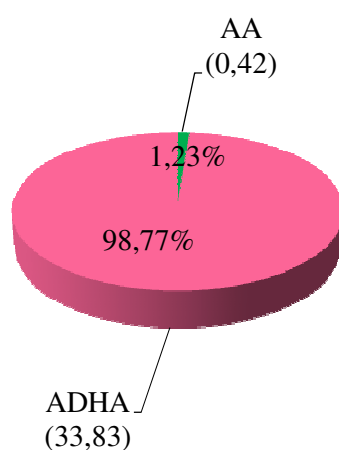


Figura 53. Valores medios de vitamina C (AA y ADHA) en los frutos de *Prunus spinosa* L. (mg/100 g sss)

Tabla 24. Datos bibliográficos de contenidos de vitamina C, carotenoides, compuestos fenólicos y capacidad antioxidante en frutos silvestres de *Prunus spinosa* L. (mg/100 g ssf)

	Valores medios del presente estudio	Barros y col., 2010 (Portugal)	Egea y col., 2010 (Albacete)	Ganhão y col., 2010 (Cáceres)	Erturk y col., 2009 (Turquía)	Jabłońska-Ryś y col., 2009 (Polonia)
Vitamina C total	11,27 ± 3,49	---	---	---	3,8 ± 1,8 ⁵	21,94 ± 1,42
Ácido ascórbico	0,26 ± 0,16	6,14 ± 0,21	30,75 ± 2,43	---	---	---
ADHA	11,18 ± 3,44	---	---	---	---	---
β- caroteno	trazas	0,31 ± 0,00	0,41 ± 0,03	---	---	---
Licopeno	nd	---	---	---	---	---
Polifenoles totales	2294,57 ± 710,80	---	---	---	---	---
Ácidos fenólicos¹	728,81 ± 184,90	---	---	---	---	---
Flavonoles²	134,01 ± 46,45	---	---	21,62 ± 2,47 ²	---	---
Antocianinas³	1431,75 ± 533,53	---	---	---	---	---
Folin-Ciocalteu¹	2255,57 ± 623,88	---	127,33 ± 4,29 ¹	134 - 473 ¹	407 ± 5,9 ¹	402,67 ± 12,44 ¹
ABTS^{**4}	5,08 ± 2,06	---	---	0,71- 5,51 ⁴	---	0,533 ± 0,022 ⁴
DPPH⁴	1,14 ± 0,20	---	---	---	---	---
FRAP⁴	10,81 ± 2,71	---	---	---	---	14,17 ± 3,06 ⁴

ADHA: ácido dehidroascórbico

nd: no detectado

¹Valores expresados como equivalentes de ácido gálico (EAG)

²Valores expresados como equivalentes de rutina (ER)

³Valores expresados como equivalentes de pelargonidina 3-glucósido (EP3-G)

⁴Valores expresados como mmol equivalentes de trolox (ET)

⁵Valores expresados en mg/100 ml

De los carotenoides analizados en este estudio, el único presente en los frutos de endrino, fue el β -caroteno en niveles de trazas (tabla 23). Algunos estudios indican valores de 0,78 mg de β -caroteno/100 g sss (0,31 mg/100 g ssf) y coinciden con nuestro estudio en la ausencia de licopeno (Barros y col., 2010). Por otro lado, Egea y col. (2010) muestran un valor de 0,41 mg de β -caroteno/100 g ssf. En todos los casos, valores bajos de este carotenoide.

El contenido total de compuestos fenólicos totales cuantificados por HPLC estuvo comprendido entre 1679 y 3798 mg/100 g. Tal como se hizo con madroño y majuelo, el análisis por HPLC permitió la identificación de tres categorías de compuestos, según la longitud de onda empleada: ácidos fenólicos a 280 nm, flavonoles a 360 nm y antocianinas a 520 nm. El contenido total de compuestos fenólicos de cada una de dichas familias fue cuantificado mediante patrones comerciales de ácido gálico, rutina y pelargonidina 3-glucósido (tabla 23).

La fracción predominante de compuestos fenólicos en las endrinas fueron las antocianinas que se encontraron entre 1129 y 2585 mg/100 g, lo que contribuyó con un 62% al total de compuestos fenólicos (tabla 23, figura 54).

Le sigue en cantidad la fracción de ácidos fenólicos, entre 430 y 986 mg/100 g, lo que representó un 32% del total de compuestos fenólicos. La fracción minoritaria fueron los flavonoles que oscilaron entre 88 y 227 mg/100 g, siendo ésta una contribución minoritaria, el 6% del total de compuestos fenólicos (tabla 23, figura 54). Los datos presentados en este trabajo completan la escasa bibliografía existente sobre contenidos de compuestos fenólicos en frutos de endrino (tabla 24).

Dentro de cada fracción de compuestos fenólicos se ha llevado a cabo la identificación tentativa de los picos cromatográficos detectados en las muestras mediante comparación de los tiempos de retención y los datos de espectros con estándares reales y los datos publicados de frutos iguales o similares (tabla 25). El cromatograma obtenido a partir de los frutos de *P. spinosa* a 280 nm (figura 55) muestra un compuesto que fue identificado por comparación con el estándar real como ácido gálico, y otro que fue identificado tentativamente como el ácido cafeico. A 360 nm se identificó quercetina 3-glicósido, y a 520 nm fueron identificados 3 picos de acuerdo a sus tiempos de retención y al espectro de UV-visible de absorción máxima, que se correspondieron con cianidina 3-rutinósido, cianidina 3-glucósido y peonidina 3-glucósido.

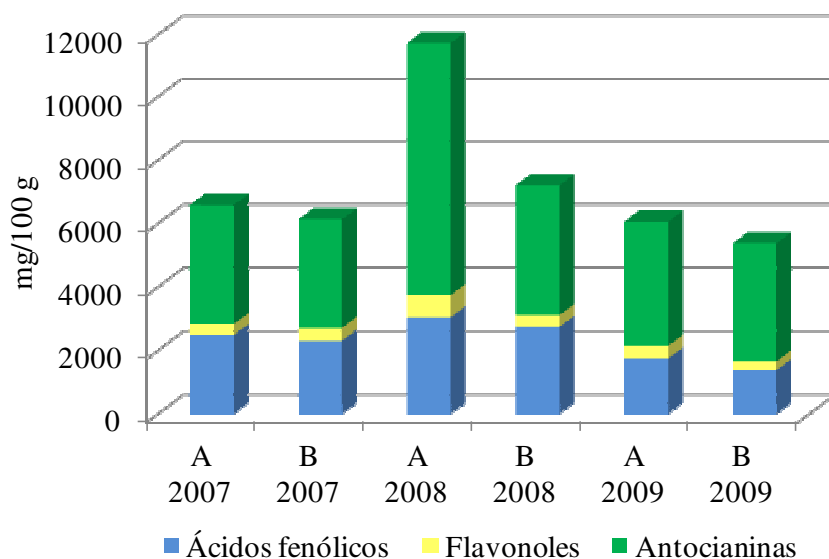
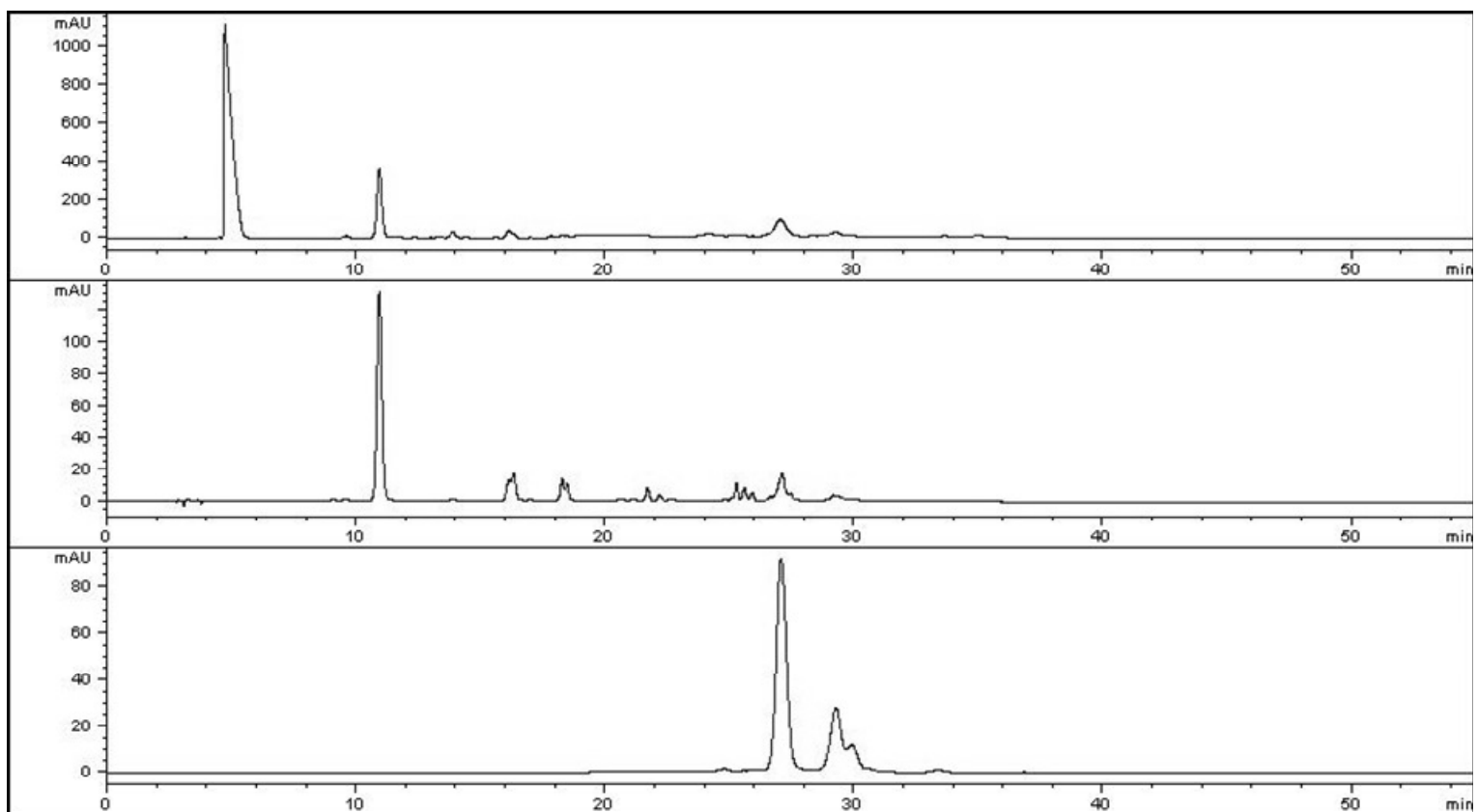


Figura 54. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición de compuestos fenólicos en los frutos de *Prunus spinosa* L. (mg/100 g sss)

Como podemos observar en la tabla 25, dentro de los ácidos fenólicos, el ácido gálico fue el compuesto más abundante en las endrinas con una media de 500 mg EAG/100 g. El otro compuesto identificado, el ácido cafeico muestra una media de 10,8 mg EAG/100 g. El único flavonol identificado y cuantificado en los frutos de endrino ha sido la quercetina 3-glicósido con una media de 89,5 mg ER/100 g. La cianidina 3-rutinósido ha sido la antocianina más abundante, con una media de 1155 mg EP3-G/100 g, seguida por la cianidina 3-glucósido con una media de 212 mg EP3-G/100 g, y por último, la peonidina 3-glucósido ha sido la minoritaria con una media de 90,9 mg EP3-G/100 g.



Identificación de picos: 1, ácido gálico; 2, ácido cafeico; 3, quercetina 3-glicósido; 4, cianidina 3-rutinósido; 5, cianidina 3-glucósido; 6, peonidina 3-glucósido

Figura 55. Perfil cromatográfico (HPLC) obtenido en el análisis de compuestos fenólicos en los frutos de *Prunus spinosa* L. (temporada 2009, localidad A)

Tabla 25. Ácidos fenólicos, flavonoles y antocianinas identificados y cuantificados en los frutos de *Prunus spinosa* L.

Número de pico	Detección λ (nm)	t_R (min)	Compuesto	% Área del pico	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	Contenido medio (mg/100 g) ¹
Ácidos fenólicos (280 nm)						
1	280	4,71	ácido gálico	73,59	265	500,05 \pm 135,04
2		24,15	ácido cafeico	2,74	280	10,86 \pm 4,97
Flavonoles (360 nm)						
3	360	10,92	quercetina 3-glicósido	66,39	325	89,56 \pm 26,93
Antocianinas (520 nm)						
4		27,06	cianidina 3-rutinósido	69,80	520	1155,87 \pm 410,57
5		29,26	cianidina 3-glucósido	22,22	520	212,55 \pm 135,10
6	520	29,88	peonidina 3-glucósido	7,97	520	90,94 \pm 63,38

t_R : tiempo de retención

¹Contenido medio obtenido para cada compuesto en cada lugar de recolección y en tres temporadas consecutivas

Al estudiar las correlaciones de los fenoles totales por HPLC podemos observar que destaca la correlación con las antocianinas ($p < 0,05$, $r = 0,977$) y los flavonoles ($p < 0,05$, $r = 0,961$) y en menor medida con los ácidos fenólicos ($p < 0,05$, $r = 0,784$).

Tanto el contenido total de compuestos fenólicos, como las tres familias identificadas de compuestos fenólicos se correlacionan con la vitamina C total al igual que con sus dos formas activas (AA y ADHA), destacando una correlación más fuerte con los ácidos fenólicos y flavonoles ($p < 0,05$, $r \geq 0,775$) que con las antocianinas ($p < 0,05$, $r \geq 0,603$).

Capacidad antioxidante in vitro

La capacidad antioxidante en los frutos de *P. spinosa* fue valorada por cuatro métodos diferentes *in vitro*: Folin-Ciocalteu, ABTS^{•+}, DPPH[•] y FRAP.

El método de Folin-Ciocalteu dio lugar a resultados que oscilaron entre 1852 mg/100 g y 3826 mg EAG/100 g (tabla 26). Sin embargo, en la bibliografía consultada en frutos de *P. spinosa* encontramos resultados inferiores que oscilan entre 127 a 403 mg de AG/100 g (Jabłońska-Ryś y col., 2009; Egea y col., 2010). El estudio de Ertuk y col. (2009) también muestra un rango de fenoles totales muy inferiores a los resultados del presente trabajo en distintos genotipos de frutos silvestres de *P. spinosa* de Turquía, de 117 a 407 mg EAG/100 g. Ganhão y col. (2010) indican valores de fenoles totales que oscilan desde 134 mg/100 g, 326 mg/100 g y 473 mg/100 g todos ssf según sea el extracto etanólico, metanólico o acuoso respectivamente.

La mayor capacidad antioxidante se observó al aplicar los métodos ABTS^{•+} y FRAP (tabla 26). Los frutos analizados en nuestro estudio han dado valores que van desde 1,83 a 7,64 mmol de ET/100 g al aplicar el método ABTS^{•+}. Al emplear el método FRAP se obtuvieron valores que oscilaron entre 7,11 y 15,17 mmol de ET/100 g. El método en el que se obtuvieron valores más bajos fue en el DPPH[•] en el que rondaron entre 0,92 y 1,39 mmol de ET/100 g.

Estos valores se encuentran en el rango de los datos indicados por Ganhão y col. (2010) para el método ABTS^{•+} que oscilan entre 0,71 mmol ET/100 g, 3,59 mmol ET/100 g y 5,51 mmol ET/100 g ssf según sea el extracto etanólico, metanólico o acuoso respectivamente. Los valores aportados por Jabłońska-Ryś y col. (2009) para el método

ABTS^{•+} y el método FRAP son superiores a los aportados en nuestro trabajo (0,533 mmol de ET/100 g y 14,17 mM Fe/100 g respectivamente).

De los métodos de medida de la actividad antioxidante aplicados, el ABTS^{•+} presentó correlaciones estadísticamente significativas con el contenido total de vitamina C y su fracción mayoritaria (ADHA) con $r \geq 0,754$, así como con el contenido total de compuestos fenólicos y con las tres familias de compuestos estudiados. Por su parte, el método Folin-Ciocalteu también se correlaciona significativamente con los compuestos fenólicos y sus familias, siendo esta correlación más fuerte que con el ABTS^{•+} ($r \geq 0,766$), mientras que el DPPH[•] presentó correlaciones más débiles con los compuestos fenólicos.

Dentro de los métodos de capacidad antioxidante el método Folin-Ciocalteu se correlaciona solamente con el método ABTS^{•+} ($p < 0,05$, $r = 0,620$). El método ABTS^{•+} se correlaciona con el FRAP ($p < 0,05$, $r = 0,490$) y el método DPPH[•] podemos observar además que ejerce una correlación muy fuerte con el método FRAP ($p < 0,05$, $r = 0,897$).

Tabla 26. Capacidad antioxidante en los frutos de *Prunus spinosa* L. (ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Folin-Ciocalteu ¹	2188,6 ± 152,6 ^{bc}	2307,7 ± 66,7 ^c	3825,9 ± 164,8 ^d	1983,5 ± 124,1 ^{ab}	1990,9 ± 73,0 ^{ab}	1851,9 ± 147,1 ^a	2,28
ABTS ^{*+2}	2,77 ± 0,23 ^b	5,75 ± 0,50 ^c	7,64 ± 0,74 ^d	6,14 ± 0,24 ^c	5,64 ± 0,35 ^c	1,83 ± 0,15 ^a	4,83
DPPH ^{*2}	0,92 ± 0,07 ^a	1,02 ± 0,08 ^a	1,39 ± 0,08 ^c	0,96 ± 0,03 ^a	1,37 ± 0,04 ^c	1,17 ± 0,04 ^b	1,70
FRAP ²	7,11 ± 0,38 ^a	9,90 ± 0,33 ^c	13,04 ± 0,38 ^d	9,28 ± 0,04 ^b	15,17 ± 0,21 ^e	10,35 ± 0,47 ^c	2,28

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

¹Valores expresados como mg equivalentes de ácido gálico (EAG)/100 g

²Valores expresados como mmol equivalentes de trolox (ET)/100 g

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

11. Caracterización química, valor nutritivo y capacidad antioxidante de los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott (zarzamoras)

Los resultados de composición y valor nutritivo de las pluridrupas de *Rubus ulmifolius* Schott (zarzamora) se encuentran en las tablas 27 a 35, expresados sobre sustancia fresca (ssf), y en las figuras 56 a 65, expresados sobre sustancia seca (sss), que reflejan la composición centesimal, así como el contenido de azúcares solubles, macro y microelementos minerales (K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, Zn), compuestos bioactivos (vitamina C, carotenoides, compuestos fenólicos), y también la medida de la capacidad antioxidante en las muestras por cuatro métodos diferentes.

Hay que destacar la escasez de datos bibliográficos disponibles sobre composición química y valor nutritivo de los frutos silvestres de *R. ulmifolius* (Egea y col., 2010 y Ganhão y col., 2010), sin que ninguno de ellos presente una composición nutricional completa de estos frutos. Existen algunos datos de composición de frutos, en su mayoría cultivados, de *R. fruticosus* (especie que se considera como un sinónimo de *R. ulmifolius*, según Flora ibérica, 6, 1998), como por ejemplo, los que indican las tablas de composición de alimentos de Souci y col. (2008), o la base de datos DTU Food (2009). Otros trabajos estudian la composición de las pluridrupas de otras especies del género *Rubus* (como las frambuesas y otros frutos similares), y cuyos datos se han recogido para compararlos con los obtenidos en el presente estudio (tabla 28).

Composición centesimal

Nuevamente, el componente mayoritario fue el agua, que constituyó más del 70% del peso total de los mismos, excepto en una de las muestras recolectadas (localidad A del año 2007) que presentó un aspecto más seco y apenas tuvo un 38% (tabla 27). En la figura 56 podemos observar la distribución de los componentes que forman parte de la composición centesimal por localidad y por temporada sss. Como se ha comentado anteriormente, la humedad es un parámetro físico-químico que puede estar condicionado por las condiciones ambientales. Sin embargo, en estos frutos, este parámetro fue relativamente estable, y osciló entre 71,2 y 79,6 g/100 g, valores próximos a los indicados por Egea y col. (2010) que muestran un valor de humedad para los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott procedentes de la provincia de Albacete de 70,03 g/100 g.

Tabla 27. Composición centesimal y valor calórico en los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott (ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Humedad (%)	38,41 ± 2,04 ^a	79,60 ± 0,26 ^c	77,76 ± 0,39 ^d	72,10 ± 0,38 ^b	74,89 ± 0,50 ^c	71,21 ± 0,30 ^b	2,16
CDT (%)	35,52 ± 0,52 ^c	10,59 ± 0,49 ^a	12,10 ± 0,19 ^a	16,54 ± 1,11 ^b	11,37 ± 0,69 ^a	16,71 ± 0,80 ^b	3,53
Fibra total (%)	21,69 ± 0,21 ^d	8,32 ± 0,41 ^a	9,16 ± 0,44 ^b	9,67 ± 0,45 ^b	11,24 ± 0,09 ^c	10,70 ± 0,04 ^c	2,75
Fibra soluble (%)	4,16 ± 0,31 ^d	0,89 ± 0,06 ^a	1,11 ± 0,05 ^a	1,61 ± 0,04 ^b	1,73 ± 0,18 ^b	2,36 ± 0,14 ^c	5,45
Fibra insoluble (%)	17,68 ± 0,01 ^d	7,43 ± 0,47 ^a	8,20 ± 0,43 ^b	8,04 ± 0,49 ^{ab}	9,51 ± 0,26 ^c	8,14 ± 0,33 ^b	2,53
Proteínas (%)	2,95 ± 0,04 ^e	1,38 ± 0,12 ^d	1,02 ± 0,06 ^b	0,86 ± 0,03 ^a	1,15 ± 0,10 ^c	0,75 ± 0,05 ^a	4,36
Grasa (%)	0,64 ± 0,02 ^d	0,25 ± 0,02 ^a	0,22 ± 0,02 ^a	0,30 ± 0,03 ^{bc}	0,31 ± 0,02 ^c	0,26 ± 0,01 ^{ab}	3,25
Cenizas (%)	1,48 ± 0,04 ^c	0,63 ± 0,02 ^a	0,83 ± 0,08 ^b	0,83 ± 0,03 ^b	0,85 ± 0,02 ^b	0,69 ± 0,00 ^a	2,45
Valor calórico (Kcal/100 g)	203,0 ± 2,3 ^d	66,6 ± 2,0 ^a	73,3 ± 0,1 ^b	90,6 ± 3,6 ^c	75,5 ± 3,1 ^b	91,9 ± 1,5 ^c	3,17

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

CDT: carbohidratos disponibles totales

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

Tabla 28. Datos bibliográficos de composición centesimal, azúcares y elementos minerales en frutos de *Rubus* sp. (ssf)

	Valores medios del presente estudio	Egea y col., 2010 (Albacete)	Ganhão y col., 2010 (Cáceres)	Saklani y col., 2012 (India)	DTU Food, 2009	Souci y col., 2008	Moreiras y col., 2013	Mataix y col., 2009	Clerici y Carvalho-Silva, 2011 (Brasil)	USDA, 2010	
	<i>R. ulmifolius</i>	<i>R. ulmifolius</i>	<i>R. ulmifolius</i>	<i>R. ellipticus</i>	<i>R. fruticosus</i> ¹	<i>R. fruticosus</i> ¹	<i>R. idaeus</i>	<i>R. idaeus</i>	<i>R. idaeus</i>	<i>R. urticaefolius</i>	<i>Rubus</i> sp.
	S	S	S	S	C	C	C	C	C	C	
Humedad (%)	70,77 ± 13,00	70,03 ± 0,91	73,05 ± 0,90	64,4 ± 0,25	88,2	---	---	87	---	---	88,20
CDT (%)	16,06 ± 7,78	---	---	27,12 ± 0,12	4,7	6,24	---	4,6	8	13	9,61
Fibra total (%)	11,51 ± 4,46	---	---	2,35 ± 0,05	4,3	3,16	4,68	6,7	7,40	5,0	5,30
Fibra soluble (%)	2,04 ± 1,13	---	---	---	---	0,96	0,98	---	---	---	---
Fibra insoluble (%)	9,45 ± 3,30	---	---	---	---	2,2	3,7	---	---	---	---
Proteínas (%)	1,35 ± 0,79	---	2,13 ± 0,19	3,68 ± 0,04	1,4	1,20	1,30	1,4	0,90	1,0	1,39
Grasa (%)	0,34 ± 0,15	---	0,70 ± 0,07	0,96 ± 0,20	1,0	1,00	0,30	0,3	0,60	0	0,49
Valor calórico (Kcal/100 g)	95,3 ± 44,9	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Cenizas (%)	0,85 ± 0,25	---	0,73 ± 0,06	1,30 ± 0,05	0,4	---	---	---	---	3,5	0,37
K (mg/100 g)	196 ± 74	---	---	1,82 ± 0,25	266	190	200	170	220,00	---	162,00
Na (mg/100 g)	32,0 ± 25,2	---	---	---	2	2,4	1,3	3	3,00	---	1,00
Ca (mg/100 g)	78,4 ± 32,8	---	---	0,95 ± 0,10	27,0	44	40	25	41,00	---	29,00
Mg (mg/100 g)	43,0 ± 26,2	---	---	5,60 ± 0,15	23	30	30	19	22,00	---	20,00
Fe (mg/100 g)	1,166 ± 0,474	---	---	---	0,55	0,9	1,0	0,7	1,20	---	0,62
Cu (mg/100 g)	0,268 ± 0,136	---	---	---	0,12	0,1	0,89	---	---	---	0,17
Mn (mg/100 g)	1,560 ± 1,288	---	---	---	0,646	0,97	0,38	---	---	---	0,65
Zn (mg/100 g)	0,409 ± 0,130	---	---	---	0,53	0,19	0,36	0,3	0,10	---	0,53

CDT: carbohidratos disponibles totales

S: silvestre; C: cultivada

¹Sinónimo de *R. ulmifolius*

El contenido de humedad de las especies silvestres es a menudo inferior al de sus parientes cultivados, lo cual podría atribuirse a la posible presencia de sistemas de riego y de protección frente a la exposición solar en las plantas cultivadas, procedimientos habituales en las prácticas de cultivo de la frambuesa. En este sentido, las base de datos de USDA (2010) aporta un valor ligeramente superior para frutos del género *Rubus* sp., 88,1 g/100 g, al igual que Moreiras y col. (2013) en frutos de *R. idaeus* (frambuesa) (87 g/100 g de porción comestible). En frutos de *Rubus fruticosus* L. encontramos valores medios de humedad 88,2 g/100 g (DTU Food, 2009). Por el contrario, para frutos silvestres de *Rubus ulmifolius* Schott de la región de Cáceres se ha indicado un valor de humedad de 73,0% (Ganhão y col., 2010), y por otro lado los frutos de una especie nativa de la India, *Rubus ellipticus*, presentan una cantidad de humedad más baja, de 64,4% (Saklani y col., 2012) (tabla 28).

En los frutos de zarzamora el componente mayoritario después del agua, son los carbohidratos. En este trabajo se encontró un contenido medio de CDT, determinados por el método colorimétrico de la antrona, de 16,06 g/100 g (tabla 28 y figura 56). Este contenido representó un poco más de la mitad (53,1%) del peso seco de las muestras como podemos ver en la figura 57.

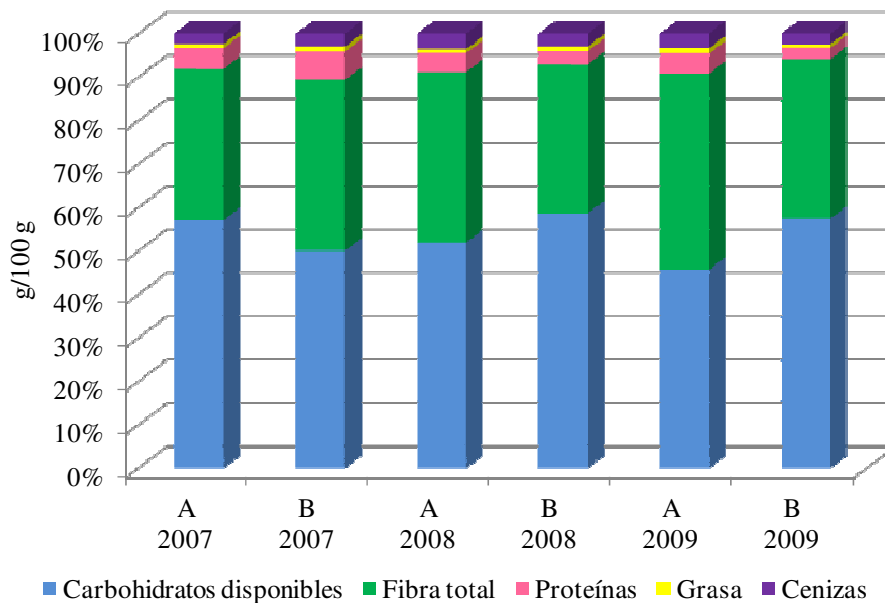


Figura 56. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición centesimal en los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott (g/100 g sss)

Los datos bibliográficos sobre contenidos de carbohidratos en frutos cultivados y silvestres del género *Rubus* son muy variables. La alta variabilidad de este parámetro, puede atribuirse al hecho de ser altamente dependiente del grado de madurez de los frutos, y también de estar influenciado por su contenido de agua, como se puede apreciar en las muestras de este mismo estudio, en las que la de menor contenido acuoso presentó aproximadamente el triple de carbohidratos que las demás. Efectivamente, se encontró una fuerte correlación negativa entre humedad e hidratos de carbono en todas las muestras de estos frutos ($p < 0,05$, $r = -0,988$). El análisis estadístico de los datos también demostró una fuerte correlación entre todos los parámetros de la composición centesimal, así como los azúcares fructosa y sacarosa, y algunos elementos minerales como K, Ca, Mg, Fe y Zn ($p < 0,05$, $r \geq 0,851$), lo cual se relaciona con una mayor presencia de todos estos componentes en las muestras con menor contenido acuoso.

El rango de variación de carbohidratos (10,5-35,5 g/100 g) encontrado en el presente estudio es superior a la mayor parte de los datos encontrados en la bibliografía. La mayoría de los datos bibliográficos encontrados para frutos de otras especies del género *Rubus* indican contenidos menores de CDT (4,6-9,6 g/100 g), excepto en los de *R. urticaefolius*, que presentan 13 g/100 g (Clerici y Carvalho-Silva, 2011) y los de *R. ellipticus* con 27,12 g/100 g (Saklani y col., 2012), que entran por tanto en el rango de este estudio (tabla 28).

Como puede apreciarse, la mayor parte de los CDT presentes en estos frutos correspondió a azúcares solubles, con un valor medio de 13,91 g/100 g (tabla 30), lo que equivale a un 80% del contenido de CDT (figura 57). La diferencia entre dicho valor y el contenido de CDT (2,15 g/100 g) correspondería fundamentalmente al almidón, que representó el 20% de su contenido de CDT como podemos observar en la figura 57.

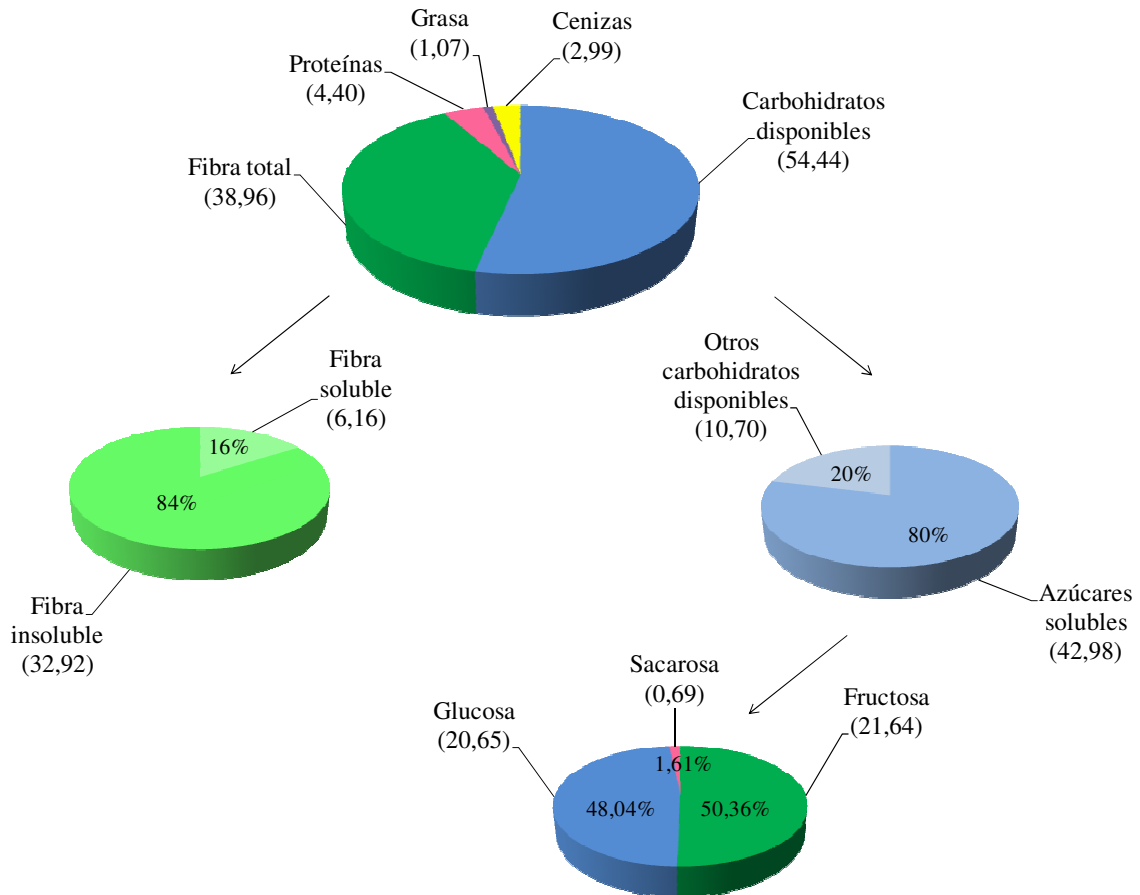


Figura 57. Composición centesimal media en los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott (g/100 g sss)

Como es de esperar, la fracción de carbohidratos de la zarzamora está constituida mayoritariamente por azúcares solubles, que se determinaron por HPLC, identificándose mayoritariamente fructosa y glucosa, así como sacarosa en cantidades menores. En la figura 58 podemos observar el perfil cromatográfico de azúcares solubles de una de las muestras, cuyos contenidos quedan recogidos en la tabla 29.

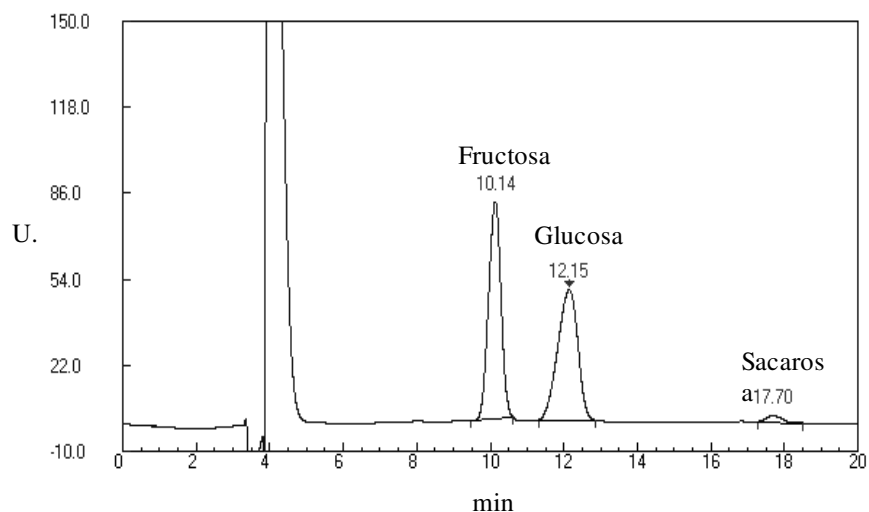


Figura 58. Perfil cromatográfico (HPLC) obtenido en el análisis de azúcares solubles en los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott (temporada 2007, localidad A)

Se puede apreciar la alta variabilidad que estos parámetros mostraron en las diferentes muestras de frutos analizados, reflejado en elevados IH (4,9-8,3). Esto puede ser atribuído, como ya se ha mencionado, a que la etapa de maduración de los frutos implica un metabolismo muy intenso en el cual los azúcares como glucosa y fructosa son los sustratos principales, y por tanto, pequeñas diferencias en el estadio de madurez de los frutos pueden conducir a amplias variaciones en su contenido de azúcares; todo ello, sumado a los factores de tipo ambiental que también pueden condicionar dichos contenidos. En la tabla 30 podemos observar los resultados de los estudios realizados por otros autores en frutos de diferentes especies del género *Rubus*.

Tabla 29. Contenido de azúcares solubles en los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott (g/100 g ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Azúcares totales	34,73 ± 1,69 ^e	9,37 ± 0,76 ^b	11,79 ± 0,01 ^c	9,83 ± 0,28 ^b	4,91 ± 0,42 ^a	13,74 ± 0,21 ^d	7,78
Fructosa	17,19 ± 0,90 ^e	4,58 ± 0,33 ^b	6,12 ± 0,55 ^{cd}	5,27 ± 0,20 ^{bc}	2,51 ± 0,23 ^a	6,65 ± 0,46 ^d	7,59
Glucosa	16,90 ± 0,83 ^e	4,28 ± 0,39 ^b	5,67 ± 0,54 ^c	4,56 ± 0,08 ^b	2,25 ± 0,20 ^a	7,09 ± 0,35 ^d	8,27
Sacarosa	0,64 ± 0,05 ^c	0,51 ± 0,05 ^b	nd	nd	0,15 ± 0,01 ^a	nd	4,91

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

nd: no detectado

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

Tabla 30. Datos bibliográficos de contenido de azúcares solubles en frutos de *Rubus* sp. (g/100 g sobre sustancia fresca)

	Especie		Fructosa	Glucosa	Sacarosa	Azúcares totales
Valores medios del presente estudio	<i>R. ulmifolius</i> Schott	S	7,02 ± 4,74	6,70 ± 4,80	0,17 ± 0,26	13,91 ± 9,66
Mikulic-Petkovsek y col., 2012 (Eslovenia)	<i>R. fruticosus</i> ¹	C	2,69 ± 0,13	2,67 ± 0,13	0,12 ± 0,00	5,48
Milivojević y col., 2011 (Serbia)	<i>R. fruticosus</i> ¹	S	7,61 ± 0,22	6,45 ± 0,27	0,30 ± 0,04	14,36
	Thornfree	C	8,81 ± 0,57	6,77 ± 0,56	0,31 ± 0,06	15,89
	Cacanska bestrna	C	8,60 ± 0,61	6,68 ± 0,44	0,42 ± 0,10	15,70
DTU Food, 2009	<i>R. fruticosus</i> ¹	C	2,5	2,7	0,5	6,40 ²
Souci y col., 2008	<i>R. fruticosus</i> ¹	C	3,11	2,96	0,17	6,24
Fernández-Ruiz, 1999 (España)	<i>R. fruticosus</i> ¹	S	2,38 ± 0,08	3,01 ± 0,68	0,45 ± 0,17	5,89 ± 0,58
	<i>R. fruticosus</i> ¹	C	2,51 ± 0,16	2,61 ± 0,20	trazas	5,37 ± 0,54
Moreiras y col., 2013 (España)	<i>R. idaeus</i>	C	---	---	---	4,6
Mikulic-Petkovsek y col., 2012 (Eslovenia)	<i>R. idaeus</i>	S	2,59 ± 0,20	2,46 ± 0,18	0,05 ± 0,01	5,1
	<i>R. idaeus</i>	C	2,42 ± 0,21	2,12 ± 0,18	0,00 ± 0,00	4,54
Milivojević y col., 2011 (Serbia)	<i>R. idaeus</i>	S	3,15 ± 0,11	3,83 ± 0,13	0,69 ± 0,05	7,67
	Willamette	C	4,68 ± 0,40	3,52 ± 0,39	0,64 ± 0,06	8,84
	Meeker	C	4,92 ± 0,28	3,62 ± 0,22	0,53 ± 0,06	9,07
Souci y col., 2008	<i>R. idaeus</i>	C	2,05	1,78	0,97	4,8
Mikulic-Petkovsek y col., 2012 (Eslovenia)	<i>Rubus</i> sp.	S	3,54 ± 0,28	3,53 ± 0,28	0,13 ± 0,01	7,2
USDA, 2010	<i>Rubus</i> sp.	S	2,40	2,31	0,07	4,78

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

S: silvestre; C: cultivada

¹Sinónimo de *R. ulmifolius*

²Estos autores detectaron 0,7 g/100 g de maltosa

En la figura 59 podemos observar la variaciones por temporada y lugar de recolección del contenido de azúcares en estos frutos.

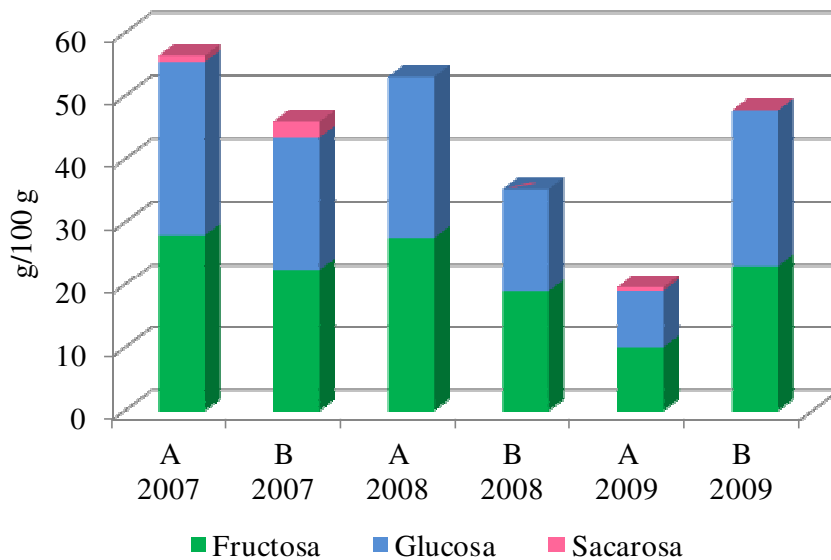


Figura 59. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición de azúcares solubles en los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott (g/100 g sss)

El contenido medio de fructosa en los frutos de zarzamora fue de 7,02 g/100 g (tabla 30), lo que equivale a 21,64 g/100 g sss (figura 57). En cuanto a la glucosa mostró un contenido medio de 6,70 g/100 g, lo que significa un 20,65 g/100 g sss (figura 57). En este caso, y a diferencia de los frutos anteriormente mencionados, la zarzamora se comporta como la mayor parte de los frutos convencionales, en los que fructosa y glucosa se distribuyen aproximadamente a partes iguales, mientras que la sacarosa fue minoritaria, y representó sólo un 1,61% de los azúcares totales (figura 57). Este perfil puede relacionarse, como en otras frutas, con una alta actividad de la enzima invertasa que hidroliza la sacarosa, generando equimolecularmente, glucosa y fructosa. Además, dicha inversión implica un aumento marcado en el dulzor de los frutos durante el proceso de maduración, ya que una molécula de sacarosa (poder edulcorante de 1) se transforma en una de glucosa (poder edulcorante de 0,5 - 0,8) más una de fructosa (poder edulcorante de 1,2 - 1,5) (Lindsay, 2000).

Los datos bibliográficos previos sobre frutos de ésta (*R. ulmifolius*) y otras especies del género *Rubus*, indican un perfil de azúcares solubles muy similar al del

presente estudio, con contenidos similares de fructosa y glucosa, y más bajos de sacarosa (tabla 30). Sin embargo, los contenidos de azúcares son generalmente más altos en frutos silvestres que en cultivados, con la excepción de los encontrados por (Milivojević y col., 2011) cuyos resultados coinciden con el intervalo encontrado en este estudio. Sin embargo, en el estudio de Fernández-Ruiz (1999), las diferencias entre zarzamoras silvestres y cultivadas no son tan acusadas.

El contenido medio de fibra alimentaria total que mostraron los frutos de zarzamora fue de 11,51 g/100 g (tabla 28), lo que representó 38,96 g/100 g sss (figura 57). Si observamos los valores de fibra total, soluble e insoluble, podemos comprobar que los valores de fibra insoluble son mayores que los de fibra soluble y que hay una cierta estabilidad entre localidad y temporada en las proporciones de fibra soluble y fibra insoluble, excepto en la localidad A del año 2007, en la que fue mucho mayor el contenido en ambos tipos de fibra, debido al bajo contenido de humedad que presentaron los frutos. El contenido medio de fibra soluble fue de 2,04 g/100 g (tabla 28), lo que equivale a 6,16 g/100 g sss y representó el 16% del total de fibra alimentaria de los frutos de zarzamora (figura 57). La fibra insoluble fue en los frutos de zarzamora de 9,45 g/100 g como media (32,92 g/100 g sss), y representó el 84% del total de fibra alimentaria en las mismas (figura 57). Cabe destacar el alto contenido de fibra en los frutos de zarzamora superior, por ejemplo, a frutas comunes como la manzana con 2,30 g/100 g o la pera con 2,80 g/100 g (Souci y col., 2008).

Estos contenidos de fibra son superiores a los que se han indicado en otros frutos del género *Rubus* (tabla 28) que estuvieron entre 2,35 y 7,40 g/100 g como valores medios, y se observa un contenido mucho mayor de fibra en zarzamoras silvestres respecto a las cultivadas (tabla 28). La distribución entre fibra soluble y fibra insoluble solo ha sido indicada previamente en las tablas de Souci y col. (2008) para especies del género *Rubus* (incluyendo *R. fruticosus*), en las cuales dichos valores fueron más bajos que los de este estudio (0,96-0,98 g/100 g y 2,2-3,7 g/100 g respectivamente), pero mantienen una proporcionalidad de entre 2 y 4 veces más fibra insoluble que fibra soluble, próxima a lo que se ha obtenido en este estudio donde la fibra insoluble fue, como valor medio, 4,5 veces mayor que la fibra soluble.

La fibra total se correlaciona fuertemente con las proteínas ($p < 0,05$, $r = 0,908$) y la grasa ($p < 0,05$, $r = 0,969$) y dentro de los tipos de fibra lo hace más fuertemente la fibra insoluble ($p < 0,05$, $r \geq 0,935$), tal como ocurre en los otros frutos estudiados.

Los contenidos de proteínas encontrados en estudios previos para otras especies del género *Rubus* oscilan entre 0,9 y 3,68 g/100 g, valores cercanos al rango encontrado en este trabajo (0,75-2,95 g/100 g), cuyo valor medio (1,35 g/100 g) fue inferior a los indicados por Ganhão y col. (2010) para frutos de esta misma especie, que fueron superiores (2,13 g/100 g) (tabla 27 y tabla 28).

Por su parte, la fracción lipídica fue la menos abundante, dentro de los componentes que forman parte de la composición centesimal de estos frutos, con una media de 0,34 g/100 g (1,07 g/100 g sss) (tabla 27, figura 57). Este bajo contenido de grasa es inferior al indicado por la mayoría de los autores en distintas especies del género *Rubus* (0,6-1,0 g/100 g) y se aproxima al de los frutos de *R. idaeus* en el estudio de Souci y col. (2008) y al de Moreiras y col. (2013 (tabla 28).

A partir de los resultados obtenidos, podemos calcular el valor calórico de los frutos de zarzamora, que fue variable: entre 66,6 y 91,9 Kcal/100 g, y en el caso de los frutos de la localidad A, año 2007, fue muy superior (203,0 Kcal/100 g) debido a su bajo contenido de humedad.

Contenido mineral

Las muestras objeto de este estudio presentaron contenidos de cenizas que oscilaron entre 0,6 y 1,5 g/100 g, lo que significa un 2,4 y un 4 g/100 g sss (tabla 31). El análisis de los macroelementos (K, Na, Ca, Mg) (figura 60) y los microelementos minerales (Fe, Cu, Mn, Zn) (figura 61) proporcionó resultados variables según el año y la localidad. Como era de esperar, las zarzamoras, recolectadas en la localidad A del año 2007, presentaron un mayor contenido de cenizas, macro y la mayor parte de los microelementos minerales analizados. Por el contrario, las de la localidad B, de ese mismo año, presentaron el contenido mineral más bajo de entre todas las temporadas y localidades. En general, los resultados obtenidos son similares a los encontrados por otros autores: 0,4-0,73 g/100 g para esta misma especie (DTU Food, 2009; Ganhão y col., 2010), 0,37 g/100 g para *Rubus* sp. (USDA, 2010), o 1,30 g/100 g para *R. ellipticus* (Saklani y col., 2012). Sin embargo, fueron inferiores a los frutos de *R. urticaefolius* Sariat con un valor de cenizas de 3,5 g/100 g (Clerici y Carvalho-Silva, 2011).

Los elementos minerales son parámetros altamente influidos por las condiciones ambientales, como por ejemplo, la composición del suelo, por lo que están sujetos a una

amplia variabilidad natural. Esto queda reflejado en los altos índices de heterogeneidad encontrados para los macro y los microelementos minerales en los frutos de *R. ulmifolius* (tabla 31), especialmente elevados para el Na y el Mn (16 y 26 respectivamente), mientras que por el contrario el K y el Zn mostraron una mayor estabilidad en sus contenidos.

El potasio fue el elemento mayoritario (103,83 a 356,67 mg/100 g), lo que significa una media de 57% del total de macroelementos minerales analizados; le sigue en cantidad el calcio (33,94 a 151,66 mg/100 g), lo que constituye una media de 23% del total de macroelementos minerales analizados. El contenido de magnesio estuvo comprendido entre 17,45 y 95,91 mg/100 g y el de sodio entre 4,11 y 55,18 mg/100 g, lo que representó solamente un 11% y un 8% del total de macroelementos minerales analizados respectivamente (tabla 31).

Al comparar los resultados del presente estudio con los datos publicados en la literatura científica sobre contenido de macroelementos minerales en frutos de *Rubus* sp., se observa que se encontraron valores similares para el K, mientras que Na, Ca y Mg se encontraron en niveles superiores en los frutos de zarzamora del presente trabajo que en otros frutos del mismo género (tabla 28).

Tabla 31. Contenido de cenizas (g/100 g) y elementos minerales (mg/100 g) en los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott (ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Cenizas (g/100g)	1,476 ± 0,036 ^c	0,628 ± 0,019 ^a	0,830 ± 0,082 ^b	0,832 ± 0,034 ^b	0,846 ± 0,024 ^b	0,694 ± 0,003 ^a	2,45
K (mg/100 g)	357 ± 4 ^e	104 ± 2 ^a	196 ± 8 ^{cd}	183 ± 0,4 ^c	206 ± 7 ^d	149 ± 10 ^b	3,52
Na (mg/100 g)	55,2 ± 6,7 ^d	4,1 ± 0,0 ^a	8,2 ± 1,0 ^{ab}	13,9 ± 1,2 ^b	29,9 ± 0,3 ^c	64,3 ± 4,5 ^e	16,63
Ca (mg/100 g)	151,7 ± 0,1 ^e	33,9 ± 1,2 ^a	69,1 ± 1,0 ^b	85,0 ± 1,1 ^d	79,6 ± 4,8 ^{cd}	75,4 ± 4,9 ^c	4,61
Mg (mg/100 g)	95,9 ± 7,3 ^e	17,5 ± 1,0 ^a	24,6 ± 1,0 ^b	34,8 ± 0,3 ^c	42,1 ± 1,7 ^d	42,8 ± 2,4 ^d	6,30
Fe (mg/100 g)	2,045 ± 0,030 ^d	0,618 ± 0,056 ^a	0,999 ± 0,094 ^b	0,894 ± 0,025 ^b	1,009 ± 0,091 ^b	1,290 ± 0,068 ^c	3,58
Cu (mg/100 g)	0,281 ± 0,024 ^c	0,084 ± 0,011 ^a	0,182 ± 0,011 ^b	0,308 ± 0,021 ^c	0,210 ± 0,012 ^b	0,480 ± 0,047 ^d	6,93
Mn (mg/100 g)	1,547 ± 0,003 ^c	0,131 ± 0,003 ^a	2,897 ± 0,152 ^d	0,526 ± 0,005 ^b	3,271 ± 0,168 ^e	0,505 ± 0,044 ^b	26,40
Zn (mg/100 g)	0,623 ± 0,045 ^e	0,225 ± 0,008 ^a	0,399 ± 0,023 ^{cd}	0,325 ± 0,005 ^b	0,362 ± 0,030 ^{bc}	0,442 ± 0,014 ^d	3,04

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

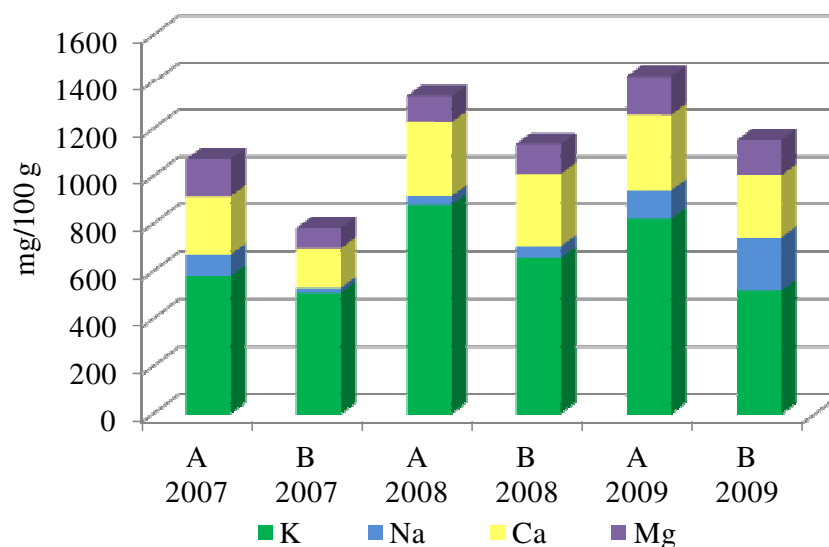


Figura 60. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición de macroelementos minerales en los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott (mg/100 g sss)

Con respecto a los microelementos minerales analizados (tabla 31), observamos que el manganeso fue el mayoritario con valores que oscilaron entre 0,13 y 3,2 mg/100 g, lo cual representa una media de 48% de dicha fracción, si bien es cierto que este elemento fue el que presentó la mayor variabilidad entre muestras. Le sigue en importancia el hierro con niveles de entre 0,61 y 2,04 mg/100 g, lo que constituye un 33% del total de microelementos minerales analizados. Los microelementos minoritarios fueron el zinc y el cobre con valores que oscilan desde 0,22 a 0,62 mg/100 g y desde 0,08 a 0,48 mg/100 g, lo que representa el 12% y el 8% del total de microelementos minerales analizados respectivamente.

Llama la atención el hecho de que en todos los casos las muestras de la localidad A presentaron un contenido más elevado de todos los elementos minerales que las de la localidad B, lo que probablemente es debido a las distintas condiciones ambientales de dichos hábitats.

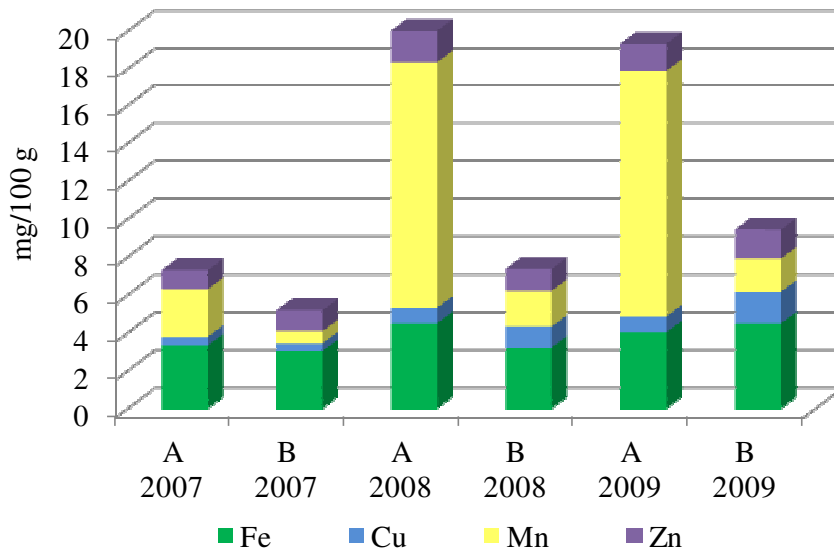


Figura 61. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición de microelementos minerales en los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott (mg/100 g sss)

Los niveles de microelementos minerales se encuentran en el rango habitual para otros frutos de *Rubus* sp., excepto para el Fe, que aparece en niveles algo superiores, comparables a los de la frambuesa cultivada (según Mataix y col., 2009), y destaca el Mn, cuyos niveles medios son muy elevados con respecto a otros frutos del mismo género (tabla 28).

Compuestos bioactivos

Dentro de los compuestos bioactivos con actividad antioxidante se han analizado los contenidos de vitamina C cuyo cromatograma se muestra en la figura 62, carotenoides, fenoles totales, y las familias de compuestos fenólicos (ácidos fenólicos, flavonoles y antocianinas), los cuales se presentan en la tabla 32. Además se ha realizado la identificación y cuantificación por HPLC de los principales ácidos fenólicos, flavonoles y antocianinas presentes en estos frutos.

Tabla 32. Contenido de vitamina C, carotenoides y compuestos fenólicos en los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott (mg/100 g ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Vitamina C total	16,33 ± 1,14 ^c	25,41 ± 1,51 ^d	5,99 ± 0,31 ^a	26,83 ± 2,36 ^d	12,68 ± 0,54 ^b	16,61 ± 1,33 ^c	4,94
Ácido ascórbico	11,85 ± 0,11 ^d	18,20 ± 1,18 ^f	3,80 ± 0,29 ^a	15,94 ± 0,12 ^e	8,16 ± 0,73 ^b	10,18 ± 0,02 ^c	5,42
Ácido dehidroascórbico	5,15 ± 0,30 ^b	7,21 ± 0,33 ^c	2,94 ± 0,22 ^a	8,58 ± 0,78 ^d	4,52 ± 0,35 ^b	5,10 ± 0,02 ^b	3,40
β- caroteno	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	---
Licopeno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	---
Polifenoles totales	1326 ± 19 ^f	403 ± 5 ^b	523 ± 8 ^d	583 ± 6 ^e	376 ± 3 ^a	479 ± 4 ^c	3,52
Ácidos fenólicos¹	942 ± 25 ^f	241 ± 3 ^b	401 ± 6 ^d	435 ± 5 ^e	198 ± 2 ^a	270 ± 2 ^c	4,77
Flavonoles²	86 ± 1 ^e	32 ± 0,2 ^c	25 ± 0,2 ^b	9 ± 0,1 ^a	61 ± 1 ^d	97 ± 1 ^f	10,80
Antocianinas³	298 ± 3 ^f	131 ± 1 ^c	98 ± 1 ^b	95 ± 1 ^a	118 ± 1 ^d	112 ± 1 ^c	3,15

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

nd: no detectado

¹Valores expresados como equivalentes de ácido gálico (EAG)

²Valores expresados como equivalentes de rutina (ER)

³Valores expresados como equivalentes de pelargonidina 3-glucósido (EP3-G)

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

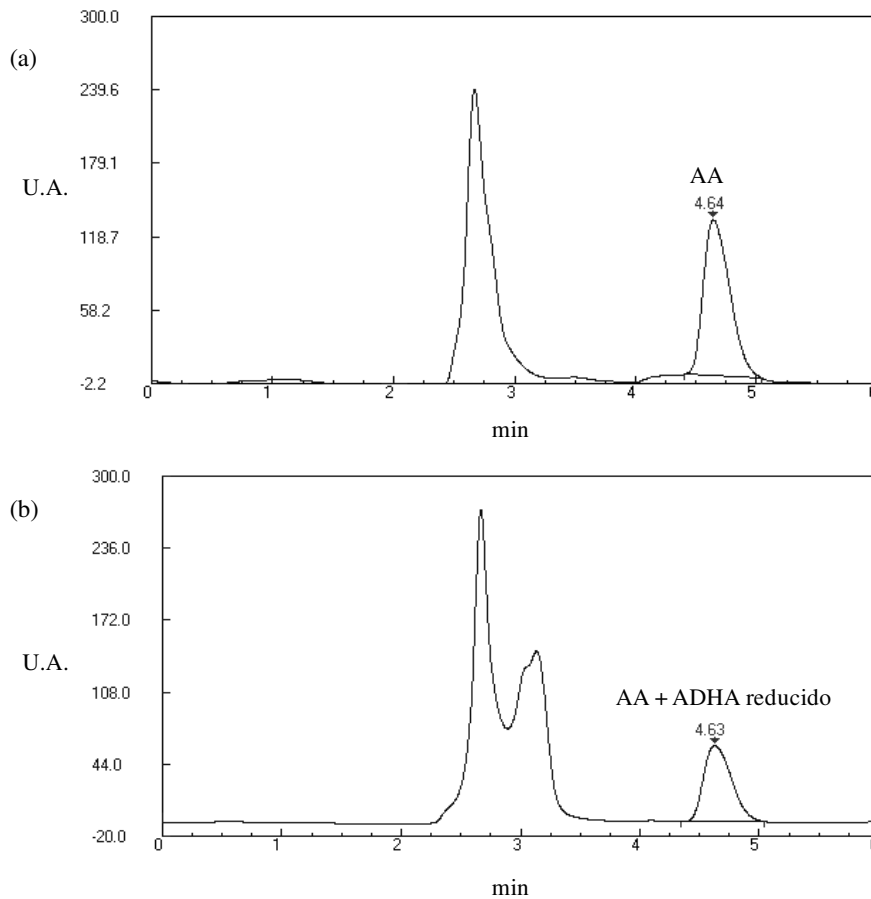


Figura 62. Perfil cromatográfico (HPLC) obtenido en el análisis de vitamina C en los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott (temporada 2009, localidad A): AA (a), vitamina C total (AA + ADHA reducido) (b)

La tabla 32 muestra la variación experimentada en función de la localidad y el año de recolección de las muestras. El ácido ascórbico es un parámetro muy condicionado por variables ambientales, especialmente por su elevada sensibilidad a las altas temperaturas y a la exposición lumínica. Respecto al contenido total de vitamina C, correspondiente a la suma de AA y ADHA, los frutos de *R. ulmifolius* analizados mostraron niveles medios-bajos (5,99-26,83 mg/100 g). El AA (forma reducida) fue la principal forma presente, con valores que oscilan desde 3,80 a 18,20 mg/100 y representa el 67% del total de la vitamina C (figura 63). El resto de vitamina C (27%) corresponde a ADHA (forma oxidada) con valores que oscilan desde 2,94 a 8,58 mg/100 g (tabla 32). A pesar de las diferencias en los contenidos, las proporciones de AA y ADHA se mantuvieron constantes, entre las distintas localidades y temporadas.

El estudio de Egea y col. (2010) para frutos de *R. ulmifolius* muestra un valor de AA superior a este estudio, de 29,08 mg/100 g; Mataix y col. (2009) indicaron para

frutos de frambuesa un valor de 25 mg de AA por 100 g de porción comestible; por su parte Moreiras y col. (2013) mostró en frambuesas un valor de vitamina C de 32 mg/100 g de porción comestible; otras bases de datos, como las Tablas de Souci y col. (2008), DTU Food (2009) o USDA (2010) proporcionan valores de 15-21 mg/100 g (17,2 mg/100 g). Todos estos valores se encuentran en el rango de los resultados encontrados en este trabajo; las diferencias pueden atribuirse al método analítico utilizado para la determinación del AA (tabla 33).

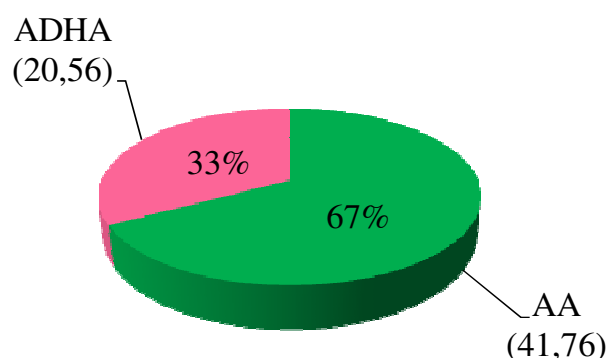


Figura 63. Valores medios de vitamina C (AA y ADHA) en los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott (mg/100 g sss)

Respecto de los carotenoides, los análisis llevados a cabo no pusieron de manifiesto la presencia de cantidades cuantificables de los mismos en los frutos de *R. ulmifolius* estudiados, encontrándose únicamente niveles trazas de β -caroteno (tabla 32). Este hecho concuerda con la bibliografía consultada, que indica contenidos muy bajos de carotenoides en frutos similares. Egea y col. (2010) indicaron un valor total de carotenoides por espectrofotometría para frutos de *R. ulmifolius* de 0,38 mg β -caroteno/100 g, mientras que Moreiras y col. (2013) muestran un valor de carotenos para frutos de *R. idaeus* de 0,006 mg/100 g de porción comestible. En el estudio de Beltrán y col. (2012), para frutos de *R. ulmifolius* se indican 4 y 78 μ g/100 g de porción comestible de α y β -caroteno respectivamente, así como la ausencia de licopeno; por su parte, Souci y col. (2008) y DTU Food (2009) reflejaron un contenido de alrededor de 0,2 mg/100 g β -caroteno/100 g para esta misma especie, y de 0,016 mg β -caroteno/100 g para frutos de *R. idaeus* (tabla 33).

Tabla 33. Datos bibliográficos de contenidos de vitamina C, carotenoides, compuestos fenólicos y capacidad antioxidante en frutos de *Rubus* sp. (mg/100 g ssf)

	Valores medios del presente estudio	Egea y col., 2010 (Albacete)	Ganhão y col., 2010 (Cáceres)	Guerrero y col., 2010 (Chile)	Saklani y col., 2012 (India)	Mikulic-Petkovsek y col., 2012 (Eslovenia)	Souci y col., 2008	DTU Food, 2009	Moreiras y col., 2013	Mataix y col., 2009	USDA, 2010	
	<i>R. ulmifolius</i>	<i>R. ulmifolius</i>	<i>R. ulmifolius</i>	<i>R. ulmifolius</i>	<i>R. ellipticus</i>	<i>Rubus</i> sp. <i>R. idaeus</i>	<i>R. fruticosus</i> ¹ <i>R. idaeus</i>	<i>R. fruticosus</i> ¹ <i>R. idaeus</i>	<i>R. fruticosus</i> ¹	<i>R. idaeus</i>	<i>R. idaeus</i>	<i>Rubus</i> sp.
	S	S	S	S	S	S	C	C	C	C	C	C
Vit C total	17,25 ± 7,23	---	---	---	1,05	---	---	17/25	15,0	32	---	21,00
ÁA	10,59 ± 5,08	29,08 ± 0,24	---	---	---	---	---	---	15	---	25,00	---
ADHA	5,32 ± 1,93	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
β- caroteno	trazas	0,38 ± 0,02	---	---	---	---	---	0,27/0,016	0,200	0,006	---	---
Licopeno	nd	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Polifenoles totales	608 ± 336	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Á. fenólicos²	414 ± 258	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Flavonoles³	51,4 ± 33,3	---	7,60 ± 3,40 ³	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Antocianinas⁴	141,9 ± 73,0	---	101 ± 22 ⁶	189,3 ⁷	---	---	---	---	---	---	---	---
Folin-Ciocalteu²	701 ± 312	297 ± 25 ²	420-951 ²	644,7 ⁷	---	329 ± 29 ² 223 ± 20 ²	133 ± 5 ² 108 ± 10 ²	---	---	---	---	---
ABTS⁺⁺⁵	4,81 ± 2,51	---	2,84-13,2 ⁵	---	---	---	---	---	---	---	---	---
DPPH⁵	4,65 ± 2,35	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
FRAP⁵	7,62 ± 3,61	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

AA: ácido ascórbico

ADHA: ácido dehidroascórbico

S: silvestre; C: cultivada

¹Sinónimo de *R. ulmifolius*

²Valores expresados como equivalentes mg de ácido gálico (EAG)/100 g

³Valores expresados como equivalentes mg equivalentes de rutina (ER)/100 g

⁴Valores expresados como equivalentes mg equivalentes de pelargonidina 3-glucósido (EP3-G)/100 g

⁵Valores expresados como mmol equivalentes de trolox (ET)/100 g

⁶Valores expresados como mg equivalentes cianidina 3-glucósido (EC3-G)/100 g

⁷Valores expresados en mg/L

Algunos estudios sobre zarzamoras revelan que su composición fenólica está influenciada por muchos factores, incluyendo la variedad, las condiciones ambientales y el grado de maduración.

En un estudio reciente, Elisia y col. (2007) demostraron que la presencia de cianidina 3-glucósido en *R. ulmifolius* contribuye de una manera importante a la capacidad antioxidante en esta fruta; sin embargo, la presencia de antocianinas y sus propiedades antioxidantes pueden variar considerablemente entre las especies y las variedades frutales (Viljanen y col., 2005). Estos compuestos fenólicos son beneficiosos para la salud y han mostrado efectos protectores relacionados con la edad, las enfermedades neurodegenerativas, la pérdida de mineralización de hueso *in vivo* y además con la inhibición de la oxidación de los LDL y liposomas *in vitro* (Ding y col., 2006; Kaume y col., 2012).

La separación de los compuestos fenólicos dentro de cada temporada y localidad, podemos observarla en la figura 64. El rango de polifenoles totales determinado por HPLC estuvo comprendido entre 376-1326 mg/100 g (tabla 32). Dentro de las principales familias de compuestos fenólicos analizadas hubo un claro predominio de los ácidos fenólicos que oscilaron entre 197,72 y 942,38 mg EAG/100 g y representaron un 68% del total de fenoles totales analizados por HPLC. La cantidad de antocianinas osciló entre 94,56 y 298,18 mg de EP3-G/100 g, y contribuyó con un 23% al total de compuestos fenólicos. Los flavonoles fueron la familia minoritaria en los frutos de la zarzamora, entre 9,01 y 97,29 mg de ER/100 g, ya que representaron tan solo el 8,5% del total de compuestos fenólicos (tabla 32).

Para el análisis de compuestos fenólicos por HPLC en las muestras de frutos de *R. ulmifolius*, la identificación de los picos de los distintos grupos de compuestos fenólicos se basó en la comparación de su perfil cromatográfico (figura 65) con los de patrones comerciales y con los datos disponibles en la literatura científica. La cuantificación se realizó con estándares comerciales de los mismos. Los ácidos fenólicos se identificaron a 280 nm, cuyo compuesto principal fue el ácido gálico; a 360 nm se identificaron los flavonoles, y su perfil de HPLC mostró tres compuestos principales cuyos datos cromatográficos y espectrales coinciden con la quercetina 3-galactósido, quercetina 3-glucósido y quercetina 3-rutinósido (tabla 34) (Mertz y col., 2007; Kaume y col., 2012); por último, a 520 nm aparecieron las antocianinas, que mostraron como compuestos

principales diferentes glucósidos de cianidina y pelargonidina 3-rutinósido (Cho y col., 2004; Määttä-Riihinen y col., 2004; Mertz y col., 2007; Kaume y col., 2012).

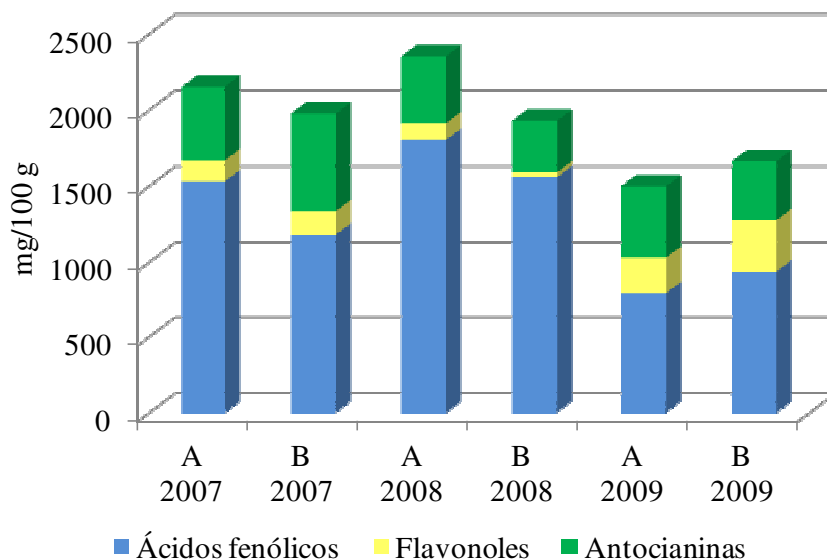
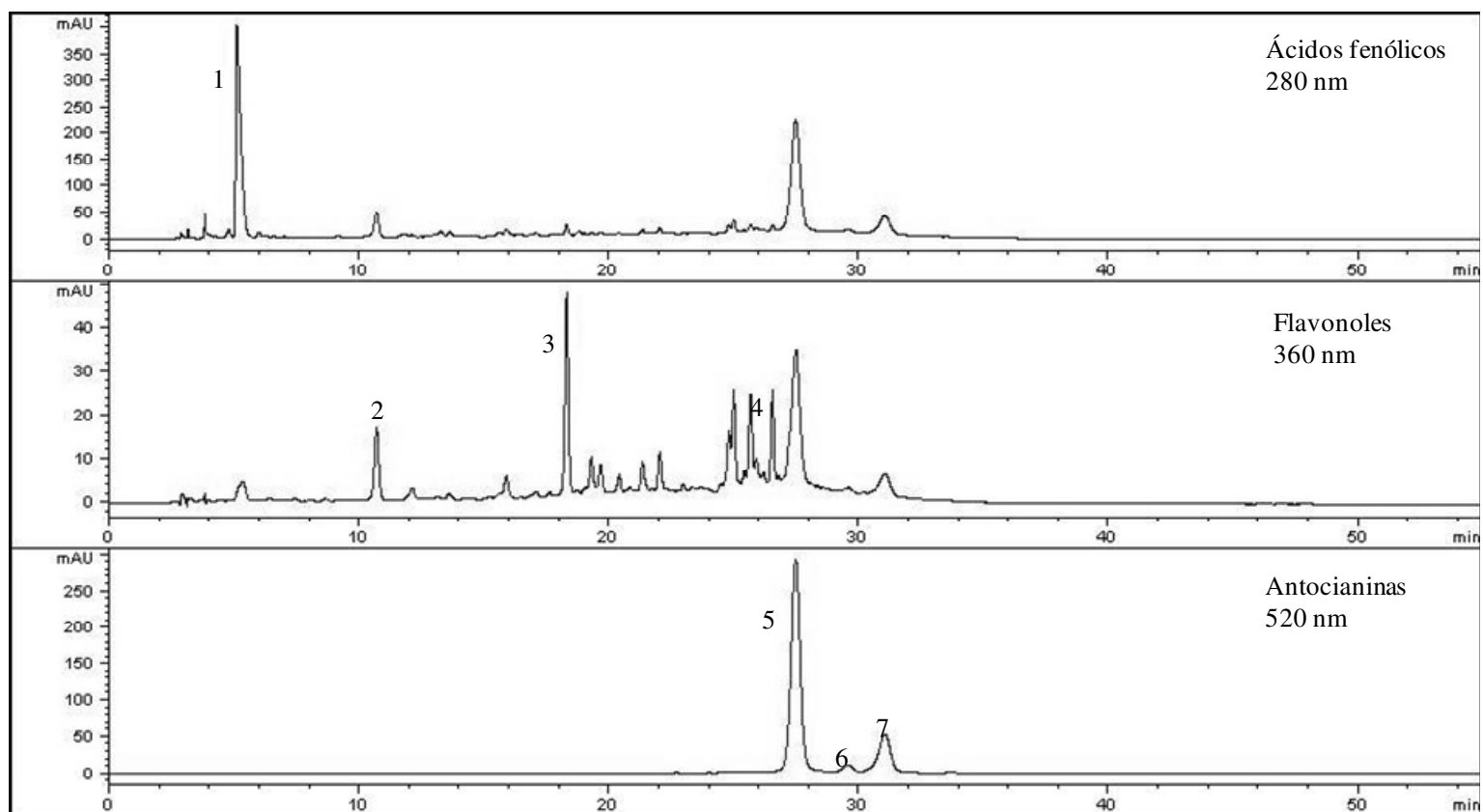


Figura 64. Variaciones por temporada y lugar de recolección de la composición de compuestos fenólicos en los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott (mg/100 g sss)

El ácido gálico fue el principal ácido fenólico en estas muestras con un promedio de 268,72 mg EAG/100 g. Los glucósidos de quercetina son los flavonoles más comúnmente identificados en las bayas (Kaume y col., 2012). En el presente estudio su contenido en flavonoles varió entre 5,44 a 18,18 mg ER/100 g. Estos frutos mostraron una distribución variable de las antocianinas oscilando entre 4,23 a 86,73 mg EP3-G/100 g (tabla 34).



Identificación de picos: 1, ácido gálico; 2, quercetina 3-galactósido; 3, quercetina 3-glucósido; 4, quercetina 3-rutinósido; 5, cianidina 3-glucósido; 6, pelargonidina 3-rutinósido; 7, cianidina 3-glicósido

Figura 65. Perfil cromatográfico (HPLC) obtenido en el análisis de compuestos fenólicos en los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott (temporada 2009, localidad B)

Tabla 34. Ácidos fenólicos, flavonoles y antocianinas identificados y cuantificados en los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott

Número de pico	Detección λ (nm)	t_R (min)	Compuesto	% Área del pico	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	Contenido medio (mg/100 g) ¹
Ácidos fenólicos (280 nm)						
1	280	5,08	ácido gálico	68,73	265	268,72 ± 183,35
Flavonoles (360 nm)						
2	360	10,68	quercetina 3-galactósido	8,55	325	5,44 ± 2,56
3		18,30	quercetina 3-glucósido	19,56	340	18,18 ± 8,77
4		25,66	quercetina 3-rutinósido	9,72	355	6,45 ± 4,33
Antocianinas (520 nm)						
5	520	27,46	cianidina 3-glucósido	78,91	280, 520	86,73 ± 10,34
6		29,55	pelargonidina 3-rutinósido	2,51	280, 510	4,23 ± 2,41
7		31,04	cianidina 3-glicósido	18,57	287, 520	19,49 ± 2,37

t_R : tiempo de retención

¹Contenido medio obtenido para cada compuesto en cada lugar de recolección y en tres años consecutivos

En general, nuestros resultados están de acuerdo con los estudios de otros autores en los que encontramos valores de flavonoles de 7,60 mg de ER/100 g y de antocianinas de 100,56 mg de EC3-G/100 g en frutos de *R. ulmifolius* de la provincia de Cáceres (Ganhão y col., 2010). Los resultados obtenidos del contenido de flavonoles en los frutos de *R. idaeus* y *R. fruticosus* procedentes del oeste de Serbia fueron de 0,13 y 2,76 $\mu\text{g/g}$ de kaempferol respectivamente; y de 0,25 y 3,14 $\mu\text{g/g}$ de miricetina y no se detectó quercetina en estos frutos silvestres (Milivojević y col., 2011). El estudio de Guerrero y col. (2010) mostró un contenido de antocianinas en frutos de *R. ulmifolius* de 189,3 mg de cianidina 3-glucósido/L, superior al que se encuentra en este estudio. En general, la literatura científica es escasa para este tipo de compuestos en los frutos de zarzamora silvestre (tabla 33).

En el presente estudio, la fuerte correlación positiva encontrada entre la capacidad antioxidante y el contenido de fenoles totales por HPLC da a entender que los compuestos fenólicos contribuye de forma importante a la actividad antioxidante de estos frutos ($p < 0,05$, $r \geq 0,773$). Los componentes fenólicos también presentaron correlaciones significativas con la fibra total: los fenoles totales ($p < 0,05$, $r = 0,953$), ácidos fenólicos ($p < 0,05$, $r = 0,895$) y antocianinas ($p < 0,05$, $r = 0,958$). Esto puede atribuirse a la asociación de estos componentes con el complejo de fibra presente en los vegetales.

Capacidad antioxidante in vitro

Al igual que se ha hecho para otros frutos, la capacidad antioxidante se ha medido mediante cuatro métodos distintos *in vitro*: Folin-Ciocalteu, ABTS^{•+}, DPPH[•] y FRAP.

Por el método de Folin-Ciocalteu se obtuvieron valores en un rango de 449,39 a 604,94 mg EAG/100 g, excepto en la localidad A del año 2007 que fue de 1337,15 mg EAG/100 g, debido a la baja humedad de esta muestra (tabla 35).

Como se puede apreciar en la tabla 33, los estudios previos sobre capacidad antioxidante en frutos de *Rubus* sp. han mostrado valores de 108-951 mg EAG/100 g cuando se emplea el método de Folin-Ciocalteu, valores que abarcan los niveles encontrados en la mayoría de los frutos de *R. ulmifolius* en el presente estudio. Otros estudios, como el de Bobinaitė y col. (2012) indican valores de 306 a 715 mg EAG/100 g en frutos de *Rubus* spp. procedentes de Lituania, y por su parte el de Pantelidis y col.

(2007) muestra valores de 2611 mg EAG/100 g sss, para híbridos cultivados de *R. idaeus* x *R. fruticosus*, valor similar también a los presentados en este estudio.

Con respecto a los otros tres métodos empleados para determinar la capacidad antioxidante en las zarzamoras (ABTS^{•+}, DPPH[•] y FRAP), se encontró una gran variabilidad en los distintos valores obtenidos dependiendo del lugar de recogida y del año de cosecha. En la tabla 35 podemos observar que con el método FRAP se han obtenido valores de casi el doble (4,45 a 14,16 mmol ET/100 g) con respecto al método ABTS^{•+} (2,28 a 8,89 mmol ET/100 g).

Los cuatro métodos de capacidad antioxidante se correlacionan fuertemente pero negativamente con la humedad ($p < 0,05$, $r \geq -0,844$) y positivamente la fibra total ($p < 0,05$, $r \geq 0,916$), fibra soluble ($p < 0,05$, $r \geq 0,858$) y fibra insoluble ($p < 0,05$, $r \geq 0,890$). También lo hacen con los fenoles totales ($p < 0,05$, $r \geq 0,773$) y con las familias de compuestos fenólicos: ácidos fenólicos ($p < 0,05$, $r \geq 0,663$), antocianinas ($p < 0,05$, $r \geq 0,846$) y en menor medida con los flavonoles ($p < 0,05$, $r \geq 0,522$). Además, en el caso de las zarzamoras, los cuatro métodos se correlacionan entre sí ($p < 0,05$, $r \geq 0,868$).

Tabla 35. Capacidad antioxidante en los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott (ssf)

	2007		2008		2009		IH
	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	Localidad A	Localidad B	
Folin-Ciocalteu¹	1337 ± 122 ^c	449 ± 4 ^a	541 ± 4 ^{ab}	587 ± 41 ^b	605 ± 51 ^b	600 ± 34 ^b	3,29
ABTS^{+•2}	8,89 ± 0,88 ^d	2,42 ± 0,13 ^a	3,74 ± 0,33 ^b	2,28 ± 0,05 ^a	5,76 ± 0,57 ^c	4,08 ± 0,32 ^b	4,35
DPPH^{•2}	9,35 ± 0,22 ^d	2,63 ± 0,12 ^a	3,41 ± 0,16 ^b	3,12 ± 0,06 ^b	4,41 ± 0,11 ^c	4,46 ± 0,15 ^c	3,84
FRAP²	14,16 ± 0,40 ^d	4,51 ± 0,12 ^a	4,90 ± 0,09 ^a	4,45 ± 0,09 ^a	9,22 ± 0,41 ^c	8,50 ± 0,46 ^b	3,34

Valor promedio (n=3) ± desviación estándar (n-1)

IH: índice de heterogeneidad

¹Valores expresados como mg equivalentes de ácido gálico (EAG)/100 g

²Valores expresados como mmol equivalentes de trolox (ET)/100 g

Las letras distintas para una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0,05) según el test de rango múltiple (Test de Duncan)

12. Estudio comparativo de la composición química y valor nutritivo de los frutos estudiados

Tras comentar individualmente los resultados obtenidos en el análisis de los frutos de cada especie, en este capítulo se describen de forma conjunta los aspectos más relevantes en cuanto a composición y valor nutritivo de los mismos. Para ello, se hace referencia a la contribución que hacen los diferentes frutos estudiados, con respecto a las recomendaciones nutricionales de nutrientes, para adultos. Estas recomendaciones pueden ser muy diferentes en función del lugar u organismo que las establece, destacando por su mayor uso o adecuación a nuestra zona geográfica:

-Ingestas Diarias Recomendadas (IDR) españolas (Moreiras y col., 2013)

-*Population Reference Intake (PRI)* del *Scientific Committee on Food (SCF)* de la Unión Europea (SCF, 1992)

-Las RDAs, del *Food and Nutrition Board* de EE.UU. (Trumbo y col., 2002)

Tras revisarlas y compararlas, para evaluar la contribución de las muestras estudiadas a las necesidades de energía y nutrientes, se han seleccionado los valores de las RDAs de Trumbo y col. (2002), por ser las más exigentes en cuanto a los requerimientos diarios de la mayor parte de los nutrientes estudiados.

Además, para evaluar la importancia nutricional de cada tipo de fruto, también se han utilizado las directrices de los Reglamentos (CE) N° 1924/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de diciembre de 2006, relativo a las declaraciones nutricionales y de propiedades saludables en los alimentos, y el Reglamento (UE) N° 1169/2011 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 25 de octubre de 2011, sobre la información alimentaria facilitada al consumidor, del cual algunos aspectos ya fueron comentados en el capítulo 3. En dichos Reglamentos Europeos se establecen los valores de referencia que permiten el uso de menciones como “Fuente de” o “Alto contenido de”: en el caso de la fibra, 3 y 6 g/100 g respectivamente; y en el caso de otros nutrientes, 15% y 30% de los Valores de Referencia de Nutrientes (VRN), respectivamente.

Como ya se ha indicado y según se ha podido apreciar en las tablas presentadas anteriormente, éste es el estudio más completo que se ha realizado hasta la fecha sobre frutos de madroño, majuelo, endrino y zarzamora en composición nutricional y compuestos bioactivos tanto por el elevado número de parámetros analizados (que abarcan la mayor parte de los macro y micronutrientes) como por analizar distintas

muestras independientes de frutos de cada especie, teniendo en cuenta así la posible variabilidad natural que de hecho se observa.

Como resumen de todos los resultados anteriormente presentados, a continuación se incluyen en las tablas 36-39, la composición nutricional completa, como valores medios y rango de variación de los frutos estudiados, haciendo referencia a su contribución a las RDAs, y a los aspectos más destacados según la legislación vigente.

Tabla 36. Composición nutricional media de los frutos de *Arbutus unedo* L. (ssf) y su contribución media a las RDAs

Constituyentes	Media (n = 18)	Rango (mínimo - máximo)	RDA (mínimo)	% RDA (Hombres/Mujeres)
Humedad (g/100 g)	56,3	44,0 - 72,6	---	---
Energía (Kcal/100 g)	135	84 - 172	---	---
Proteínas (g/100 g)	0,904	0,546 - 1,322	56/46 g/d	1,6/2,0
Grasa (g/100 g)	0,610	0,285 - 0,838	---	---
CDT (g/100 g)	23,1	13,5 - 32,6	130 g/d	17,8
Azúcares totales (g/100 g)	13,8	5,7 - 20,0	---	---
Fructosa (g/100 g)	9,20	3,35 - 14,08	---	---
Glucosa (g/100 g)	4,67	2,24 - 6,59	---	---
Sacarosa (g/100 g)	0,10	Trazas - 0,50	---	---
Fibra total (g/100 g)	16,3 ^a	10,6 - 22,4	38/25g/d	42,8/65,1
Fibra soluble (g/100 g)	2,7	1,9 - 4,1	---	---
Fibra insoluble (g/100 g)	13,6	8,7 - 18,7	---	---
Cenizas (g/100 g)	0,87	0,63 - 1,11	---	---
K (mg/100 g)	194	71 - 350	---	---
Na (mg/100 g)	7,59	4,14 - 10,75	---	---
Ca (mg/100 g)	69,3	39,8 - 107,3	1000 mg/d	6,9
Mg (mg/100 g)	19,0	8,8 - 49,8	420/310 mg/d	4,5/6,1
Fe (mg/100 g)	0,927	0,354 - 1,930	8/18 mg/d	11,6/5,2
Cu (mg/100 g)	0,122	0,070 - 0,205	0,9 mg/d	13,5
Mn (mg/100 g)	0,087	0,038 - 0,188	2,3/1,8 mg/d	3,8/4,9
Zn (mg/100 g)	0,489	0,183 - 0,786	11/8 mg/d	4,4/6,1
Vitamina C Total (mg/100 g)	288 ^a	166 - 431	90/75 mg/d	319,5/383,4
AA (mg/100 g)	258	145 - 389	---	---
ADHA (mg/100 g)	26	4 - 36	---	---
β-caroteno (mg/100 g)	0,520	0,219 - 0,890	0,9/0,7 mg EAR/d	4,8/6,1
Licopeno (mg/100 g)	0,173	0 - 0,262	---	---

CDT: carbohidratos disponibles totales

AA: ácido ascórbico

ADHA: ácido dehidroascórbico

EAR: equivalentes de actividad de retinol (1 mg EAR = 12 mg β-caroteno)

^aIndependientemente de la posible variabilidad natural, los madroños pueden ser considerados como "Fuente de fibra y de vitamina C" (>3 g/100 g y >12 mg/100 g, respectivamente), según el Reglamento (CE) N° 1924/2006 y el Reglamento (UE) N° 1169/2011

Tabla 37. Composición nutricional media de los frutos de *Crataegus monogyna* Jacq. (ssf) y su contribución media a las RDAs

Constituyentes	Media (n = 18)	Rango (mínimo - máximo)	RDA (mínimo)	% RDA (Hombres/Mujeres)
Humedad (g/100 g)	69,8	53,1 - 88,7	---	---
Energía (Kcal/100 g)	90	58 - 122	---	---
Proteínas (g/100 g)	0,739	0,398 - 1,568	56/46 g/d	1,3/1,6
Grasa (g/100 g)	0,552	0,333 - 0,830	---	---
CDT (g/100 g)	14,3	9,4 - 17,2	130 g/d	11,0
Azúcares totales	12,4	7,7 - 15,6	---	---
Fructosa (g/100 g)	2,94	1,61 - 3,97	---	---
Glucosa (g/100 g)	9,47	7,17 - 12,84	---	---
Sacarosa (g/100 g)	0,05	0,39 - 0,44	---	---
Fibra total (g/100 g)	11,8 ^a	7,5 - 22,1	38/25g/d	31,1/47,3
Fibra soluble (g/100 g)	3,2	2,1 - 6,8	---	---
Fibra insoluble (g/100 g)	8,9	5,5 - 15,3	---	---
Cenizas (g/100 g)	1,64	1,06 - 2,73	---	---
K (mg/100 g)	310 ^b	113 - 441	---	---
Na (mg/100 g)	5,72	1,84 - 9,68	---	---
Ca (mg/100 g)	182,0 ^b	51,5 - 268,9	1000 mg/d	18,2
Mg (mg/100 g)	39,1	11,8 - 53,0	420/310 mg/d	9,3/12,6
Fe (mg/100 g)	0,789	0,277 - 1,410	8/18 mg/d	9,9/4,4
Cu (mg/100 g)	0,186 ^b	0,084 - 0,248	0,9 mg/d	20,6
Mn (mg/100 g)	0,210	0,046 - 0,358	2,3/1,8 mg/d	9,1/11,7
Zn (mg/100 g)	0,403	0,187 - 0,595	11/8 mg/d	3,7/5,0
Vitamina C total (mg/100 g)	30,3 ^a	15,9 - 39,9	90/75 mg/d	33,7/40,5
AA (mg/100 g)	2,2	0,5 - 5,2	---	---
ADHA (mg/100 g)	28,3	15,2 - 39,5	---	---

CDT: carbohidratos disponibles totales

AA: ácido ascórbico

ADHA: ácido dehidroascórbico

^aIndependientemente de la posible variabilidad natural, las majuelas pueden ser consideradas como “Fuente de fibra y de vitamina C” (>3 g/100 g, y >12 mg/100 g, respectivamente) según el Reglamento (CE) N° 1924/2006 y el Reglamento (UE) N° 1169/2011

^bAtendiendo a sus contenidos medios, también podrían considerarse como “Fuente de K, Ca y Cu” (>300 mg/100 g, >120 mg/100 g, y >0,15 mg/100 g, respectivamente) según el Reglamento (CE) N° 1924/2006 y el Reglamento (UE) N° 1169/2011

Tabla 38. Composición nutricional media de los frutos de *Prunus spinosa* L. (ssf) y su contribución media a las RDAs

Constituyentes	Media (n = 18)	Rango (mínimo-máximo)	RDA (mínimo)	% RDA (Hombres/Mujeres)
Humedad (g/100 g)	68,3	64,1 - 72,8	---	---
Energía (Kcal/100 g)	97	83 - 113	---	---
Proteínas (g/100 g)	1,463	0,521 - 2,813	56/46 g/d	2,6/3,2
Grasa (g/100 g)	0,402	0,281 - 0,573	---	---
CDT (g/100 g)	16,0	11,7 - 21,1	130 g/d	12,3
Azúcares totales	13,8	7,3 - 19,0	---	---
Fructosa (g/100 g)	2,30	1,00 - 3,90	---	---
Glucosa (g/100 g)	11,59	5,50 - 15,12	---	---
Sacarosa (g/100 g)	0,05	0,37 - 0,50	---	---
Fibra total (g/100 g)	12,3 ^a	10,7 - 13,9	38/25 g/d	32,3/49,1
Fibra soluble (g/100 g)	1,9	0,7 - 2,7	---	---
Fibra insoluble (g/100 g)	10,3	8,9 - 11,8	---	---
Cenizas (g/100 g)	1,46	0,97 - 2,02	---	---
K (mg/100 g)	390 ^b	176 - 692	---	---
Na (mg/100 g)	38,63	8,33 - 106,87	---	---
Ca (mg/100 g)	50,2	28,8 - 83,2	1000 mg/d	5,0
Mg (mg/100 g)	20,0	7,9 - 30,6	420/310 mg/d	4,8/6,5
Fe (mg/100 g)	1,574	1,011 - 2,270	8/18 mg/d	19,7/8,7
Cu (mg/100 g)	0,231 ^b	0,072 - 0,427	0,9 mg/d	25,7
Mn (mg/100 g)	0,124	0,063 - 0,193	2,3/1,8 mg/d	5,4/6,9
Zn (mg/100 g)	0,366	0,159 - 0,640	11/8 mg/d	3,3/4,6
Vitamina C total (mg/100 g)	11,3	5,0 - 16,5	90/75 mg/d	12,5/15,0
AA (mg/100 g)	0,3	0,1 - 0,5	---	---
ADHA (mg/100 g)	11,2	4,9 - 16,2	---	---

CDT: carbohidratos disponibles totales

AA: ácido ascórbico

ADHA: ácido dehidroascórbico

^aIndependientemente de la posible variabilidad natural, las endrinas pueden ser consideradas como “Fuente de fibra” (>3 g/100 g), según el Reglamento (CE) N° 1924/2006 y el Reglamento (UE) N° 1169/2011

^bAtendiendo a su contenidos medios podrían considerarse como “Fuente de K y Cu” (>300 mg/100 g, y >0,15 mg/100 g, respectivamente), según el Reglamento (CE) N° 1924/2006 y el Reglamento (UE) N° 1169/2011

Tabla 39. Composición nutricional media de los frutos de *Rubus ulmifolius* Schott (ssf) y su contribución media a las RDAs

Constituyentes	Valor medio (n = 18)	Rango (mínimo - máximo)	RDA (mínimo)	% RDA (Hombres/Mujeres)
Humedad (g/100 g)	70,8	37,0 - 79,8	---	---
Energía (Kcal/100 g)	95	64 - 205	---	---
Proteínas (g/100 g)	1,350	0,689 - 3,002	56/46 g/d	2,4/2,9
Grasa (g/100 g)	0,336	0,204 - 0,663	---	---
CDT (g/100 g)	16,1	10,2 - 35,9	130 g/d	12,4
Azúcares totales	13,9	4,6 - 35,9	---	---
Fructosa (g/100 g)	7,02	2,35 - 17,83	---	---
Glucosa (g/100 g)	6,70	2,11 - 17,49	---	---
Sacarosa (g/100 g)	0,17	0,14 - 0,67	---	---
Fibra total (g/100 g)	11,5 ^a	7,9 - 21,8	38/25g/d	30,3/46,0
Fibra soluble (g/100 g)	2,0	0,8 - 4,5	---	---
Fibra insoluble (g/100 g)	9,4	7,0 - 17,7	---	---
Cenizas (g/100 g)	0,85	0,61 - 1,50	---	---
K (mg/100 g)	196	102 - 360	---	---
Na (mg/100 g)	31,95	4,10 - 68,24	---	---
Ca (mg/100 g)	78,4	32,9 - 151,8	1000 mg/d	7,8
Mg (mg/100 g)	43,0	16,5 - 104,2	420/310 mg/d	10,2/13,9
Fe (mg/100 g)	1,166	0,578 - 2,066	8/18 mg/d	14,6/6,5
Cu (mg/100 g)	0,268 ^b	0,076 - 0,527	0,9 mg/d	29,8
Mn (mg/100 g)	1,560 ^b	0,128 - 3,392	2,3/1,8 mg/d	67,8/86,6
Zn (mg/100 g)	0,409	0,220 - 0,667	11/8 mg/d	3,7/5,1
Vitamina C total (mg/100 g)	17,3 ^b	5,8 - 28,5	90/75 mg/d	19,2/23,0
AA (mg/100 g)	10,6	3,5 - 19,0	---	---
ADHA (mg/100 g)	5,3	2,7 - 9,1	---	---

CDT: carbohidratos disponibles totales

AA: ácido ascórbico

ADHA: ácido dehidroascórbico

^aIndependientemente de la posible variabilidad natural, las zarzamoras pueden ser consideradas como “Fuente de fibra” (>3 g/100 g), según el Reglamento (CE) N° 1924/2006 y el Reglamento (UE) N° 1169/2011

^bAtendiendo a su contenidos medios podrían considerarse “Fuente de Cu, Mn y vitamina C” (>0,15 mg/100 g, >0,3 mg/100 g, y >12 mg/100 g, respectivamente), según el Reglamento (CE) N° 1924/2006 y el Reglamento (UE) N° 1169/2011

Asimismo, para una mejor comparación entre las cuatro especies estudiadas, y dada la influencia que el contenido acuoso de los frutos tiene sobre sus niveles de nutrientes, lo cual ha sido ya puesto de manifiesto en capítulos anteriores, se han elaborado de forma comparativa gráficas con los valores medios expresados sobre sustancia fresca (ssf) y sobre sustancia seca (sss), de modo que puedan visualizarse las diferencias y comparar así los resultados con mayor facilidad (figuras 66-70).

Así, como puede observarse en la figura 66, hay que tener en cuenta que aunque la composición centesimal es diferente entre los cuatro tipos de frutos, no hay tantas diferencias al expresar los datos sss, y esto se manifiesta más claramente en los valores de fibra. Se puede, por tanto, afirmar que la composición centesimal está altamente influenciada por el contenido acuoso, que ejerce un efecto de dilución sobre el resto de componentes de la misma. Así, aunque el aporte de macronutrientes en estado fresco pueda ser diferente (*A. unedo* tiene menos humedad, y por tanto mayor aporte nutricional), considerando los productos desecados, las diferencias en cuanto a su composición y aporte nutricional no serían tan acentuadas.

De la composición centesimal, destaca el aporte de hidratos de carbono, siendo el más alto el de los frutos de madroño, los cuales cubrirían un 18% de la RDA para adultos, fijadas por el FNB en 130 g/día; los demás cubrirían entre un 11% y un 12% con 100 g de porción comestible, tal como puede apreciarse en las tablas 36-39, anteriormente presentadas.

Además, al comparar los frutos objeto de estudio con otros frutos cultivados convencionales, según los datos de Souci y col. (2008), podemos destacar que los frutos silvestres estudiados aportan mayores contenidos de **CDT** (14-23 g/100 g) y más **fibra** (11-16 g/100 g) que muchos frutos convencionales como por ejemplo la naranja, el pomelo, el kiwi, la sandía, el limón y la fresa cuyos valores de CDT se encuentran entre 6-10 g/100 g y de fibra entre 0,24-2,2 g/100 g de porción comestible (Souci y col., 2008).

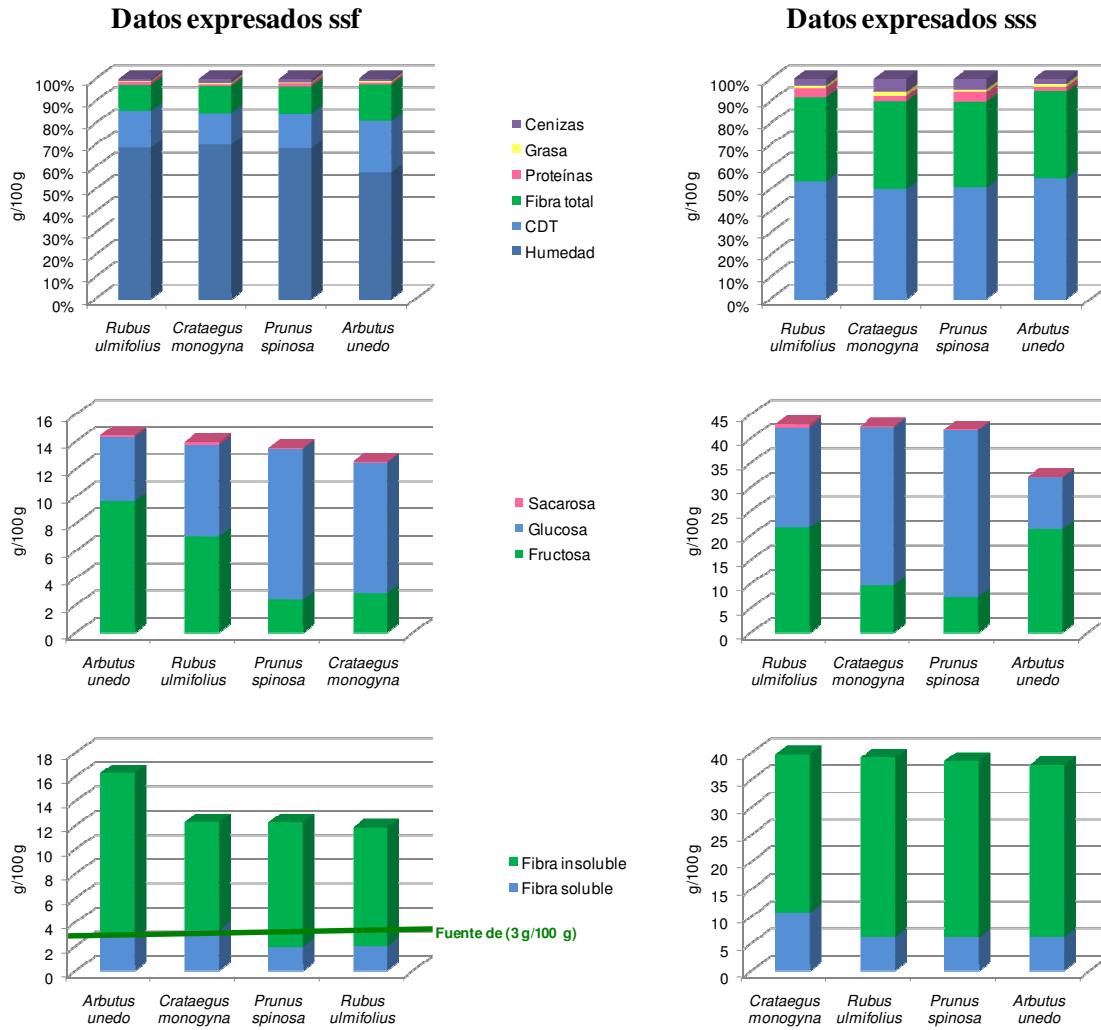


Figura 66. Gráficas comparativas de la composición centesimal de madroños, majuelas, endrinas y zarzamoras

También hay que señalar que mientras que en la mayoría de los frutos convencionales (como manzana, naranja, plátano, etc.), la proporción carbohidratos disponibles/carbohidratos no disponibles es favorable a los primeros, siendo esta proporción de 70/30 o incluso superior, en muchas bayas y otros frutos pequeños silvestres y cultivados, como por ejemplo arándanos, grosella roja y negra, etc., esta relación cambia, siendo más favorable hacia los carbohidratos no disponibles (fibra), con una relación de cerca de 50/50. Este mismo comportamiento se manifiesta en los frutos analizados en este estudio donde la relación CDT/fibra está comprendida entre proporciones de 55/45 a 60/40 (tabla 40), lo que significa un mejor perfil de hidratos de carbono que los frutos convencionales. Este hecho sugiere que estos frutos serían una alternativa excelente para mejorar la calidad nutricional de la dieta mediante el

incremento en el aporte de fibra, con efectos fisiológicos demostrados en la regulación de la función gastrointestinal, modificación de la absorción de grasas (con la consiguiente reducción de los niveles de colesterol plasmático), e incluso en la disminución de la incidencia de cáncer de colon (Eastwood y Morris, 1992; Gray, 2006).

Así, todos los frutos estudiados son muy interesantes desde este punto de vista, ya que con 100 g de majuelas, endrinas o zarzamoras, se podrían cubrir el 30-32% o el 46-49% de los requerimientos diarios de fibra (RDAs), estimados en 38 y 25 g/día para hombres y mujeres adultos respectivamente. Los frutos de madroño superan estos niveles, ya que cubren el 43% o el 65% de dichos requerimientos respectivamente, con 100 g de frutos.

Además, y siguiendo las directrices del Reglamento (CE) N° 1924/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de diciembre de 2006, relativo a las declaraciones nutricionales y de propiedades saludables en los alimentos, todos ellos, incluso en estado fresco, podrían ser considerados, no sólo como “*fuentes de fibra*”, sino que también podría declararse que poseen un “*alto contenido de fibra*” (proporcionan más de 3 y 6 g/100 g respectivamente para cada una de las declaraciones). De ellos, los madroños presentaron niveles ligeramente superiores a los demás, (16,3 g de fibra total/100 g), siendo más ricos en fibra insoluble (tabla 40).

Tabla 40. Relación entre distintos parámetros de la composición nutricional en los frutos silvestres estudiados, comparativamente con otras bayas y pequeños frutos y con los frutos convencionales

	Frutos silvestres analizados del presente estudio			
	Madroño (<i>A. unedo</i> L.)	Majuela (<i>C. mongyna</i> Jacq.)	Endrina (<i>P. spinosa</i> L.)	Zarzamora (<i>R. ulmifolius</i> Schott)
CDT/Fibra total	59/41	55/45	56/44	58/42
FS/FI	17/83	26/74	16/84	18/82
Glucosa/Fructosa	34/66	76/24	83/17	49/51
AA/ADHA (mg)	91/9	7/93	2/98	67/33

	Otras bayas y pequeños frutos silvestres y/o cultivados (Souci y col., 2008)									
	Zarzamora (<i>R. fruticosus</i> L.) ¹	Frambuesa (<i>R. idaeus</i> L.)	Arándano (<i>V. myrtillus</i> L.)	Arándano rojo (<i>V. vitis-idaea</i> L.)	Grosella roja (<i>R. rubrum</i> L.)	Grosella blanca (<i>R. rubrum</i> L.)	Grosella negra (<i>R. nigrum</i> L.)	Fresa (<i>Fragaria</i> sp.)	Guinda (<i>P. cerasus</i> L.)	Cereza dulce (<i>P. avium</i> L.)
CDT/Fibra total	66/34	51/49	55/45	68/32	58/42	70/30	47/53	77/23	90/10	91/9
FS/FI	30/70	21/79	29/71	37/63	14/86	---	6/94	36/74	55/45	38/62
Glucosa/Fructosa	49/51	47/53	42/58	51/49	45/55	51/49	43/57	49/51	55/45	53/47
Vitamina C (mg)	17	25	22	12	36	35	177	57	12	15

¹Sinónimo de *R. ulmifolius*

	Frutos convencionales (Souci y col., 2008)										
	Uva	Piña	Plátano	Manzana	Naranja	Pomelo	Mandarina	Kiwi	Limón	Mango	Sandía
CDT/Fibra total	91/9	93/7	92/8	85/15	84/16	82/18	86/14	81/19	---	88/12	97/3
FS/FI	14/86	15/85	34/66	24/76	38/62	34/66	39/61	28/72	---	37/63	9/91
Glucosa/Fructosa	50/50	47/53	51/49	26/74	47/53	53/47	57/43	48/52	51/49	25/75	40/60
Vitamina C (mg)	4,2	19	11	12	45	41	30	44	51	37	6,0

CDT: carbohidratos disponibles totales; FS: fibra soluble; FI: fibra insoluble; AA: ácido ascórbico; ADHA: ácido dehidroascórbico

También hay que resaltar, que a pesar de las variaciones encontradas en el contenido de fibra en frutos frescos, las diferencias apenas se aprecian cuando los datos se expresan sss. Así, si se utilizaran como frutos deshidratados, sus elevados contenidos de fibra alimentaria (35-40%) harían de ellos una alternativa excelente para su uso como ingredientes en otros alimentos (como por ejemplo, lácteos fermentados, derivados de cereales, etc.), con el fin de enriquecerlos en la misma, dotándolos a la vez de sabores, colores y aromas diferentes que resultarían muy atractivos para el consumidor.

En cuanto al reparto de las fracciones de fibra, encontramos que en los frutos convencionales la relación FS/FI es en general, más favorable a la FI como por ejemplo en uva, piña, plátano, manzana, pudiendo llegar hasta más del 90% de FI en algunos frutos como son la grosella negra y la sandía (Souci y col., 2008). En el caso de los frutos analizados en este estudio también se observa esta tendencia, con valores que oscilan desde 26/74 en los frutos de majuelo hasta valores próximos a 16/84 en los de madroño, endrino y zarzamora (tabla 40). De este modo, las majuelas aportan mayores niveles de fibra soluble respecto a los demás. Este hecho es interesante nutricionalmente, ya que la fracción soluble de la fibra (principalmente sustancias pécticas) es responsable de la consistencia y estructura física de las frutas, y se le atribuyen efectos en la disminución de los niveles de LDL y colesterol total en plasma, por lo que puede tener un efecto preventivo sobre la aparición de alteraciones cardiovasculares, además de ayudar a disminuir la respuesta glicémica (Cámara y col., 2003; Gray, 2006).

En cuanto al contenido de carbohidratos disponibles, destacan en todos los frutos, los **azúcares**. En la figura 66, se puede observar la influencia que la humedad ejerce sobre los mismos, sobre todo en los madroños, que son los frutos que mayor contenido presentaron, con una media de azúcares totales de 13,77 mg/100 g, mientras que si eliminamos la influencia de la humedad, se aprecia que éstos fueron los frutos con menor contenido de azúcares, con 30,35 mg/100 g sss como media (figura 66).

De esto se deduce que su intenso sabor dulce no se debe tanto a una mayor concentración de azúcares, sino a su menor contenido acuoso. Además, al analizar los compuestos individuales de los perfiles de azúcares, como ya se ha comentado, se observa que la mayoría de las frutas convencionales poseen fructosa y glucosa a partes iguales, a menudo procedentes, equimolecularmente, de la hidrólisis de la sacarosa (tabla 40). En los frutos estudiados, esta proporción solo se ha encontrado en las zarzamoras silvestres, mientras que en las majuelas y las endrinas predomina la glucosa (G/F=76/24

y 83/17, respectivamente) y en los madroños predomina la fructosa (G/F=34/66) a lo que también puede atribuirse su intenso dulzor. Por tanto, los madroños dada su riqueza en fructosa, azúcar con gran poder edulcorante y de metabolización más lenta serían más adecuados para aquellas personas que deben cuidar su nivel de glucemia en sangre.

Los lípidos y las proteínas son en todos los casos compuestos minoritarios en la composición centesimal. Los contenidos medios de lípidos oscilan entre 0,34 g/100 g en zarzamoras y 0,61 g/100 g en madroños. En cuanto al contenido medio de proteínas, se diferencian madroños y majuelas, con valores máximos de hasta 1,57 g/100, de endrinas y zarzamoras, que pueden llegar hasta cerca de 3 g/100 g.

Con respecto al **contenido mineral** (figura 67), no se observa una tendencia clara en cuanto a la influencia de la humedad con respecto a su contenido en seco. En el caso de los macroelementos minerales, los frutos de *A. unedo* son los que tienen un contenido más bajo, mientras que los de majuelo y endrino destacan por sus niveles más altos, por encima de los de *R. ulmifolius*, tanto ssf como sss. La tabla 41 recoge algunas relaciones entre elementos minerales en los frutos estudiados, comparativamente con otros frutos. Se puede apreciar que son las zarzamoras las que se tienen un comportamiento diferente en cuanto a sus perfiles de elementos minerales: las proporciones Na/K en los frutos convencionales, así como en los frutos silvestres estudiados fue muy favorable al K (cociente Na/K desde 1/99 a 9/91), mientras que las zarzamoras presentaron una relación de 14/86, con más Na, en relación a los niveles de K. De un modo similar, la relación Ca/Mg fue favorable al Ca en todos los frutos, siendo la proporción de Ca menor en la zarzamora que en los otros frutos analizados.

En cuanto a la contribución a las RDAs, destacan las majuelas y zarzamoras, 100 g de las cuales cubrirían entre el 9,3 y el 13,9% de los requerimientos diarios de Mg para hombres y mujeres adultos respectivamente, frente al 4,5 y al 6,5% que cubrirían 100 g de madroños o endrinas para hombres y mujeres adultos respectivamente. Estos contenidos de Mg (19-43 mg/100 g) son superiores a los de otros frutos convencionales como la manzana, la uva, la fresa o la cereza (5-13 mg/100 g).

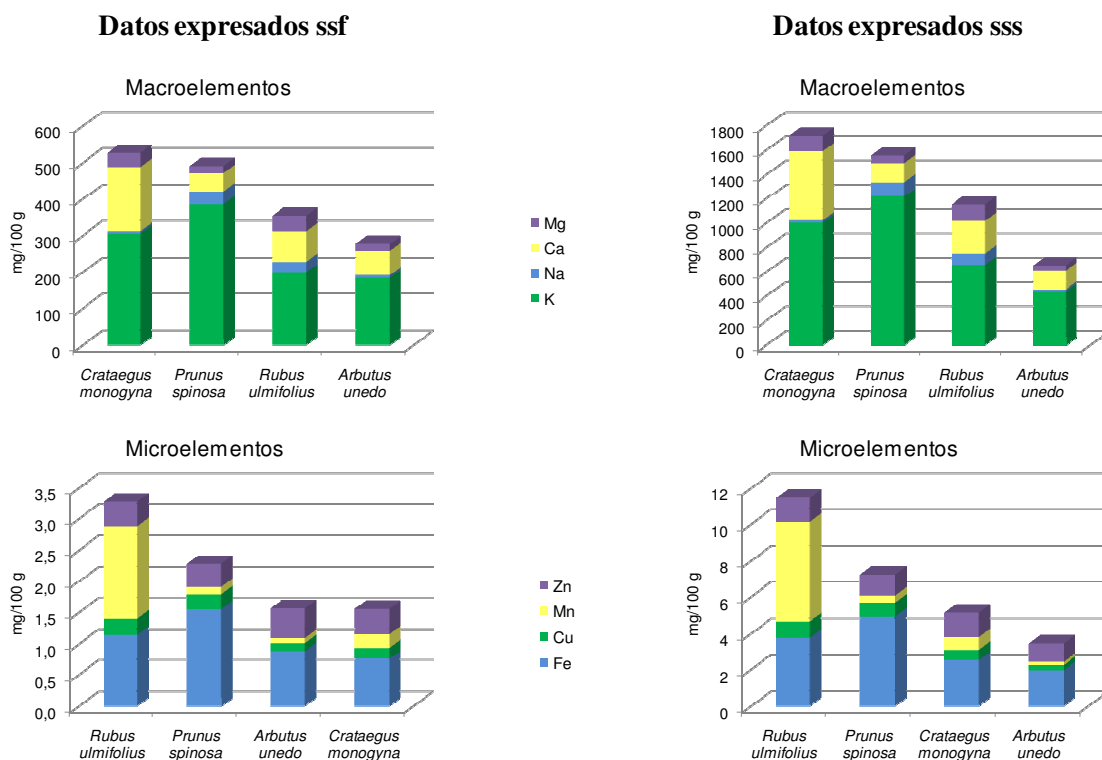


Figura 67. Gráficas comparativas de la composición de elementos minerales de madroños, majuelas, endrinas y zarzamoras

Por otro lado, hay que destacar que los frutos de majuelo aportan una cantidad media total de calcio de 182 mg/100 g (18,2% de las RDAs para hombres y mujeres, frente a los 5-7,8% que cubrirían madroños, endrinas y zarzamoras). Este contenido es superior al que se encuentra habitualmente en la leche (considerada como la principal fuente de calcio en nuestra dieta), si bien es cierto que el calcio de origen vegetal es menos biodisponible, debido entre otros factores, a la presencia de oxalatos en los vegetales, que actúan como complejantes del mismo. El ácido oxálico es un factor intrínseco del alimento que inhibe la absorción intestinal del calcio por la formación de compuestos insolubles (Sandström y col., 1986). El ácido oxálico está presente como una combinación de complejos solubles tales como oxalato de sodio y potasio, o insolubles como oxalato de calcio y magnesio, que ocasionan la disminución de la absorción de estos minerales (Savage y col., 2000). Tiene una toxicidad relativamente baja (5 g como dosis mínima letal para un adulto); sin embargo, contribuye a la formación de cálculos renales y reduce la biodisponibilidad del calcio. Por ello, se recomienda que la relación entre el ácido oxálico/calcio sea de 2,5 o menor en los alimentos, para compensar este efecto complejante (Concon, 1988; Derache, 1990). Por este motivo, se deberían preferir

en la dieta, los alimentos con contenidos bajos de ácido oxálico, para evitar la formación de complejos de oxalato cálcico y sus efectos negativos. El ácido oxálico suele estar presente en mayores proporciones en las plantas en crecimiento y desarrollo, con niveles bajos en los frutos. Como puede apreciarse en la tabla 41, ninguno de los frutos habituales supera los valores máximos recomendados, según la relación calculada a partir de los contenidos de ácido oxálico analizados en estas mismas muestras por Morales y col. (2013), y los datos de calcio obtenidos en el presente estudio. De acuerdo a ello, podemos indicar que los frutos objeto de estudio tienen una relación ácido oxálico/calcio por debajo del máximo recomendado, y oscila entre 0,31 en los majuelos y 1,94 en los endrinos, valores por tanto adecuados desde este punto de vista.

Con respecto al contenido de microelementos minerales, son especialmente los frutos de *P. spinosa* y de *R. ulmifolius* los que aportan los niveles más elevados, que además están menos influenciados por la humedad. Las endrinas seguidas por las zarzamoras son las que muestran los valores más altos de hierro (0,79-1,57 mg/100 g), superiores a otros frutos tradicionales como la sandía, la cereza, el plátano, la uva, la piña (0,22-0,40 mg/100 g) y los cítricos como la naranja (0,19 mg/100 g) (Souci y col., 2008). Así, 100 g de frutos frescos cubrirían el 14,6-19,7% de los requerimientos de hierro para hombres, y el 6,5-8,7% de los de las mujeres. En cuanto a las recomendaciones de cobre destacan nuevamente, las endrinas y las zarzamoras (26-30% de los requerimientos, para 100 g de frutos frescos); además 100 g de endrinas cubren alrededor del 20% de las RDAs de hierro para adultos. Como puede verse en la tabla 41, la relación entre Fe/Cu se mantuvo muy constante en todos los frutos analizados (88/12 a 81/19), siendo parecida a la de la mayoría de los frutos convencionales.

Por el contrario, el cociente Mn/Zn fue favorable al Zn en todos los frutos estudiados, a excepción de la zarzamora, en la cual la tendencia se invierte, y predomina el Mn sobre el Zn, tendencia ésta más habitual en los frutos convencionales. Sin embargo, a partir de los datos obtenidos, las zarzamoras han revelado que muestran mayores contenidos de Mn, con independencia de la humedad (figura 67); así 100 g de zarzamoras pueden en algunos casos llegar a cubrir la totalidad de los requerimientos diarios de Mn para adultos, con una contribución media de 68% y 87% para hombres y mujeres adultos respectivamente.

Como resumen de lo anteriormente expuesto, y según el Reglamento (CE) N° 1924/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de diciembre de 2006, relativo a

las declaraciones nutricionales y de propiedades saludables en los alimentos, atendiendo a sus valores medios, los frutos de majuelo podrían ser considerados como “Fuente de K, Ca y Cu”; los de endrino, como “Fuente de K y Cu”, y los de zarzamora, como “Fuente de Cu y Mn”, por superar el 15% de los valores de referencia marcados por dicho Reglamento (contienen más de 300 mg/100 g de K, 120 mg/100 g de Ca, 0,15 mg/100 g de Cu o 0,3 mg/100 g de Mn, en cada caso).

Tabla 41. Relación entre los elementos minerales en los frutos silvestres estudiados, comparativamente con otras bayas y pequeños frutos y con los frutos convencionales

Frutos silvestres analizados del presente estudio				
	Madroño	Majuela	Endrina	Zarzamora
	<i>(A. unedo L.)</i>	<i>(C. mongyna Jacq.)</i>	<i>(P. spinosa L.)</i>	<i>(R. ulmifolius Schott)</i>
Na/K	4/96	2/98	9/91	14/86
Ca/Mg	78/22	82/18	71/29	65/35
Fe/Cu	88/12	81/19	87/13	81/19
Mn/Zn	15/85	34/66	25/75	79/21
AO*/Ca	58/42=1,38	24/76=0,31	66/34=1,94	56/44=1,27

*AO: ácido oxálico (Datos de Morales y col. (2013) analizados en estas mismas muestras)

Otras bayas y pequeños frutos silvestres y/o cultivados (Souci y col., 2008)										
	Zarzamora	Frambuesa	Arándano	Arándano rojo	Grosella roja	Grosella blanca	Grosella negra	Fresa	Guinda	Cereza dulce
	<i>(R. fruticosus L.)¹</i>	<i>(R. idaeus L.)</i>	<i>(V. myrtillus L.)</i>	<i>(V. vitis-idaea L.)</i>	<i>(R. rubrum L.)</i>	<i>(R. rubrum L.)</i>	<i>(R. nigrum L.)</i>	<i>(Fragaria sp.)</i>	<i>(P. cerasus L.)</i>	<i>(P. avium L.)</i>
Na/K	1/99	1/99	1/99	2/98	1/99	1/99	1/99	1/99	2/98	1/99
Ca/Mg	59/41	57/43	81/19	72/28	69/31	77/23	73/27	59/41	50/50	57/43
Fe/Cu	90/10	92/8	91/9	75/25	87/13	87/13	93/7	93/7	-	78/22
Mn/Zn	84/16	52/48	97/3	58/42	49/51	-	56/44	60/40	-	50/50
AO/Ca	21/79	29/71	-	-	25/75	-	-	46/54	37/63	30/70

¹Sinónimo de *R. ulmifolius*

Frutos convencionales (Souci y col., 2008)											
	Uva	Piña	Plátano	Manzana	Naranja	Pomelo	Mandarina	Limón	Mango	Sandía	Kiwi
Na/K	1/99	1/99	0,3/99,7	1/99	1/99	1/99	1/99	1/99	3/97	1/99	1/99
Ca/Mg	62/38	48/52	18/82	50/50	77/23	73/27	75/25	28/72	40/60	43/57	61/39
Fe/Cu	79/21	87/13	77/23	83/17	78/22	82/18	84/16	78/22	86/14	89/11	89/11
Mn/Zn	60/40	72/28	57/43	30/70	29/71	29/71	38/62	30/70	59/41	28/72	46/54
AO/Ca	40/60	-	-	9/91	-	-	-	-	75/25	-	-

La vitamina C es uno de los nutrientes más interesantes en los frutos de *A. unedo*, que aportan una media de 288 mg/100 g (figura 68); así, con una porción de 30 g (20 g en el caso de las mujeres), se podrían cubrir el total de las RDAs para adultos de esta vitamina, estimada en 90 y 75 mg/día para hombres y mujeres adultos respectivamente. Al compararlos con los frutos convencionales podemos destacar que los madroños superan los valores habituales de otras fuentes dietéticas tradicionalmente consideradas como ricas en esta vitamina, como son los cítricos (naranja con 45 mg/100 g ó limón con 51 mg/100 g), o los kiwis (con 44 mg/100 g) (Souci y col., 2008).

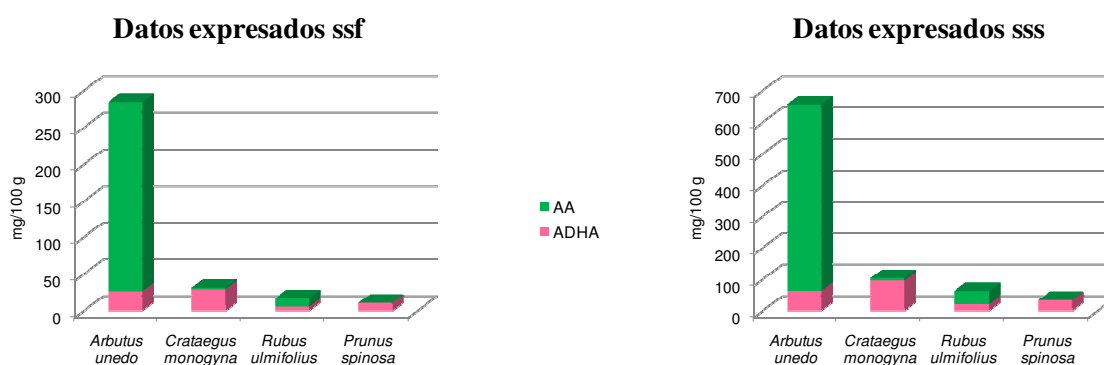


Figura 68. Gráficas comparativas de vitamina C de madroños, majuelas, endrinas y zarzamoras

Los demás frutos estudiados presentaron valores más bajos, aunque siguen siendo interesantes en el caso de los frutos de *C. monogyna* y de *R. ulmifolius*. En el caso de las majuelas (30,3 mg/100 g), 100 g de frutos pueden proporcionar el 34-40% de las RDAs, y en el de las zarzamoras (17,2 mg/100 g), la contribución sería de 19-23% de las RDAs (para hombres y mujeres adultos respectivamente). Por el contrario, la contribución de vitamina C de las endrinas es la más baja de los cuatro frutos estudiados, ya que con 100 g de frutos, solo aportan un 12-15% de las RDAs para hombres y mujeres adultos respectivamente.

Además, hay que señalar que en la mayoría de las tablas de composición de alimentos no hacen distinción entre AA y ADHA, mientras que en este estudio se han cuantificado ambas fracciones, lo cual es importante, pues ambas tienen actividad nutricional aunque es la forma reducida de la vitamina C (AA) la que presenta actividad antioxidante, y además, es la más estable. Por tanto, es de gran interés que la vitamina C en los alimentos se presente como AA preferiblemente al ADHA. La relación de

AA/ADHA en los frutos de *A. unedo* es 91/9, y en los de *R. ulmifolius* de 67/33, y son por tanto destacables con respecto a los de *C. monogyna* y *P. spinosa*, en los que predomina la forma oxidada de la vitamina C (más del 93% de ADHA), y con contenidos totales más bajos (11-17 mg/100 g).

Respecto a los compuestos fenólicos hay que resaltar que muchas bayas se conocen como fuentes ricas en ácidos hidroxicinámico, elagitaninos, glucósidos de flavonoles, antocianinas, flavan-3-oles y proantocianidinas (Määttä-Riihinen y col., 2004). Como ya hemos indicado, los flavonoides predominantes que se encuentran en las mismas son las antocianinas y flavonoles, que se presentan casi exclusivamente en forma glicosilada (Miller y Ruiz-Larrea, 2002; Cho y col., 2004). Estos compuestos pueden estar relacionados con sus actividades biológicas, que muestran una amplia gama de efectos *in vitro*, tales como la protección contra el estrés oxidativo promovido por especies de radicales libres; de ahí sus potenciales efectos como anti-inflamatorios, antialérgicos, antiulcerosos, antibióticos y anticancerígenos, que han sido ampliamente descritos (Bravo, 1998; Fang y col., 2002; Mertz y col., 2007; Česonienė y col., 2009; Flamini y col., 2013). Concretamente algunos autores han indicado la importancia de moléculas presentes en las zarzamoras y en otros alimentos como es la antocianina cianidina 3-glucósido, que muestra actividad quimiopreventiva y anticancerígena (Ding y col., 2006)

Los niveles de compuestos fenólicos totales en los frutos *P. spinosa* y *A. unedo* analizados en este estudio (valores medios 2294 y 1235 mg EAG/100 g respectivamente) se encuentran en el rango más alto o incluso superior a los contenidos de frutos convencionales como la uva negra (76,9 mg/100 g), así como de bayas silvestres y/o cultivadas comunmente consideradas como fuente de compuestos fenólicos, como la grosella negra (620,7 mg/100 g), el saúco negro (1358,7 mg/100 g) o los arándanos rojos (106,1 mg/100 g) (INRA, 2013).

Las principales fracciones de compuestos fenólicos en dos de los cuatro frutos analizados (madroños y zarzamoras) han sido los ácidos fenólicos; en las endrinas, las antocianinas; y los flavonoles los más abundantes en el caso de las majuelas (tabla 42; figura 69).

Los frutos de endrino destacan mucho por sus altos niveles de compuestos fenólicos, mucho mayores que los niveles que presentan los demás frutos, y especialmente de antocianinas (compuesto predominante, la cianidina 3-rutinósido); con

una contribución al total de compuestos fenólicos de un 62%, los ácidos fenólicos con un 32%. En este sentido hay que hacer una mención especial de los frutos de endrino, que presentan niveles de antocianinas de 1,4 g/100 g, muy por encima de la mayoría de los frutos comestibles como se ha comentado. La cianidina 3-rutinósido es la antocianina mayoritaria en los frutos de endrino, como ocurre en la cereza dulce, aunque en otros frutos pequeños y frutos comunes se presenta como mayoritaría la cianidina 3-glucósido (INRA, 2013).

Los frutos de madroño también presentan altos niveles de antocianinas (compuesto predominante, la cianidina 3-glucósido) (figura 69) y junto con los ácidos fenólicos contribuyeron en proporciones similares al total de compuestos fenólicos. Por el contrario, los frutos de majuelo y zarzamora poseen valores más bajos de compuestos fenólicos, y son en éstos los ácidos fenólicos los mayoritarios (compuesto predominante, el ácido gálico en ambos) con una contribución media de 68% al total de compuestos fenólicos. Los frutos de zarzamora de este estudio contienen valores de antocianinas similares a otros frutos del mismo género, sin embargo los valores de ácidos fenólicos son muy superiores al resto de frutas convencionales silvestres o cultivadas como la uva verde (10,9 mg/100 g), y pequeños frutos como la grosella negra (65,7 mg/100 g) o la frambuesa (49,97 mg/100 g) (Russell y col., 2009; INRA, 2013).

De los cuatro frutos estudiados los mayores niveles de flavonoles se encontraron en frutos de *C. monogyna* (compuesto predominante, la quercetina 3,4-diglucósido) (figura 69). Los frutos de majuelo fueron los que presentaron más flavonoles en nuestro estudio (187,2 mg ER/100 g), valores muy superiores a otras frutas convencionales e incluso superiores a pequeños frutos como el saúco negro (42,0 mg/100 g) o la frambuesa negra (19,0 mg/100 g). Esta misma tendencia se pone de manifiesto en el estudio de Cámara y col. (2011), que muestra como principal familia de compuestos fenólicos a los flavonoles, en varias frutas tipo pomo tales como la pera, manzana, uva, tomate y principalmente antocianinas en otras bayas (moras, fresas, arándanos, frutos rojos) al igual que ocurre en los frutos de este estudio. Los derivados de la quercetina fueron los flavonoles más abundantes en casi todas las frutas, mientras que los derivados de cianidina fueron las antocianinas que más predominaron (tabla 42). La quercetina, por ejemplo, es el flavonoide presente en mayor cantidad en la mayoría de las dietas.

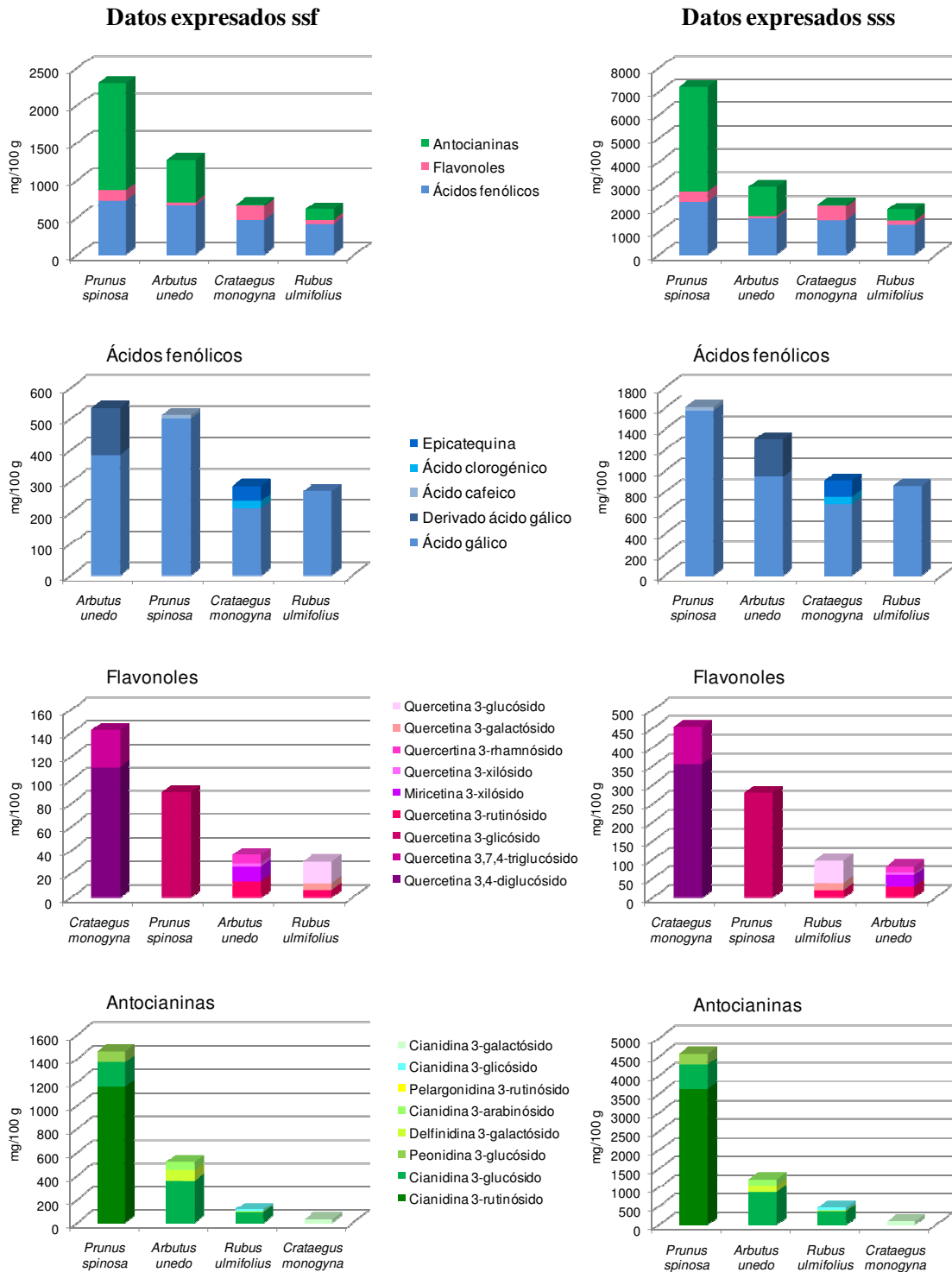


Figura 69. Gráficas comparativas de compuestos fenólicos de madroños, majuelas, endrinas y zarzamoras

Tabla 42. Contenidos de compuestos fenólicos en los frutos silvestres de este estudio, pequeños frutos y frutos convencionales (mg/100 g ssf)

Frutos silvestres analizados	Total	ÁCIDOS FENÓLICOS	Total	FLAVONOLES	Total	ANTOCIANINAS
		Compuestos mayoritario		Compuestos mayoritario		Compuestos mayoritario
Madroño	667,9	ácido gálico: 383,89	37,8	quercetina 3-rutinósido: 13,40	566,9	cianidina 3-glucósido: 355,98
Majuelo	466,5	ácido gálico: 212,94	187,2	quercetina 3,4-diglucósido: 110,69	27,2	cianidina 3-galactósido: 27,10
Endrino	728,8	ácido gálico: 500,05	134,0	quercetina 3-glicósido: 89,56	1431	cianidina 3-rutinósido: 1155,87
Zarzamora	414,3	ácido gálico: 268,72	51,4	quercetina 3-glucósido: 18,18	141,8	cianidina 3-glucósido: 86,73
Peq. frutos silvestres y/o cultivados						
Frambuesa negra (<i>R. occidentalis</i> L.)	38	ácido elágico: 38	19,0	quercetina 3-rutinósido: 19	-	-
Frambuesa (<i>R. idaeus</i> L.)¹	49,97	ácido gálico: 26,04	-	-	-	-
(<i>Rubus</i> sp.)	57,4	ácido elágico: 43,67	12,8	quercetina 3-galactósido: 4,1	172,59	cianidina 3- glucósido: 138,72
Sáuco negro (<i>Sambucus nigra</i> L.)	-	-	42,0	quercetina: 42,00	1316,65	cianidina 3- glucósido: 794,13
Arándano (<i>Vaccinium myrtillus</i> L.)	2,90	ácido ferúlico: 2,3	1,27	quercetina: 1,27	-	-
Arándano rojo (<i>V. vitis-idaea</i> L.)	14,3	ácido cafeico: 6,34	31,5	quercetina 3- galactósido: 13,22	60,21	cianidina 3- galactósido: 48,69
Grosella roja (<i>Ribes rubrum</i> L.)	3,01	ácido 4-hidroxibenzoico 4-glucósido: 1,03	0,77	quercetina 3-rutinósido: 0,44	33,1	cianidina 3-xilosil-rutinósido: 11,22
Grosella blanca (<i>Ribes rubrum</i> L.)	0,67	ácido p-cumárico 4-glucósido: 0,67	0,86	quercetina 3-rutinósido: 0,7	-	-
Grosella negra (<i>Ribes nigrum</i> L.)	14,8/ 65,7*	ácido 3-cafeoilquínico: 4,3/ ácido gálico: 20,98*	13,7	quercetina 3-rutinósido: 4,65	592,2	delfinidina 3-rutinósido: 304,91
Fresa (<i>Fragaria</i> L.)	12,7	p-cumaroil glucosa: 4,36	2,32	quercetina 3-glucurónido: 1,74	73	pelargonidina 3-glucósido: 47,14
Fresón (<i>Fragaria ananasa</i> L.)*	42,5	ácido gálico: 17,13	-	-	-	-
Guinda (<i>Prunus cerasus</i> L.)	42,4	ácido 3-cafeoilquínico: 19,1	-	-	54,4	cianidina 3-glucosil-rutinósido: 43,63
Cereza dulce (<i>Prunus avium</i> L.)	87,8	ácido 3-cafeoilquínico: 44,71	-	-	171,4	cianidina 3-rutinósido: 143,27
Frutos convencionales						
Uva negra	1,68	ácido cafeoil tartárico: 1,13	3,08	quercetina 3-glucurónido: 2,15	72,1	malvidina 3- glucósido: 39,23
Uva verde	10,9	ácido trans cafeoil tartárico: 5,23	2,49	quercetina 3-glucurónido: 1,5	-	-
Naranja	-	-	0,1	Kaempferol: 0,1	-	-
Pomelo	0,04	ácido ferúlico: 0,01	-	-	-	-
Limón	-	-	0,37	-	-	-

Fuente: Phenol-Explorer (INRA, 2013),

¹Rusell y col. (2009)

Aunque no hay establecida una RDA para los polifenoles, Soto-Vaca y col. (2012) han indicado una ingesta media de 1058 mg/día para los hombres y 780 mg/día para las mujeres, de los cuales la mitad de ellos deberían ser hidroxicinamatos, 20-25% flavonoides totales y aproximadamente un 1% antocianinas. Tomando este valor como referencia se puede afirmar que los frutos estudiados representarían una contribución interesante a la ingesta de polifenoles, cubriéndose con 100 g de frutos de majuelo y zarzamora, más de la mitad de dicha ingesta, y con los de madroño y especialmente los de endrino, más del 100 y 200% respectivamente de la misma. En este último caso, hay que señalar que se necesitaría ingerir aproximadamente 46 g de endrinas para alcanzar la ingesta media diaria de compuestos fenólicos de los adultos (en el caso de las mujeres, sería suficiente con 34 g de endrinas), siendo por tanto estos frutos, la mejor fuente de compuestos fenólicos de todos los frutos presentados en este trabajo.

Los resultados de capacidad antioxidante, medida por el método de Folin-Ciocalteu, obtenidos en el presente estudio revelaron un potencial antioxidante muy elevado en los frutos de *P. spinosa* (1851-3825 mg EAG/100 g), aproximadamente el doble que para los otros tres frutos estudiados, los cuales se movieron en un rango de entre 449 a 1974 mg EAG/100 g. El hecho de presentar mayores valores de actividad antioxidante por el método de Folin-Ciocalteu puede atribuirse a que dicho método se encuentra altamente influenciado por el contenido de compuestos fenólicos en las muestras, que es mucho mayor en los frutos de endrino que en los demás frutos estudiados. Los frutos de *P. spinosa* y los de *A. unedo* muy ricos en compuestos fenólicos, fueron los que presentaron mayor actividad antioxidante, medida por el método de Folin-Ciocalteu; por el contrario, la actividad antioxidante fue más baja en los frutos frescos de *C. monogyna*, por todos los métodos ensayados, esto puede estar relacionado con sus bajos niveles de vitamina C y de compuestos fenólicos. Este comportamiento se mantiene cuando los resultados se expresan sobre sustancia seca como se puede observar en la figura 70. Estos resultados, correspondientes a actividad antioxidante en fase acuosa, coinciden con los reseñados por otros autores sobre actividad antioxidante en fase lipófila y muestran una mayor actividad antioxidante los frutos de *P. spinosa* y *A. unedo* respecto a majuelas y zarzamoras (Morales y col., 2013).

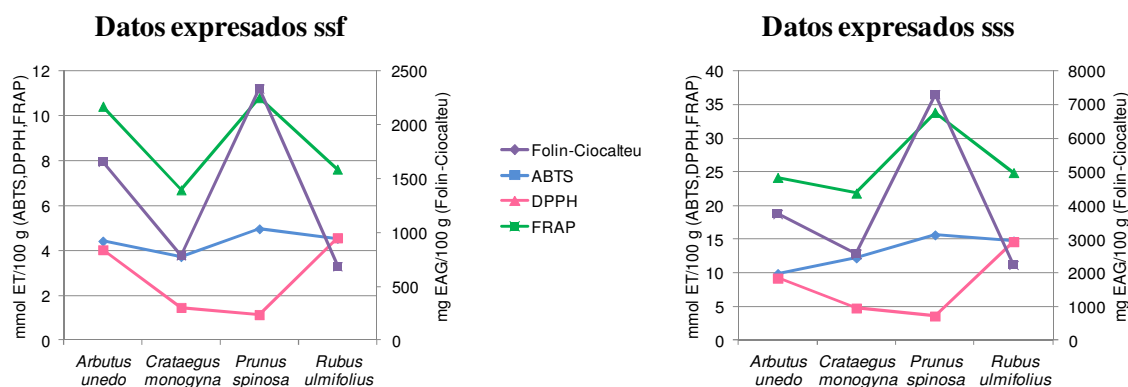


Figura 70. Gráficas comparativas de la actividad antioxidante de de madroños, majuelas, endrinas y zarzamoras

Como se ha indicado, todos los frutos de este estudio mostraron valores superiores de capacidad antioxidante (medida por el método Folin-Ciocalteu), que los valores obtenidos en otros frutos como los arándanos (*Vaccinium myrtillus* L.) con 670 mg EAG/100 g, también distintos cultivares del género *Vaccinium* (arándanos) (270,0-929,6 mg/100 g), o las grosellas negras con 763,0 mg EAG/100 g (Sellappan y col., 2002; Marinova y col., 2005; Česonienė y col., 2009). Sin embargo, en otros estudios, como el de Pantelidis y col. (2007) aparecen valores más altos en distintos cultivares del género *Rubus* y del género *Ribes*, ricos en compuestos fenólicos, que presentan el mayor valor en unos híbridos de *R. idaeus* x *R. fruticosus*, con 2611 mg EAG/100 g de peso seco, valores entre los que se encontrarían los frutos de *R. ulmifolius* de este estudio.

En cuanto a los otros métodos aplicados para valorar la capacidad antioxidante (ABTS⁺⁺, DPPH[•] y FRAP) arrojaron valores menos dispares entre los frutos, y existen menos diferencias al comparar los estudios de otros autores. Es importante indicar que existen importantes limitaciones a la hora de comparar los resultados de capacidad antioxidante debidas a los distintos tipos de ensayos (distintas condiciones) así como por las diferentes formas de expresar los resultados. A menudo los datos en la bibliografía científica se encuentran expresados en EC₅₀ lo que únicamente permite comparar valores relativos (Ganhão y col., 2010; Barros y col., 2011).

Los frutos de *P. spinosa*, seguidos por los de *A. unedo* fueron los que mostraron valores medios más altos en cuanto al método FRAP (10,81 y 10,43 mmol ET/100 g respectivamente). Serçe y col. (2010) publicaron valores de capacidad antioxidante medida por el método FRAP para frutos recogidos de *A. unedo* de la región Mediterránea

de Turquía de 2,66 mmol ET/100 g, una menor capacidad antioxidante en comparación con las distintas muestras de madroño presentadas en este trabajo.

Nuevamente, fueron los frutos de *P. spinosa*, seguidos por los de *R. ulmifolius* y los de *A. unedo*, los que alcanzaron valores medios más altos por el método ABTS^{•+} (5,08, 4,81 y 4,48 mmol ET/100 g respectivamente). Ganhão y col. (2010) publicaron valores de capacidad antioxidante medidos por el método ABTS^{•+} en el rango de nuestro estudio en los frutos de *P. spinosa* (0,71 a 5,51 mM ET/100 g) y *R. ulmifolius* (4,43 y 12,21 mM ET/100 g) y valores ligeramente superiores para los frutos de *A. unedo* (5,03 a 6,57 mM ET/100 g) así como para los frutos de *C. monogyna* (5,68 a 19,66 mM ET/100 g). Por otro lado, los frutos de *R. ulmifolius* y *A. unedo* han sido los que llegaron a alcanzar valores medios más altos por el método DPPH[•] (4,65 y 4,03 mmol ET/100 g).

En todos los casos, los valores de capacidad antioxidante son altos y por ello, los frutos silvestres estudiados podrían ser considerados como interesantes fuentes de antioxidantes de origen natural, para poder ser utilizados en la elaboración de alimentos funcionales o suplementos dietéticos. De hecho, el interés en los beneficios de la incorporación de los frutos de madroño y de zarzamora o de sus extractos de frutas en los yogures, pasteles y rellenos, cereales o productos cárnicos ya se ha descrito (Alarcão-E-Silva y col., 2001; Ganhão y col., 2010). Dichos extractos podrían ser utilizados para alargar la vida útil de los alimentos, para mejorar sus propiedades beneficiosas, o también como fuentes de nuevos colores y sabores en la industria alimentaria. Todo ello, sin perder de vista su uso tradicional (estado fresco), que sería el que más preservaría el potencial de estos alimentos.

12.1. Estudio de componentes principales

Para completar la comparación entre frutos, se ha llevado a cabo un estudio de componentes principales.

El estudio de componentes principales se ha realizado de todos los frutos silvestres teniendo en cuenta todos los parámetros caracterizados en los mismos: humedad, carbohidratos disponibles totales, fibra total, fibra soluble, fibra insoluble, proteínas, grasa, cenizas, energía, azúcares totales, fructosa, glucosa, sacarosa, macroelementos minerales (K, Na, Ca, Mg) y microelementos minerales (Fe, Cu, Mn, Zn), compuestos bioactivos (vitamina C total, AA, ADHA, fenoles totales por HPLC, ácidos fenólicos, flavonoles y antocianinas) y los cuatro métodos empleados para determinar la capacidad antioxidante (Folin-Ciocalteu, ABTS^{•+}, DPPH[•] y FRAP).

La aplicación de un análisis de componentes principales clásico permitió reducir la estructura multidimensional de los datos a un mapa tridimensional que explicaba el 100% del total de la varianza (43,449% del primer componente, 31,504% del segundo componente y 25,047% del tercero). De esta forma, para una correcta interpretación de la variabilidad de los datos, se requiere la consideración de los tres primeros componentes principales como se muestra en la tabla 43.

Tabla 43. Porcentaje de la variación total explicada por cada “componente principal”

Número	Autovalor	Porcentaje de la varianza	Porcentaje acumulado
1	13,9038	43,449	43,449
2	10,0813	31,504	74,953
3	8,01493	25,047	100,000
4	1,10866E-15	0,000	100,000
5	9,94092E-16	0,000	100,000
6	8,30325E-16	0,000	100,000

En la tabla 44 se recoge la participación de cada variable analizada en los tres componentes principales seleccionados, indicándose en negrita aquellos valores más significativos.

Tabla 44. Participación de cada parámetro estudiado en los componentes principales

Parámetros	Componentes		
	1	2	3
Humedad	0,262576	0,0270901	-0,065118
Carbohidratos disponibles totales	-0,265612	-0,0423165	-0,0114059
Fibra total	-0,257927	0,0157108	0,0951388
Fibra soluble	-0,0305601	0,284484	0,146118
Fibra insoluble	-0,25664	-0,0794634	0,0506727
Proteínas	0,0752615	-0,263752	-0,165653
Grasa	-0,140762	0,169064	0,233332
Energía	-0,266316	-0,0359269	0,0104189
Azúcar total	-0,194676	-0,185386	-0,125675
Fructosa	-0,238405	0,0129254	-0,161122
Glucosa	0,231151	-0,0619788	0,165067
Sacarosa	-0,0813706	-0,0199436	-0,335829
Cenizas	0,18962	0,0879456	0,229489
Na	0,125781	-0,265777	-0,0920517
K	0,189351	-0,0974233	0,225016
Ca	0,101133	0,288918	0,0450581
Mg	0,126632	0,176437	-0,240403
Cu	0,201569	-0,135657	-0,176459
Fe	0,095413	-0,294293	0,00613401
Mn	0,0602512	-0,0057072	-0,344135
Zn	-0,259199	0,0750677	0,0336494
Vitamina C total	-0,262618	0,0301938	0,0630774
Ácido ascórbico	-0,265606	0,0113955	0,047159
Ácido dehidroascórbico	-0,0982748	0,221209	0,215555
Fenoles totales HPLC	0,0134394	-0,253535	0,20881
Ácidos fenólicos	-0,0911356	-0,203584	0,241303
Flavonoles	0,197031	0,10651	0,207734
Antocianinas	0,00856773	-0,272736	0,176289
Folin-Ciocalteu	-0,0451019	-0,240404	0,220327
ABTS^{•+}	-0,0163057	-0,312949	-0,0334599
DPPH[•]	-0,164535	0,00836386	-0,278777
FRAP	-0,124989	-0,247775	0,142992

Por su parte, en la tabla 45 se indica la participación de cada componente principal en las distintas especies de frutos silvestres estudiados.

Tabla 45. Participación de los componentes principales en cada fruto silvestre estudiado

Etiqueta	Componentes		
	1	2	3
<i>Arbutus unedo</i> L.	-5,50759	0,153225	0,727286
<i>Crataegus monogyna</i> Jacq.	2,38169	3,98401	1,46447
<i>Prunus spinosa</i> L.	2,20315	-3,77004	1,98384
<i>Rubus ulmifolius</i> Schott	0,922748	-0,367195	-4,17559

Como se puede observar, el primer componente principal está caracterizado (altamente correlacionado) por las siguientes variables: humedad, glucosa, cobre y flavonoles (positivamente); y con los CDT, la fibra total y la fibra insoluble, la energía, los azúcares totales, la fructosa, el zinc, la vitamina C total y el ácido ascórbico (negativamente).

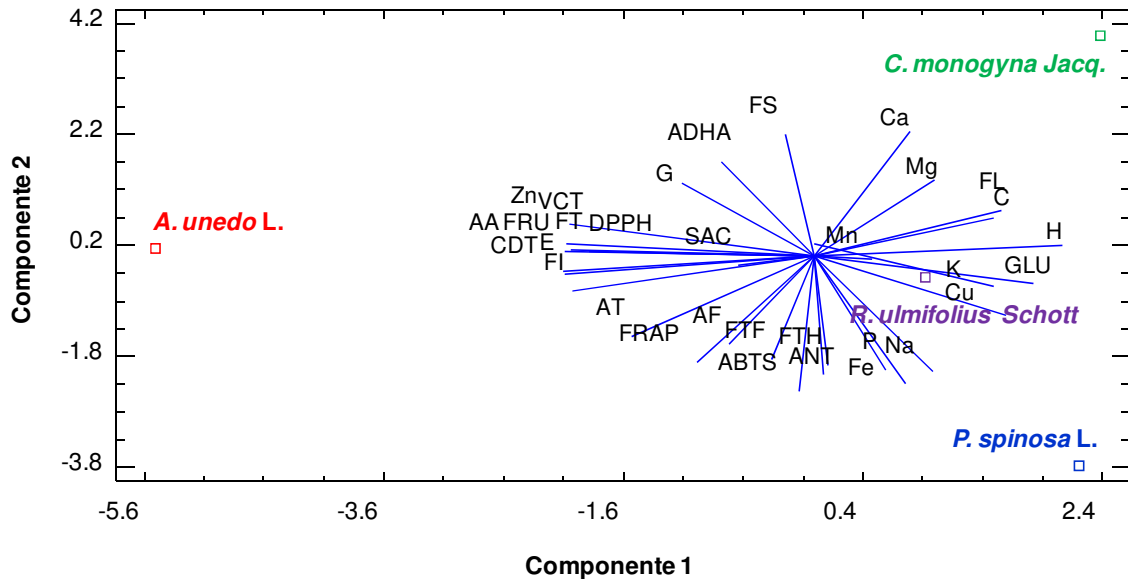
El segundo componente está definido positivamente por las variables: fibra soluble, calcio, magnesio y ácido dehidroascórbico positivamente; y con las proteínas, el sodio, el hierro, los fenoles totales por HPLC, las antocianinas, y los métodos de capacidad antioxidante Folin-Ciocalteu, ABTS^{•+} y FRAP, con correlación negativa.

El tercer componente está caracterizado positivamente por la grasa, cenizas, potasio, ácido dehidroascórbico, ácidos fenólicos y el método de capacidad antioxidante Folin-Ciocalteu; y negativamente por la sacarosa, el magnesio, el manganeso y el método de capacidad antioxidante DPPH[•].

Los dos primeros componentes, que son los que más influyen en la variación de las especies analizadas, se encuentran representados en la figura 71. En ella podemos observar que los frutos de las cuatro especies estudiadas se separan claramente unas de otras. Así, zarzamoras, majuelas y endrinas, todos ellos de la familia Rosaceae, se sitúan en la parte positiva del primer componente principal, y por tanto, se caracterizan por un mayor contenido de humedad, cenizas, glucosa, potasio, cobre y flavonoles, así como por contenidos bajos de energía, CDT, fibra total, fibra insoluble, zinc y vitamina C (AA). Estos tres frutos se diferencian entre sí en el segundo componente principal: los de *C. monogyna* están caracterizados positivamente por dicho componente, lo que significa mayores contenidos de fibra soluble, grasa, calcio, magnesio y ADHA, y bajos contenidos de proteínas, sodio, hierro, compuestos fenólicos totales, antocianinas y capacidad antioxidante por los métodos Folin-Ciocalteu, ABTS^{•+} y FRAP. Por el contrario, los de *P. spinosa*, al estar caracterizados negativamente por el segundo componente principal, presentará niveles altos de compuestos fenólicos, antocianinas y actividad antioxidante. Los frutos de *R. ulmifolius* se encuentran en la zona intermedia con respecto a este segundo componente.

Por su parte, los frutos de *A. unedo*, que pertenecen a la familia Ericaceae, se sitúan en la zona izquierda de la figura, correlacionados negativamente con respecto al primer componente, y por tanto se caracterizan por altos niveles de CDT, energía, fibra total, fibra insoluble, zinc y vitamina C (AA), y bajos de humedad, cenizas, glucosa,

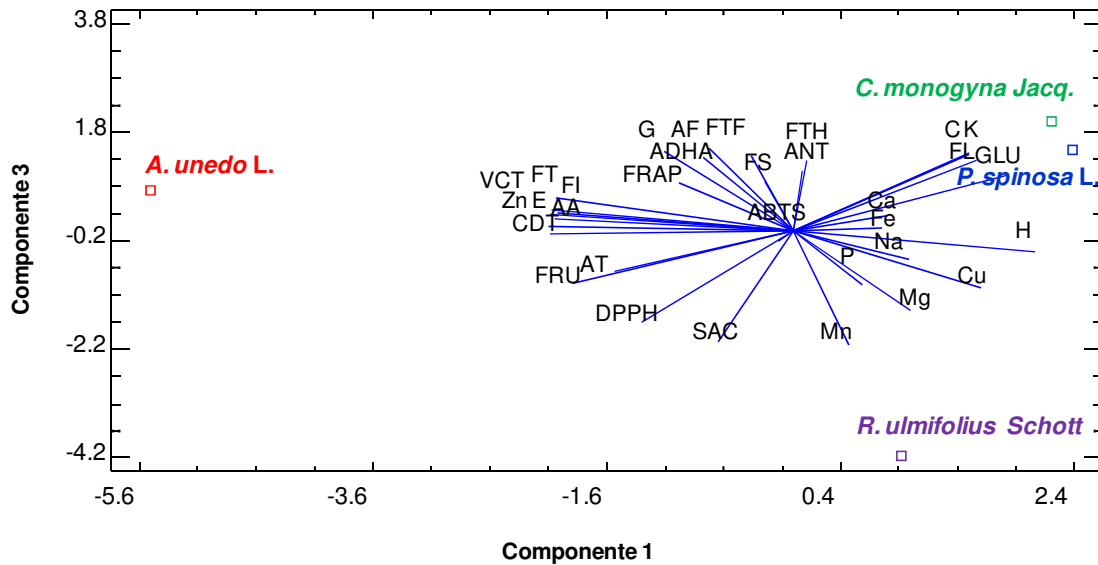
potasio, cobre y flavonoles. Respecto al segundo componente se sitúa, en la zona intermedia, característica que comparte con las zarzamoras.



H (humedad); CDT (carbohidratos disponibles totales); FT (fibra total); FS (fibra soluble); FI (fibra insoluble); P (proteínas); G (grasa); E (energía); AT (azúcar total); FRU (fructosa); GLU (glucosa); SAC (sacarosa); C (cenizas); VCT (vitamina C total); AA (ácido ascórbico); ADHA (ácido dehidroascórbico); FTH (fenoles totales HPLC); AF (ácidos fenólicos); FL (flavonoles); ANT (antocianinas); FTF (fenoles totales Folin-Ciocalteu)

Figura 71. Superposición de las distintas variables y frutos en el plano. Análisis global de los parámetros estudiados

En lo que respecta al tercer componente (figura 72), se puede señalar que los frutos de *R. ulmifolius*, son los más influenciados por el mismo (de forma negativa), lo que implica un mayor contenido de sacarosa, magnesio, manganeso y capacidad antioxidante por el método DPPH*, y un menor contenido de grasa, cenizas, potasio, ADHA, ácidos fenólicos y mayor capacidad antioxidante por el método Folin-Ciocalteu que los demás frutos (tabla 44).



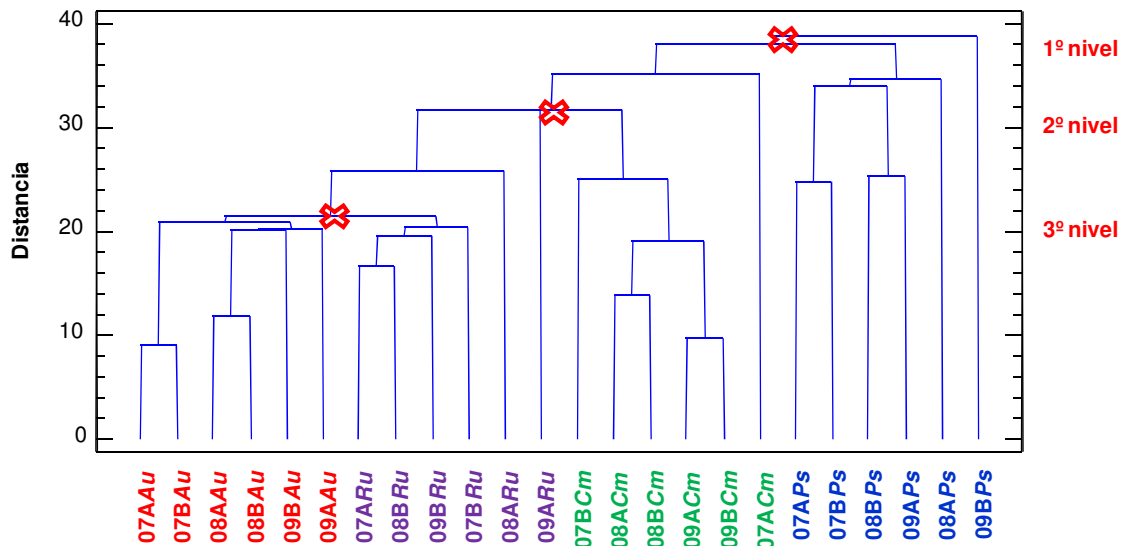
H (humedad); CDT (carbohidratos disponibles totales); FT (fibra total); FS (fibra soluble); FI (fibra insoluble); P (proteínas); G (grasa); E (energía); AT (azúcar total); FRU (fructosa); GLU (glucosa); SAC (sacarosa); C (cenizas); VCT (vitamina C total); AA (ácido ascórbico); ADHA (ácido dehidroascórbico); FTH (fenoles totales HPLC); AF (ácidos fenólicos); FL (flavonoles); ANT (antocianinas); FTF (fenoles totales Folin-Ciocalteu)

Figura 72. Superposición de las distintas variables y frutos en el plano. Análisis global de los parámetros estudiados

12.2. Estudio “Cluster”

Para evaluar las posibles relaciones existentes entre las distintas especies de frutos silvestres estudiadas también se ha llevado a cabo el análisis de tipo “cluster” que considera los valores medios (expresados sss) obtenidos para cada parámetro en cada una de las especies estudiadas.

Los clusters son grupos de observaciones con características similares. El procedimiento aplicado ha sido una clasificación jerárquica aglomerativa que sigue el criterio de Ward (Everitt, 1980) y permitió obtener el dendograma reflejado en la figura 73. Este procedimiento ha creado un cluster de las 4 especies de frutos silvestres estudiados en las tres temporadas y en las dos localidades de recogida distintas mediante el método vecino más cercano (una sola unión).



07 (temporada 2007); 08 (temporada 2008); 09 (temporada 2009); A (localidad A); B (localidad B); Au (*Arbutus unedo*); Ru (*Rubus ulmifolius*); Cm (*Crataegus monogyna*); Ps (*Prunus spinosa*)

Figura 73. Dendrograma de los frutos silvestres estudiados con respecto a los parámetros analizados

Los resultados obtenidos de este estudio están en consonancia con los del PCA (análisis de componentes principales), anteriormente comentados. Como se puede observar en el dendrograma (figura 73), se han establecido tres niveles distintos de separación, agrupándose todas las muestras analizadas de forma que se diferencian muy claramente las cuatro especies, lo cual indica que cada una de ellas está caracterizada por unos parámetros de composición diferentes, como ya se ha corroborado en el estudio anterior de PCA.

En el primer nivel claramente se separan las muestras de *P. spinosa* del resto de los frutos estudiados, lo que significa que es la especie que menos características en común tiene con las demás, dada la distancia que los separa del resto. Si relacionamos este hecho con el estudio de PCA, se observa que dicho fruto se sitúa en el extremo inferior derecho del gráfico (figura 71), correlacionado fuertemente con el primer componente principal lo que implica niveles altos de compuestos fenólicos, antocianinas y actividad antioxidante.

En un segundo nivel de agrupación, se separan los frutos de *C. monogyna* de los de *R. ulmifolius*, que en la figura 71 del apartado de componentes principales se situaron en el extremo superior derecho del gráfico, correlacionados fuertemente con el primer y segundo componente principal. Esto podría relacionarse con los contenidos de fibra soluble, calcio y ADHA en los frutos de *C. monogyna* (3,18 g/100 g, 182 mg/100 g y 224

28,3 mg/100 g, respectivamente), y los niveles de magnesio de los frutos de *R. ulmifolius* (42,96 mg/100 g) (tabla 37 y 39).

Posteriormente, en el tercer nivel se separan los frutos de *R. ulmifolius* de los de *A. unedo* situándose los madroños (familia Ericaceae) a la izquierda del dendograma, mientras que el resto de los frutos de majuelo, endrino y zarzamora (todos ellos de la familia Rosaceae) se sitúan en la parte derecha del mismo. Majuelas, endrinas y zarzamoras comparten ciertas similitudes en cuanto a composición (mayor contenido de glucosa, cobre y flavonoles) comparativamente con los de madroños, (mayor contenido de fibra, azúcar total, fructosa, zinc, vitamina C y AA), en consonancia con el primer componente del estudio de PCA y con los datos analíticos obtenidos.

V. CONCLUSIONES

A) Composición y valor nutritivo

1. El cociente CDT/fibra en todos los frutos estudiados es más favorable a la fibra que en otros frutos convencionales (>40% del total de carbohidratos). Los madroños destaca por su mayor contenido de CDT (mayor valor calórico).

2. Todos ellos, y especialmente los frutos de madroño, pueden ser considerados como muy buenas fuentes de fibra en la dieta al cubrir más del 32% de las recomendaciones diarias de fibra con una ración de 100 g. Se observa un predominio de la fibra insoluble sobre la fibra soluble (16-18%) diferenciándose, respecto a los demás, los frutos del majuelo donde la fibra soluble fue del (26%).

3. Aunque el contenido de azúcares totales es similar entre todos los frutos, el contenido de fructosa es muy superior en los frutos de madroño seguidos por los de zarzamora, lo que repercute en el mayor dulzor de éstos respecto a los de majuelo y endrino. Cada especie presenta un perfil de azúcares solubles diferente: en las zarzamosas, glucosa y fructosa se reparten en partes iguales; en los madroños, predomina la fructosa; en las majuelas y endrinas, predomina la glucosa.

4. En cuanto al contenido de elementos minerales cabe destacar lo siguiente:

- La zarzamora presentó un perfil diferente respecto a los otros frutos. La relación Na/K está más desplazada hacia el Na y en la relación Mn/Zn se observa un claro predominio del Mn, al contrario que en los otros frutos estudiados.
- Zarzamosas y majuelas tienen un contenido más alto de Mg que la mayoría de los frutos convencionales, y éstas últimas presentaron contenidos muy elevados de Ca frente a otros frutos.
- El Fe es el microelemento mayoritario en todos los frutos estudiados, y su contenido es más elevado en las endrinas que en los madroños y majuelas.
- Los valores medios de minerales encontrados en los frutos estudiados reflejan que, según lo establecido en el Reglamento (UE) N° 1169/2011 del Parlamento Europeo y del Consejo de 25 de octubre de 2011 sobre la información alimentaria facilitada al consumidor, las zarzamosas pueden ser consideradas como fuente de Cu y especialmente de Mn; las majuelas, de K, Ca y Cu y las endrinas, de K y Cu.

B) Contenido de compuestos bioactivos

5. El AA predomina sobre el ADHA en los madroños y zarzamoras (>67% AA del total de vitamina C) mientras que ocurre a la inversa en las majuelas y endrinas (>93% ADHA del total de vitamina C). De entre los cuatro frutos estudiados se pueden destacar a las majuelas (30 mg/100 g) y especialmente a los madroños (288 mg/100 g) pudiéndose considerar como una excelente fuente de vitamina C, en la dieta.

6. Las endrinas y los madroños son muy ricos en compuestos fenólicos y particularmente en antocianinas (1431 y 567 mg/100 g respectivamente); dentro de esta fracción el compuesto mayoritario es: cianidina-3-rutinósido y cianidina-3-glucósido, respectivamente. Las endrinas se han revelado, por tanto, como una fuente extraordinaria de antocianinas. En las majuelas, por el contrario destacan los flavonoles por su alto contenido con respecto al resto de frutos estudiados.

C) Capacidad antioxidante

7. El alto contenido de compuestos bioactivos presentes en los frutos silvestres analizados (especialmente en endrinas y madroños) hace que su capacidad antioxidante (medida por cuatro métodos distintos) sea comparable e incluso a veces superior a las de otros frutos considerados como potentes antioxidantes, como los arándanos y las grosellas.

8. Existen en muchos casos, correlaciones estadísticamente significativas que relacionan de forma directa la presencia de fibra y elementos minerales en los frutos estudiados (atribuible a la retención de algunos minerales en las estructuras que forman las paredes celulares de las plantas), así como de fibra y compuestos fenólicos (también frecuentemente asociados en los alimentos). Asimismo, se aprecian correlaciones positivas entre el contenido de vitamina C y compuestos fenólicos, lo que refleja un posible efecto protector de dichos compuestos entre sí en estos tejidos vegetales, al preservarse mutuamente de la oxidación.

9. De entre los métodos de medida de capacidad antioxidante utilizados, se observa que el DPPH[•] mide fundamentalmente la capacidad antioxidante de aquellos frutos con mayor contenido en AA, mientras que Folin-Ciocalteu, ABTS^{•+} y FRAP parecen relacionarse más con la presencia de compuestos fenólicos en los frutos.

D) Conclusión final

10. Con este trabajo se contribuye a demostrar que los frutos silvestres estudiados son importantes fuentes naturales de nutrientes y compuestos bioactivos, bien sea consumidos en su forma tradicional (estado fresco), como ingredientes adicionados en otros alimentos funcionales, o como suplementos dietéticos. Asimismo, los extractos de estos frutos podrían ser utilizados para alargar la vida útil de otros alimentos, para mejorar sus propiedades beneficiosas, o también como fuentes de nuevos colores y sabores en la industria alimentaria.

Este trabajo viene a completar la escasa información existente en estos frutos silvestres, lo que hace posible su inclusión en Tablas de Composición de Alimentos, así como ofrecerlos como alternativa saludable para su incorporación en la dieta habitual, lo que contribuiría a revalorizarlos como alimento tradicional.

VI. BIBLIOGRAFÍA

- Alarcão-E-Silva, M.L.C.M.M., Leitão, A.E.B., Azinheira, H.G., Leitão, M.C.A. (2001). The arbutus berry: Studies on its color and chemical characteristics at two mature stages. *Journal of Food Composition and Analysis*. 14, 27-35.
- Allane, T., Benamara, S. (2010). Activités antioxydantes de quelques fruits communs et sauvages d'Algérie. Antioxydant activities of some common and wild fruits from Algeria. *Phytothérapie*. 8, 171–175.
- Alonso Aperte, E., Varela Moreiras, G., Silvestre Castelló, D. (2011). ¿Es posible la dieta mediterránea en el siglo XXI?. *International Marketing & Communication*, S.A. Madrid.
- American Association of Cereal Chemists (AACC). (2001). The definition of dietary fiber. *Cereal Foods World*. 46, 112-126.
- Aranda Ramírez, P., Aparicio García-Molina, V.A. (2013). Proteínas. En: Libro blanco de la nutrición en España. Varela Moreiras, G. (Ed.). Fundación Española de la Nutrición (FEN). Pp. 125-133.
- Arella, F., Deborde, J.L., Bourguignon, J.B., Hasselmann, C. (1997). Application de la chromatographie en phase liquid haute performance à la détermination de l'acide L-ascorbique et de la vitamine C totale dans les aliments. Étude interlaboratoire. *Annales des Falsifications de l'Expertise Chimique*. 90, 217-233.
- Arranz, S., Silván, J.M., Saura-Calixto, F. (2010). Non extractable polyphenols, usually ignored, are the major part of dietary polyphenols: A study on the Spanish diet. *Molecular Nutrition & Food Research*. 54 (11), 1646-16-58.
- Arroyo, P. (2008). La alimentación en la evolución del hombre: Su relación con el riesgo de enfermedades crónico degenerativas. Fondo Nestlé para la Nutrición; Fundación Mexicana para la Salud, México, D. F., México. 65, 431-440.
- Ayaz, F.A., Kucukislamoglu, M., Reunanen, M. (2000). Sugar, non-volatile and phenolic acids composition of strawberry tree (*Arbutus unedo* L. var. *ellipsoidea*). *Fruits Journal of Food Composition and Analysis*. 13, 171-177.
- Barros, L., Carvalho, A.M., Morais, J.S., Ferreira, I.C.F.R. (2010). Strawberry-tree, blackthorn and rose fruits: Detailed characterisation in nutrients and phytochemicals with antioxidant properties. *Food Chemistry*. 120, 247-254.

- Barros, L., Carvalho, A.M., Ferreira, I.C.F.R. (2011). Comparing the composition and bioactivity of *Crataegus monogyna* flowers and fruits used in folk medicine. *Phytochemical Analysis*. 22, 181-188.
- Belitz, H.D., Grosch, W. (1997). *Química de los alimentos*. 2ª edición. Acribia. Zaragoza.
- Beltrán, B., Estévez, R., Cuadrado, C., Jiménez, S., Olmedilla Alonso, B. (2012). Base de datos de carotenoides para valoración de la ingesta dietética de carotenos, xantofilas y de vitamina A; utilización en un estudio comparativo del estado nutricional en vitamina A de adultos jóvenes. *Nutrición Hospitalaria*. 27 (4), 1334-1343.
- Benzie, I.F.F., Strain, J.J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: The FRAP assay. *Analytical Biochemistry*. 239 (1), 70-76.
- Blanco-Rojo, R., Pérez-Granados, A.M., Toxqui, L., González-Vizcayno, C., Delgado, M.A., Vaquero, M.P. (2011). Efficacy of a microencapsulated iron pyrophosphate-fortified fruit juice: a randomised, double-blind, placebo-controlled study in Spanish iron-deficient women. *British Journal of Nutrition*. 105, 1652-1659.
- Bobinaitė, R., Viškelis, P., Venskutonis, P.R. (2012). Variation of total phenolics, anthocyanins, ellagic acid and radical scavenging capacity in various raspberry (*Rubus* spp.) cultivars. *Food Chemistry*. 132, 1495-1501.
- Boskou, D. (2012). Mediterranean food products: research and development. *CIHEAM, MediTERRA*, 265-282.
- Botella, M.A., Obón, C., Egea, I., Romojaro, F., Pretel, M.T. (2007). Propiedades físico-químicas y antioxidantes de frutos recolectados tradicionalmente en la provincia de Albacete. *Actas de Horticultura*. 48, 662-665.
- Boudraa, S., Hambaba, L., Zidani, S., Boudraa, H. (2010). Composition minérale et vitaminique des fruits de cinq espèces sous exploitées en Algérie: *Celtis australis* L., *Crataegus azarolus* L., *Crataegus monogyna* Jacq., *Elaeagnus angustifolia* L. et *Zizyphus lotus* L. *Fruits*. 65 (2), 75-84.

- Bravo, L. (1998). Polyphenols: Chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutrition Reviews*. 56 (11), 317-333.
- Burkitt, D.P., Walker, A.R.P., Painter, N.S. (1972). Effect of dietary fibre on stools and transit-times, and its role in the causation of disease. *The Lancet*. 300, 1408-1411.
- Cámara, M., Pérez, M.L., López, R., Martí, N., Saura, D., Micol, V. (2011). Nutrición y salud. En: *El libro del zumo*. Urrecho, A. (Ed.). ASOZUMOS, Asociación Española de Fabricantes de Zumo. Pp. 117-140.
- Cámara, M., Sánchez-Mata, M.C., Torija, M.E. (2003). Frutas y verduras, fuentes de salud. *Nutrición y Salud*. Servicio de Promoción de la Salud, Instituto de Salud Pública. Consejería de Sanidad y Consumo.
- Česonienė, L., Jasutienė, I., Šarkinas, A. (2009). Phenolics and anthocyanins in berries of European cranberry and their antimicrobial activity. *Medicina (Kaunas)*. 45 (12), 992-999.
- Chang, Q., Zuo, Z., Harrison, F., Chow, M.S.S. (2002). Hawthorn. *The Journal of Clinical Pharmacology*. 42, 605-612.
- Chessi, E. (1994). *Hierbas que curan*. Ultramar Editores, S.A.
- Cheynier, V. (2012). Phenolic compounds: from plants to foods. *Phytochemistry Reviews*. 11, 153-177.
- Cho, M.J., Howard, L.R., Prior, R.L., Clark, J.R. (2004). Flavonoid glycosides and antioxidant capacity of various blackberry, blueberry and red grape genotypes determined by high-performance liquid chromatography/mass spectrometry. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 84, 1771-1782.
- Clark, L.C., Combs, G.F. Jr, Turnbull, B.W., Slate, E.H., Chalker, D.K., Chow, J., Davis, L.S., Glover, R.A., Graham, G.F., Gross, E.G., Krongrad, A., Lesher, J.L. Jr., Park, H.K., Sanders, B.B. Jr., Smith, C.L., Taylor, J.R. (1996). Effects of selenium supplementation for cancer prevention in patients with carcinoma of the skin. A randomized controlled trial. *Nutritional Prevention of Cancer Study Group. Jama*. 276 (24), 1957-1963.
- Claye, S.S., Idouraine, A., Weber, C.W. (1998). *In-vitro* mineral binding capacity of five fiber sources and their insoluble components for magnesium and calcium. *Food Chemistry*. 61 (3), 333-338.

- Clerici, M.T.P.S., Carvalho-Silva, L.B. (2011). Nutritional bioactive compounds and technological aspects of minor fruits grown in Brazil. *Food Research International*. 44, 1658-1670.
- Clifford, M.N., Scalbert, A. (2000). Ellagitannins-nature, occurrence and dietary burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 80, 1118–1125.
- Codex Alimentarius. <http://www.codexalimentarius.org/>. Último acceso: Octubre, 2013.
- Concon, J.M. (1998). *Toxicology. Principles and concepts*. Marcel Dekker. New York.
- Coque, M., Díaz, M.B., Ciordia, M., García, J.C. (1993). “Estudio varietal del frambueso en Asturias”. *Actas de Horticultura*. 9, 346-350.
- Cubero, J.I., Nadal, S., Moreno, M.T. (2006). *Recursos fitogenéticos*. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid.
- Daniel, E.M., Krupnick, A.S., Heur, Y-H., Blinzler, J.A., Nims, R.W., Stoner, G.D. (1989). Extraction, stability, and quantification of ellagic acid in various fruits and nuts. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2 (4), 338–349.
- Deleuze Isasi, P. (2006). *Código Alimentario Español y disposiciones complementarias*. Tecnos. Madrid.
- Derache, R. (1990). *Toxicología y seguridad de los alimentos*. Omega. Barcelona.
- DeVries, J.W. (2003). On defining dietary fibre. *Proceedings of the Nutrition Society*. 62, 37-43.
- Ding, M., Feng, R., Wang, S.Y., Bowman, L., Lu, Y., Qian, Y., Castranova, V., Jiang, B-H., Shi, X. (2006). Cyanidin-3-glucoside, a natural product derived from blackberry, exhibits chemopreventive and chemotherapeutic activity. *The Journal of Biological Chemistry*. 281 (25), 17359-17368.
- Domínguez, F., Moreno, J.C., Sainz, H. (2001). Panorama de la conservación de las plantas silvestres en España durante el siglo XX: Años 1900-1970. *Ecología*. 15, 453-473.
- DTU Food (Technical University of Denmark), National Food Institute (2009). http://www.foodcomp.dk/v7/fcdb_details.asp?FoodId=0022. Último acceso: Octubre, 2013.

- Eastwood, M.A., Morris, E.R. (1992). Physical properties of dietary fiber that influence physiological function: a model for polymers along the gastrointestinal tract. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 55, 436-442.
- Edwards, J.E., Brown, P.N., Talent, N., Dickinson, T.A., Shipley, P.R. (2012). A review of the chemistry of the genus *Crataegus*. *Phytochemistry*. 79, 5-26.
- Egea, I., Sánchez-Bel, P., Romojaro, F., Pretel, M.T. (2010). Six edible wild fruits as potential antioxidant additives or nutritional supplements. *Plant Foods Human Nutrition*. 65, 121-129.
- Elisia, I., Hu, C., Popovich, D.G., Kitts, D.D. (2007). Antioxidant assessment of an anthocyanin-enriched blackberry extract. *Food Chemistry* 101, 1052–1058.
- Englyst, H.N., Cummings, J.H. (1986). Measurement of dietary fiber as nonstarch polysaccharides. En: *Dietary Fiber Basic and Clinical Aspects*. Vahouny G.V., Kritchevsky, D. (Ed). Plenum Press. New York. USA. Pp. 17-34.
- Erturk, Y., Ercisli, S., Tosun, M. (2009). Physico-chemical characteristics of wild plum fruits (*Prunus spinosa* L.). *International Journal of Plant Production*. 3 (3), 89-92.
- Esteve, M.J., Farré, R., Frigola, A., García-Cantabella, J.M. (1997). Determination of ascorbic and dehydroascorbic acids in blood plasma and serum by liquid chromatography. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*. 688 (2), 345-349.
- Estruch, R., Urpí, M., Chiva, G., Romero, E.S., Covas, M.I., Salas-Salvadó, J., Wärnberg, J., Lamuela-Raventós, R.M. (2010). *Cerveza, Dieta Mediterránea y enfermedad cardiovascular*. Centro de Información Cerveza y Salud (CICS). Madrid.
- European Food Safety Authority (EFSA). <http://www.efsa.europa.eu/> Último acceso: Noviembre, 2013.
- Everitt, B. (1980). *Cluster Analysis*. Halsted Press. Nueva York. USA.
- Fang, F., Li, J.-M., Zhang, P., Tang, K., Wang, W., Pan, Q.-H., Huang, W.-D. (2008). Effects of grape variety, harvest date, fermentation vessel and wine ageing on flavonoid concentration in red wines. *Food Research International*, 41, 53–60.
- Fang, Y-Z., Yang, S., Wu, G. (2002). Free radicals, antioxidants, and nutrition. *Nutrition*. 18 (10), 872– 879.

- FAO. (1996). Informe sobre el estado de los recursos fitogenéticos en el mundo. FAO, Roma.
- Fennema, O.R. (2000). Química de los alimentos. Acribia, S.A. Zaragoza.
- Fernández-Ruiz, V. (1999). Estudio bromatológico de la zarzamora *Rubus fruticosus* L. sometida a congelación. Memoria de Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Flamini, R., Mattivi, F., De Rosso, M., Arapitsas, P., Bavaresco, L. (2013). Advanced knowledge of three important classes of grape phenolics: Anthocyanins, stilbenes and flavonols. *International Journal of Molecular Sciences*. 14, 19651-19669.
- Flamm, G., Glinsmann, W., Kritchevsky, D., Prosky, L., Roberfroid, M. (2001). Inulin and oligofructose as dietary fiber: A review of the evidence. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 41 (5), 353-362.
- Flora iberica: Castroviejo, S. (coord. gen.). 1986-2014. *Flora iberica* 1-8, 10-15, 17-18, 21. Real Jardín Botánico, CSIC, Madrid.
- Font Quer, P. (1995). Plantas Medicinales. El Dióscorides Renovado. 15ª edición. Labor, S.A. Madrid.
- Froehlicher, T., Hennebelle, T., Martin-Nizard, F., Cleenewerck, P., Hilbert, J-L., Trotin, F., Grec, S. (2009). Phenolic profiles and antioxidative effects of hawthorn cell suspensions, fresh fruits, and medicinal dried parts. *Food Chemistry*. 115, 897-903.
- Fundación Dieta Mediterránea. (2013). <http://dietamediterranea.com/>. Último acceso: Diciembre, 2013.
- Ganhão, R., Estévez, M., Kylli, P., Heinonen, M., Morcuende, D. (2010). Characterization of selected wild mediterranean fruits and comparative efficacy as inhibitors of oxidative reactions in emulsified raw pork burger patties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 58 (15), 8854-8861.
- Garad, I.D. (1970). "Introductory food chemistry". Avi Publishing Company, INC. Connecticut. USA.
- González-Barroso, E.M. (2000). Caracterización de frutos de frambuesa (*Rubus idaeus*, L.) y mora (*Rubus fruticosus*, L.) en relación con su aptitud para la congelación.

- Efecto del proceso sobre sus propiedades antioxidantes. Memoria de Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- González-Tejero, M. R. (1990). Investigaciones etnobotánicas en la provincia de Granada. Memoria de Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- Goodwin, T.W. (1971). Biosynthesis. In: Carotenoids, Isler O., Basilea, Suiza.
- Gray, J. (2006). Dietary fibre. Definition, analysis, physiology and health. ILSI Europe Concise Monograph Series. Bruselas, Bélgica.
- Gregory, J.F. (2000). Vitaminas. En: Fennema, O.R. Química de los alimentos. 2ª edición. Acribia, S.A. Zaragoza. Pp. 633-734.
- Gross, J. (1991). Pigments in vegetables. Ed. Van Nostrand Reinhold. New York. USA.
- Guerrero, J., Ciampi, L., Castilla, A., Medel, F., Schalchli, H., Hormazabal, E., Bensch, E., Alberdi, M. (2010). Antioxidant capacity, anthocyanins, and total phenols of wild and cultivated berries in Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research*. 70 (4), 537-544.
- Hadjichambis, A.Ch., Paraskeva-Hadjichambi, D., Della, A., Giusti, M.E., De Pasquale, C., Lenzarini, C., Censorii, E., Gonzales-Tejero, M.R., Sanchez-Rojas, C.P., Ramiro-Gutierrez, J.M., Skoula, M., Johnson, C., Sarpaki, A., Hmamouchi, M., Jorhi, S., El-Demerdash, M., El-Zayat, M., Pieroni, A. (2008). Wild and semi-domesticated food plant consumption in seven circum-Mediterranean areas. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*. 59 (5), 383-414.
- Halliwell, B. (1994). Free radicals, antioxidants, and human disease: curiosity, cause or consequence?. *The Lancet*. 344, 721-724.
- Halliwell, B. (1999). Antioxidant defence mechanisms: from the beginning to the end (of the beginning). *Free Radical Research*. 31 (4), 261-272.
- Halliwell, B. (2001). Vitamin C and genomic stability. *Mutation Research*. 475, 29-35.
- Hanover, L.M., White, J.S. (1993). Manufacturing, composition, and application of fructose. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 58, 724-732.
- Harlan, J.R. (1992). *Crops and men* (Second edition). American Society of Agronomy. The Crop Science Society of America, Madison, Wisconsin. USA.

- Heinrich, M., Müller, W.E., Galli, C. (2006). Local Mediterranean Food Plants and Nutraceuticals. En: Elmadfa, I. (Ed.). Serie: Forum of Nutrition, Vol. 59. Karger. Basilea, Suiza.
- Herrera, C.M. (1987). Vertebrate-dispersed plants of the Iberian Peninsula: A study of fruit characteristics. *Ecological Monographs*. 57 (4), 305-331.
- Hipsley, E.H. (1953). Dietary “fibre” and pregnancy toxemia. *British Medical Journal*. 2, 420-422.
- Huang, D., Ou, B., Prior, R.L. (2005). The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53 (6), 1841-1856.
- INRA, (2006). Phenol-Explorer: Database on polyphenol contents in foods. <http://www.phenol-explorer.eu/contents/food/70>. Último acceso: Noviembre, 2013.
- Isbilir, S.S., Orak, H.H., Yagar, H., Ekinçi, N. (2012). Determination of antioxidant activities of strawberry tree (*Arbutus unedo* L.) flowers and fruits at different ripening stages. *Acta Scientiarum Polonorum, Hortorum Cultus*. 11 (3), 223-237.
- Jabłońska-Ryś, E., Zalewska-korona, M., Kalbarczyk, J. (2009). Antioxidant capacity, ascorbic acid and phenolics content in wild edible fruits. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*. 17 (2), 115-120.
- Jacob Sturm, Johann Georg Sturm-Deutschlands Flora in Abbildungen (1796). Fuente: www.biolib.de. <http://luirig.altervista.org/photossearch/index.php?title=Prunus+spinosa>.
- Juárez, M., Olano, A., Morais, F. (2005). Alimentos Funcionales. Ed. Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología (FECYT). Madrid.
- Kähkönen, M.P., Hopia, A.I., Heinonen, M. (2001). Berry phenolics and their antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 49 (8), 4076-4082.
- Kaume, L., Howard, L.R., Devareddy, L. 2012. The blackberry fruit: A review on its composition and chemistry, metabolism and bioavailability, and health benefits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 60, 5716-5727.
- Kharazmi, A. (2008). Laboratory and preclinical studies on the anti-inflammatory and anti-oxidant properties of rosehip powder - Identification and characterization of the active component GOPO[®]. *Osteoarthritis and Cartilage*. 16 (1), S5-S7.

- Khaw, K.T., Bingham, S., Welch, A., Luben, R., Wareham, N., Oakes, S., Day, N. (2001). Relation between plasma ascorbic acid and mortality in men and women in EPIC-Norfolk prospective study: a prospective population study. *European prospective investigation into cancer and nutrition*. 357, 657-663.
- Kivçak, B., Mert, T., Denizci, A.A. (2001). Antimicrobial activity of *Arbutus unedo* L. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 26, 125-128.
- Kostić, D.A., Velicković, J.M., Mitić, S.S., Mitić, M.N., Randelović, S.S. (2012). Phenolic content, and antioxidant and antimicrobial activities of *Crataegus Oxyacantha* L. (Rosaceae) fruit extract from Southeast Serbia. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. 11 (1), 117-124.
- Krygier, K., Sosulski, F., Hogge, L. (1982). Free, esterified, and insoluble-bound phenolic acids. 1. Extraction and purification procedure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 30 (2), 330-334.
- Kumar, D., Arya, V., Bhat, Z.A., Khan, N.A., Prasad, D.N. (2012). The genus *Crataegus*: chemical and pharmacological perspectives. *Brazilian Journal of Pharmacognosy*. 22 (5), 1187-1200.
- Ladizinsky, G. (1998). *Plant evolution under domestication*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. Dordrecht.
- Lampe, J.W. (1999). Health effects of vegetables and fruits: assesing the mechanisms of action in human experiments studies. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 70, 475S-490S.
- Latimer G.W. (2012). *Official methods of analysis of AOAC international (19th ed.)*. Gaithersburg, EE.UU.
- Leonti, M., Nebel, S., Rivera, D., Heinrich, M. (2006). Wild gathered food plants in the European Mediterranean: A comparative analysis. *Economic Botany*. 60 (2), 130-142.
- Lindsay, R. (2000). Aditivos alimentarios. En: Fennema, O.R. *Química de los alimentos*. 2^a edición. Acribia, S.A. Zaragoza. Pp. 907-974.
- Liu, P.; Yang, B.; Kallio, H. (2010). Characterization of phenolic compounds in Chinese hawthorn (*Crataegus pinnatifida* Bge. Var. *major*) fruit by high performance

- liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. *Food Chemistry*. 121, 1188-1197.
- Lunn, J., Buttriss, J.L. (2007). Carbohydrates and dietary fibre. *British Nutrition Foundation*. 32, 21-64.
- Määttä, K.R., Kamal-Eldin, A., Törrönen, R. (2003). High-performance liquid chromatography (HPLC) analysis of phenolic compounds in berries with diode array and electrospray ionization mass spectrometric (MS) detection: *Ribes* species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51 (23), 6736-6744.
- Määttä-Riihinen, K. R., Kamal-Eldin, A., Mattila, P. H., González-Paramás, A. M., Törrönen A. R. (2004). Distribution and contents of phenolic compounds in eighteen Scandinavian berry species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (14), 4477-4486.
- Määttä-Riihinen, K.R., Kamal-Eldin, A., Törrönen, A. R. (2004). Identification and quantification of phenolic compounds in berries of *Fragaria* and *Rubus* species (Family Rosaceae). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52 (20), 6178-6187.
- Magalhães, L.M., Santos, F., Segundo, M.A., Reis, S., Lima, J.L.F.C. (2010). Rapid microplate high-throughput methodology for assessment of Folin-Ciocalteu reducing capacity. *Talanta*. 83, 441-447.
- Mahan, L.K., Escott-Stump, S. (2009). *Krause Dietoterapia*. 12ª edición. Elsevier España, S.L. Barcelona.
- Manach, C., Donovan, J.L. (2004). Pharmacokinetics and metabolism of dietary flavonoids in humans. *Free Radical Research*. 38 (8), 771-785.
- Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C., Jiménez, L. (2004). Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 79, 727-747.
- Manios, Y., Detopoulou, V., Visioli, F., Galli, C. (2006). Mediterranean diet as a nutrition education and dietary guide: misconceptions and the neglected role of locally consumed foods and wild green plants. En: Heinrich, M., Müller, W.E., Galli, C. (Ed.). *Local Mediterranean Food Plants and Nutraceuticals*. Karger. Basilea, Suiza.

- Marakoğlu, T., Arslan, D., Özcan, M., Haciseferoğullari, H. (2005). Proximate composition and technological properties of fresh blackthorn (*Prunus spinosa* L. subsp *dasyphylla* (Schur.)) fruits. *Journal of Food Engineering*. 68, 137-142.
- Marinova, D., Ribarova, F., Atanassova, M. (2005). Total phenolics and total flavonoids in Bulgarian fruits and vegetables. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 40 (3), 255-260.
- Martínez Rodríguez, M.C., Rincón, F., Periago Caston, M.J., Ros Berruezo, G.F., López, G. (1993). Componentes de la fibra dietética y sus efectos fisiológicos. *Revista Española de Ciencia y Tecnología de los alimentos*. 33 (3), 229-246.
- Martínez, A.; Haza, A.I. y Morales, P. (2001^a) "Frutas y verduras como agentes preventivos en la dieta I. Actividad antioxidante". *Alimentaria*. 38 (319), 27-31.
- Martínez, A.; Haza, A.I. y Morales, P. (2001^b) "Frutas y verduras como agentes preventivos en la dieta II. Actividad antimutagénica y anticancerígena". *Alimentaria*. 38 (319), 33-39.
- Masson Salaue, L. (2012). Semillas de frutos nativos y cultivados en Chile. Su aceite como fuente de compuestos funcionales. Memoria de Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Mataix Verdú, J., García Diz, L., Mañas Almendros, M., Martínez de Vitoria, E., Llopis González, J. (2009). Tabla de composición de alimentos. 5ª edición. Universidad de Granada.
- Mazza, G., Maniati, E. (1993). *Anthocyanins in Fruits, Vegetables, and Grains*. CRC Press. Florida. USA.
- Mertz, C., Cheynier, V., Günata, Z., Brat, P. (2007). Analysis of phenolic compounds in two blackberry species (*Rubus glaucus* and *Rubus adenotrichus*) by high-performance liquid chromatography with diode array detection and electrospray ion trap mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55 (21), 8616-8624.
- Mikulic-Petkovsek, M., Schmitzer, V., Slatnar, A., Stampar, F., Veberic, R. (2012). Composition of sugars, organic acids, and total phenolics in 25 wild or cultivated Berry species. *Journal of Food Science*. 77 (10), C1064-C1070.

- Milivojević, J., Maksimović, V., Nikolić, M., Bogdanović, J., Maletić, R., Milatović, D. (2011). Chemical and antioxidant properties of cultivated and wild *Fragaria* and *Rubus* berries. *Journal of Food Quality*. 34, 1-9.
- Miller, N.J., Ruiz-Larrea, M.B. (2002). Flavonoids and other plant phenols in the diet: Their significance as antioxidants. *Journal of Nutritional & Environmental Medicine*. 12, 39-51
- Molina, M., Pardo-de-Santayana, M., Aceituno, L., Morales, R., Tardío, J. Fruit production of strawberry tree (*Arbutus unedo* L.) in two Spanish forests. *Forestry*. 84 (4), 419-429.
- Morales, P., Ferreira, I.C.F.R., Carvalho, A.M., Fernández-Ruiz, V., Sánchez-Mata, M.C., Cámara, M., Morales, R., Tardío, J. (2013). Wild edible fruits as a potential source of phytochemicals with capacity to inhibit lipid peroxidation. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 115, 176-185.
- Moreiras, O., Carbajal, A., Cabrera, L., Cuadrado, C. (2013). *Tablas de composición de alimentos*. 16ª edición. Pirámide. Madrid.
- Nawar, W.W. (2000). Lípidos. En: Fennema, O.R. *Química de los alimentos*. 2ª edición. Acribia, S.A. Zaragoza. Pp. 269-382.
- Nijveldt, R.J., van Nood, E., van Hoorn, D.E.C, Boelens, P.G., van Norren, K., van Leeuwen, P.A.M. (2001). Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 74, 418–425.
- Nile, S.H., Park, S.W. (2014). Edible berries: bioactive components and their effect on human health. *Nutrition*. 30 (2), 134-144.
- Nuez, F. (2010). La agrobiodiversidad y el proceso sociocultural antes de la “Revolución Verde”. *La agrobiodiversidad. Historia Natural y Económica*. Fundació Miguel Agustí. Barcelona.
- Nyssonen, K., Salonen, J.T., Parviainen, M.T. (2000). Ascorbic acid. En: De Leenheer, A.P., Lambert, W.E., Van Bocxlaer, J.F. (Ed.). *Modern Chromatographic Analysis of Vitamins*. Marcel Dekker. New York, USA. Series: Chromatographic Science Series (Volumen 84).

- Oliveira, I., Baptista, P., Malheiro, R., Casal, S., Bento, A., Pereira, J.A. (2011). Influence of strawberry tree (*Arbutus unedo* L.) fruit ripening stage on chemical composition and antioxidant activity. *Food Research International*. 44, 1401-1407.
- Olives Barba, A.I., Cámara Hurtado, M., Sánchez Mata, M.C., Fernández Ruiz, V., López Sáenz de Tejada, M. (2006). Application of a UV-vis detection-HPLC method for a rapid determination of lycopene and β -carotene in vegetables. *Food Chemistry*. 95, 328-336.
- Olmedilla Alonso, B., Granado Lorenzo, F. (2013). Vitaminas. En: Libro blanco de la nutrición en España. Varela Moreiras, G. (Ed.). Fundación Española de la Nutrición (FEN). Pp. 145-155.
- Olveira Fuster, G., Gonzalo Marín, M. (2007). Actualización en requerimientos nutricionales. *Endocrinología y Nutrición*. 54 (supl. 2), 17-29.
- Osborne, D.R., Voogt, P. (1986). "Análisis de los nutrientes de los alimentos". Acribia, S.A. Zaragoza.
- Özcan, M., Haciseferoğullari, H., MaraKoğlu, T., Arslan, D., (2005). Hawthorn (*Crataegus* spp.) fruit: some physical and chemical properties. *Journal of Food Engineering*. 69, 409-413.
- Özcan, M.M., Haciseferoğullari, H. (2007). The Strawberry (*Arbutus unedo* L.) fruits: Chemical composition, physical properties and mineral contents. *Journal of Food Engineering*. 78, 1022-1028.
- Öztürk, N., Tunçel, M. (2011). Assessment of phenolic acid content and in vitro antiradical characteristics of hawthorn. *Journal of Medicinal Food*. 14 (6), 664-669.
- Pallauf, K., Rivas-Gonzalo, J.C., del Castillo, M.D., Cano, M.P., de Pascual-Teresa, S. (2008). Characterization of the antioxidant composition of strawberry tree (*Arbutus unedo* L.) fruits. *Journal of Food Composition and Analysis*. 21, 273-281.
- Palmer, J., Venkateswaran, V., Fleshner, N.E., Klotz, L.H., Cox, M.E. (2008). The impact of diet and micronutrient supplements on the expression of

- neuroendocrine markers in murine *Lady* transgenic prostate. *The Prostate*. 68 (4), 345-353.
- Pantelidis, G.E., Vasilakakis, M., Manganaris, G.A., Diamantidis, Gr. (2007). Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries and Cornelian cherries. *Food Chemistry*. 102, 777-783.
- Pardo-de-Santayana, M., Tardío, J., Blanco, E., Carvalho, A.M., Lastra, J.J., San Miguel, E., Morales, R. (2007). Traditional knowledge of wild edible plants used in the northwest of the Iberian Península (Spain and Portugal): a comparative study. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*. 3, 27-37.
- Pawłowska, A.M., De Leo, M., Braca, A. (2006). Phenolics of *Arbutus unedo* L. (Ericaceae) fruits: Identification of anthocyanins and gallic acid derivatives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 54 (26), 10234-10238.
- Peñuelas, J., Sardans, J., Ogaya, R., Estiarte, M. (2008). Nutrient stoichiometric relations and biogeochemical niche in coexisting plant species: Effect of simulated climate change. *Polish Journal of Ecology*. 56 (4), 613-622.
- Prior, R.L., Cao, G., Martin, A., Sofic, E., McEwen, J., O'Brien, C., Lischner, N., Ehlenfeldt, M., Kalt, W., Krewer, G., Mainland, C.M. (1998). Antioxidant capacity as influenced by total phenolic and anthocyanin content, maturity, and variety of *Vaccinium* species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 46, (7), 2686-2693.
- Prior, R.L., Wu, X., Schaich, K. (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53 (10), 4290-4302.
- Puupponen-Pimiä, R., Nohynek, L., Alakomi H-L., Oksman-Caldentey K-M. (2005). Bioactive berry compounds-novel tools against human pathogens. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 67, 8-18.
- Quettier-Deleu, C., Voiselle, G., Fruchart, J.-C., Duriez, P., Teissier, E., Bailleul, F., Vasseur, J., Trotin, F. (2003). Hawthorn extracts inhibit LDL oxidation. *Pharmazie*. 58, 577-581.

- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., Rice-Evans, C.. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay, *Free Radical Biology & Medicine*. 26, 1231-1237.
- Real Academia Española. <http://www.rae.es/>. Último acceso: Noviembre, 2013.
- Real Decreto 1669/2009, de 6 de noviembre, por el que se modifica la norma de etiquetado sobre propiedades nutritivas de los productos alimenticios. Boletín Oficial del Estado. 7.11.2009, Núm. 269. Sec. I. Pág. 92956/92959.
- Reglamento (CE) N° 1924/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de diciembre de 2006 relativo a las declaraciones nutricionales y de propiedades saludables en los alimentos. Diario Oficial de la Unión Europea. 30.12.2006. L 404/9-25.
- Reglamento (UE) N° 1169/2011 del Parlamento Europeo y del Consejo de 25 de octubre de 2011 sobre la información alimentaria facilitada al consumidor. Diario Oficial de la Unión Europea. 22.11.2011, L 304/18-63.
- Requejo, A.M., Ortega, R.M. (2000). Nutriguía. Manual de nutrición clínica en atención primaria. Complutense, S.A. Madrid.
- Rice-Evans, C.A., Miller, N.J., Paganga, G. (1997). Antioxidant properties of phenolics compounds. *Trends in Plant Science*. 2 (4), 152-159.
- Roger, P.J.D. (1995). Enciclopedia de Plantas Medicinales. Safeliz. Barcelona.
- Roldán, E., Sánchez-Moreno, C., de Ancos, B., Cano, M.P. (2008). Characterisation of onion (*Allium cepa* L.) by-products as food ingredients with antioxidant and antibrowning properties. *Food Chemistry*. 108 (3), 907-916.
- Ruiz-Rodríguez, B.M., Morales, P., Fernández-Ruiz, V., Sánchez-Mata, M.C., Cámara, M., Díez-Marqués, C., Pardo-de-Santayana, M., Molina, M., Tardío, J. (2011). Valorization of wild strawberry-tree fruits (*Arbutus unedo* L.) through nutritional assessment and natural production data. *Food Research International*. 44, 1244-1253.
- Ruiz-Roso Calvo de Mora, B., Pérez-Olleros Conde, L. (2010). Avance de resultados sobre consumo de fibra en España y beneficios asociados a la ingesta de fibra insoluble. *Revista Española de Nutrición Comunitaria*. 16 (3), 147-153.

- Ruiz-Roso Calvo de Mora, B. (2012). Otros componentes de la dieta. Fibra dietética. En: Manual Práctico de Nutricion y Salud Kellogg's. Pp. 20-29.
- Russell, W.R., Labat, A., Scobbie, L., Duncan, G.J., Duthie, G.G. (2009). Phenolic acid content of fruits commonly consumed and locally produced in Scotland. Food Chemistry. 115, 100-104.
- Saklani, S. Chandra, S., Badoni, P.P., Dogra, S. (2012). Antimicrobial activity, nutritional profile and phytochemical screening of wild edible fruit of *Rubus ellipticus*. International Journal of Medicinal and Aromatic Plants. 2 (2), 269-274.
- Sánchez-Mata, M.C., Cabrera Loera, R.D., Morales, P., Fernández-Ruiz, V., Cámara, M., Díez Marqués C., Pardo-de-Santayana, M., Tardío, J. (2012). Wild vegetables of the Mediterranean area as valuable sources of bioactive compounds. Genetic Resources and Crop Evolution. 59, 431-443.
- Sánchez-Mata, M.C., Cámara-Hurtado, M., Díez-Marqués, C. (2002). Identification and quantification of soluble sugars in green beans by HPLC. European Food Research and Technology. 214 (3), 254-258.
- Sánchez-Moreno González, C. (2002). Methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems: review. Food Science and Technology International. 8 (3), 121-137.
- Sánchez-Moreno, C., Larrauri, J.A., Saura-Calixto, F. (1998). A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. Journal of the Science of Food and Agriculture. 76 (2), 270-276.
- Sandström, B., Cederblad, A., Kivistö, B., Stenquist, B., Andersson, H. (1986). Retention of zinc and calcium from the human colon. The American Journal of Clinical Nutrition. 44, 501-504.
- Saura-Calixto, F., Serrano, J., Goñi, I. (2007). Intake and bioaccessibility of total polyphenols in a whole diet. Food Chemistry. 101, 492-501.
- Savage, G.P., Vanhanen, L., Mason, S.M., Ross, A.B. (2000). Effect of cooking on the soluble and insoluble oxalate content of some New Zealand foods. Journal of Food Composition and Analysis. 13, 201-206.
- Scalbert, A., Williamson, G. (2000). Dietary intake and bioavailability of polyphenols. The Journal of Nutrition. 130, 2073S-2085S.

- Scalbert, A., Morand, C., Manach, C., Rémésy, C. (2002). Absorption and metabolism of polyphenols in the gut and impact on health. *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 56, 276–282.
- Schlueter, A.K., Johnston, C.S. (2011). Vitamin C: Overview and Update. *Journal of Evidence-Based Complementary & Alternative Medicine*. 16 (1), 49-57.
- Schnitzer, R. (1986). *Frutos sabrosos de la tierra*. Elfos. Milanesat.
- Scientific Committee on Food (SCF): Nutrient and Energy Intakes for the European Community. Opinion adopted by the SCF on 11 december 1992. In *Reports of the SCF Series N.º 31 (Ed.):* Luxemburg, European Commission, 1992.
- Sellappan, S., Akoh, C.C., Krewer, G. (2002). Phenolic compounds and antioxidant capacity of Georgia-Grown blueberries and blackberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 50 (8), 2432-2438.
- Serçe, S., Özgen, M., Torun, A.A., Ercişli, S. (2010). Chemical composition, antioxidant activities and total phenolic content of *Arbutus andrachne* L. (Fam. Ericaceae) (the Greek strawberry tree) fruits from Turkey. *Journal of Food Composition and Analysis*. 23, 619-623.
- Sharif Ali, S., Kasoju, N., Luthra, A., Singh, A., Sharanabasava, H., Sahu, A., Bora, U. (2008). Indian medicinal herbs as sources of antioxidants. *Food Research International*. 41, 1-15.
- Singleton, V.L., Rossi, J.A., (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic–phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*. 16 (3), 144-158.
- Soto-Vaca, A., Gutierrez, A., Losso, J.N., Xu, Z., Finley, J.W. (2012). Evolution of phenolic compounds from color and flavor problems to health benefits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 60, 6658-6677.
- Souci, S.W., Fachmann, W., Kraut, H. (2008). *Food composition and nutrition tables*. 7th revised and completed edition. MedPharm. Scientific Publishers. Stuttgart, Germany.
- Spiller, G.A. (1991). *The mediterranean diets in health and disease*. Van Nostrand Reinhold. Nueva York. USA.

- Strain, J.J., Benzie, I.F.F. (1999). Diet and antioxidant defence. En: Sadler, M.J., Strain, J.J., Caballero, B. (Eds.). *Encyclo-pedia of Human Nutrition*. Academic Press. Londres, Inglaterra.
- Tardío, J., Pascual, H., Morales, R. (2002). *Alimentos silvestres de Madrid: Guía de plantas y setas de uso alimentario tradicional en la Comunidad de Madrid*. Ediciones La Librería. Madrid.
- Tardío, J., Pascual, H., Morales, R. (2005). Wild Food Plants Traditionally Used in the Province of Madrid, Central Spain. *Economic Botany*. 59 (2), 122-136.
- Tardío, J., Pardo-de-Santayana, M., Morales, R. (2006). Ethnobotanical review of wild edible plants in Spain. *Botanical Journal of the Linnean Society*. 152, 27-71.
- Torija Isasa, M.E., Torija Isasa, J.M., Valle Vilanova, C., Zapata Revilla, M.A. (1999). El madroño. Virtudes y usos del fruto emblemático de Madrid. En: *Alimentación y Cultura. Actas del Congreso Internacional, 1998*. Museo Nacional de Antropología. España. Vol. II. La Val de Onsera. Huesca. Pp. 944-959.
- Trichopoulou, A., Vasilopoulou, E., Hollman, P., Chamalides, Ch., Foufa, E., Kaloudis, Tr., Kromhout, D., Miskaki, Ph., Petrochilou, I., Poulima, E., Stafilakis, K., Theophilou, D. (2000). Nutritional composition and flavonoid content of edible wild greens and green pies: a potential rich source of antioxidant nutrients in the Mediterranean diet. *Food Chemistry*. 70, 319-323.
- Trowell, H. (1972). Ischemic heart disease and dietary fiber. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 25, 926-932.
- Trowell, H. Southgate, D.A.T., Wolever, T.M.S., Leeds, A.R., Gassull, M.A., Jenkins, D.J.A. (1976). Dietary fibre redefined. *The Lancet*. 307, 967-971.
- Trumbo, P., Schlicker, S., Yates, A.A., Poos, M. (2002). Dietary reference intakes for energy, carbohydrate, fiber, fat, fatty acids, cholesterol, protein and amino acids. *Journal of The American Dietetic Association*. 102 (11), 1621-1630.
- Tucker, K.L. (2001). Eat a variety of healthful foods: Old advice with new support. *Nutrition Reviews*. 59 (5), 156-158.
- Tur Mari, J.A. (2013). Componentes no nutritivos de interés nutricional. En: *Libro blanco de la nutrición en España*. Varela Moreiras, G. (Ed.). Fundación Española de la Nutrición (FEN). Pp. 179-188.

- Tur, J.A. (2004). Los antioxidantes en la Dieta Mediterránea. *Revista Española de Nutrición Comunitaria*. 10 (4), 198-207.
- Turker, G., Kizilkaya, B., Cevik, N., Gonuz, A. (2012). Free radical scavenging activity and phenolic content of edible wild fruits from Kazdagi (Ida Mountains), Turkey. *Journal of Medicinal Plants Research*. 6 (36), 4989-4994.
- Turner, N.J., Łuczaj, Ł.J., Migliorini, P., Pieroni, A., Dreon, A.L., Sacchetti, L.E., Paoletti, M.G. (2011). Edible and tended wild plants, traditional ecological knowledge and agroecology. *Critical Reviews in Plant Sciences*. 30, 198-225.
- USDA (United States Department of Agriculture). (2010).
<http://www.usda.gov/wps/portal/usda/usdahome>. Último acceso: Octubre, 2013.
- Vanzani, P., Rossetto, M., De Marco, V., Sacchetti, L.E., Paoletti, M.G., Rigo, A. (2011). Wild mediterranean plants as traditional food: A valuable source of antioxidants. *Journal of Food Science*. 76 (1), C46-C51.
- Vaquero Rodrigo, M.P., Navarro Martos, M.P. (2013). Minerales. En: Libro blanco de la nutrición en España. Varela Moreiras, G. (Ed.). Fundación Española de la Nutrición (FEN). Pp. 157-163.
- Vasco, C., Riihinen, K., Ruales, J., Kamal-Eldin, A. (2009). Phenolic compounds in *Rosaceae* fruits from Ecuador. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 57 (4), 1204-1212.
- Vazquez Oderiz, M.L., Vazquez Blanco, M.E., Lopez Hernandez, J., Simal Lozano, J., Romero Rodriguez, M.A. (1994). Simultaneous determination of organic acids and vitamin C in green beans by liquid chromatography. *Journal of AOAC International*. 77 (4), 1056-1059.
- Viljanen, K., Halmos, A.L., Sinclair, A., Heinonen, M. (2005). Effect of blackberry and raspberry juice on whey protein emulsion stability. *European Food Research and Technology*. 221, 602-609.
- Williamson, G. (1996). Protective effects of fruits and vegetables in the diet. *Nutrition and Food Science*. 96, 6-10.
- Wills, R., McGlasson, B., Graham, D., Joyce, D. (1999). Introducción a la fisiología y manipulación postcosecha de frutas, hortalizas y plantas ornamentales. Acribia, S.A. Zaragoza.

Ziyyat, A., Mekhfi, H., Bnouham, M., Tahri, A., Legssyer, A., Hoerter, J., Fischmeister, R. (2002). *Arbutus unedo* induces endothelium-dependent relaxation of the isolated rat aorta. *Phytotherapy Research*. 16 (6), 572-575.

VII. ANEXO:
PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A CONGRESOS
DERIVADAS DE ESTA TESIS DOCTORAL

PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTA TESIS DOCTORAL

Artículos científicos en revistas indexadas:

- Ruiz-Rodríguez, B.M.; Morales, P.; Fernández-Ruiz, V.; Sánchez-Mata, M.C.; Cámara, M.; Díez-Marqués, C.; Pardo-de-Santayana, M.; Molina, M.; Tardío, J. (2011). **Valorization of wild strawberry-tree fruits (*Arbutus unedo* L.) through nutritional assessment and natural production data.** *Food Research International*. 44, 1244-1253

- Ruiz-Rodríguez, B.M., De Ancos, B., Sánchez-Moreno, C., Fernández-Ruiz, V., Sánchez-Mata, M.C., Cámara, M., Tardío, J. (2014). **Wild blackthorn (*Prunus spinosa* L.) and hawthorn (*Crataegus monogyna* Jacq.) fruits as valuable sources of antioxidants.** *Fruits*. 69 (1), 61-73.

- Ruiz-Rodríguez, B.M., Sánchez-Moreno, C., De Ancos, B., Sánchez-Mata, M.C., Fernández-Ruiz, V., Cámara, M., Tardío, J. **Wild *Arbutus unedo* L. and *Rubus ulmifolius* Schott fruits are underutilized sources of valuable bioactive compounds with antioxidant capacity.** En proceso de evaluación.

Artículos científicos en revistas no indexadas:

- Ruiz, B.M.; Morales, P.; Fernández, V.; Sánchez, M.C.; Cámara, M.; Molina, M.; Tardío, J. (2010). **Antioxidant components in strawberry-tree fruits (*Arbutus unedo* L.).** *Revista de Fitoterapia*, 10 (S1), 60.

COMUNICACIONES A CONGRESOS DERIVADAS DE ESTA TESIS DOCTORAL

- Sánchez-Mata, M.C., Fernández-Ruiz, V., Cámara-Hurtado, M., Díez-Marqués, C., García Herrera, P., Ruiz-Rodríguez, B.M., Morales, P., Morales, R., Pardo De Santayana, M., Molina-Simón, M., Tardío, J. “Recuperación de recursos genéticos tradicionales: verduras y frutos silvestres comestibles”. **V Congreso de Mejora Genética de Plantas**. Madrid, 7-9 de Julio de 2010. Comunicación de tipo póster.

- Ruiz-Rodríguez, B.M., Morales, P., Fernández-Ruiz, V., Sánchez-Mata, M.C., Cámara, M., Díez-Marqués, C., Molina, M., Tardío, J. “**Wild edible fruits traditionally used in Spain: nutritional aspects and bioactive compounds**”. 28th International Horticultural Congress. Lisboa, 22-27 de Agosto de 2010. Comunicación de tipo póster.

- Ruiz-Rodríguez, B.M., Morales, P., Fernández-Ruiz, V., Sánchez-Mata, M.C., Cámara, M., Molina, M., Tardío, J. “**Antioxidant components in strawberry-tree fruits (*Arbutus unedo* L.)**”. 11th Congress of the International Society for Ethnopharmacology. Albacete, 21-25 de Septiembre de 2010. Comunicación de tipo póster.

- García Herrera, P, Ruiz-Rodríguez, B.M., Cámara, M., Sánchez-Mata, M.C., Fernández-Ruiz, V., Pardo-de-Santayana, M., Tardío, J. “**Contribution To Dietary Fiber Daily Requirements of Different Wild Edible Fruits and Vegetables**”. VII Congreso Internacional nutrición, alimentación y dietética. XV Jornadas Nacionales de nutrición práctica. Madrid, 30, 31 de Marzo, 1 de Abril de 2011. Comunicación de tipo póster. Publicado: Nutrición Clínica y Dietética Hospitalaria. 31(supl. 1)70.

- Ruiz-Rodríguez, B.M., Morales, P., Fernández-Ruiz, V., Sánchez-Mata, M.C., Cámara, M., Molina, M., Tardío, J. “**Efecto de las condiciones ambientales en el contenido de vitamina C en frutos silvestres comestibles (zarzamora, majuelo, endrino y madroño) de uso tradicional en España**”. XIII Congreso Nacional de Ciencias Hortícolas “Convergencia a las Tecnologías Hortofrutícolas”. Roquetas de Mar, Almería, 16-20 de Abril 2012. Comunicación de tipo póster.